И. А. Троян^а, Д. В. Семенок^b, А. В. Садаков^c, И.С. Любутин^a, В. М. Пудалов^{c,d*}

КОМНАТНО-ТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

^а Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт» Москва 119333, Россия

^b Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research (HPSTAR) Beijing 100094, China

^с Центр исследований высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В. Л. Гинзбурга, Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук Москва 119333, Россия

> ^d Научно-исследовательский университет «Высшая школа экономики» Москва 101000, Россия

> > Поступила в редакцию 8 мая 2024 г., после переработки 14 мая 2024 г. Принята к публикации 15 мая 2024 г.

Обнаружение сверхпроводимости при мегабарных (МБ) давлениях в сероводороде H₃S, затем в полигидридах металлов, начиная с бинарных, LaH₁₀ и др., и заканчивая тройными, в том числе (La, Y)H₁₀, произвело революцию в области физики конденсированного состояния. Эти открытия укрепляют надежду на решение столетней проблемы создания материалов, обладающих сверхпроводимостью при комнатной температуре. В экспериментах, выполненных при МБ-давлениях в последние 5 лет, помимо самого синтеза гидридов, их физические свойства исследовались с использованием методов оптической, рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии, а также гальваномагнитных измерений. Мы приводим основные результаты гальваномагнитных измерений, включая измерения в сильных статических (до 21 Тл) и импульсных (до 70 Тл) магнитных полях. Измерения падения сопротивления до исчезающе малых значений при температурах ниже критической T_c , уменьшение критической температуры T_c с ростом магнитного поля, а также диамагнитное экранирование свидетельствуют о сверхпроводящем состоянии полигидридов. Результаты измерений изотопического эффекта, в совокупности с эффектом влияния магнитных примесей на T_c , свидетельствуют об электрон-фононном механизме спаривания электронов. Однако межэлектронные корреляции в полигидридах отнюдь не малы как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях. Возможно, что именно с этим связаны необычные свойства полигидридов, не получившие пока удовлетворительного объяснения, такие как линейная температурная зависимость второго критического поля $H_{c2}(T)$, линейная зависимость сопротивления $\rho(T)$, а также линейное магнитосопротивление, весьма похожее на обнаруженное П. Л Капицей в 1929 г.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 130-летию П. Л. Капицы

DOI: 10.31857/S0044451024070083

Эту статью авторы посвящают памяти П. Л. Капицы, эксперименты которого в 1920-30-е годы стимулировали в России исследования в сильных магнитных полях и при низких температурах. Один из авторов (В. М. П.) благодарен П. Л. Капице за возможность проработать несколько лет в незабываемой творческой атмосфере Института физических проблем.

^{*} E-mail: pudalovvm@lebedev.ru

1. ИСТОРИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ. КРАТКАЯ ХРОНОЛОГИЯ ОТКРЫТИЙ

История сверхпроводимости (СП) началась с ожижения в 1908 г. Камерлингом-Оннесом гелия и последующего (1911 г.) обнаружения им исчезновения сопротивление в ртутной проволоке, погруженной в жидкий гелий.

В последовавшие полсотни лет, вплоть до 1960-х годов прошлого столетия было открыто множество сверхпроводящих металлов и интерметаллических сверхпроводящих соединений. Наиболее широко применяемые интерметаллиды NbTi ($T_c = 9.8 \,\mathrm{K}$) и Nb₃Sn ($T_c = 18 \,\mathrm{K}$) являются представителями сверхпроводников второго рода, открытого Л. В. Шубниковым в 1930-е годы. Наконец, в 1986 г. К. Мюллер и Г. Беднорц открыли сверхпроводимость в керамических соединениях на основе оксида меди. В этом классе соединений рекордно высокая $T_c = 138 \,\mathrm{K}$ принадлежит соединению HgBaCaCuO(F), в то время как для широкого применения на практике используются YBa₂Cu₃O_{7-x} и $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$, которые имеют критическую температуру $\sim 93 \, \mathrm{K}.$

Самый известный и распространенный механизм куперовского спаривания электронов за счет электрон-фононного взаимодействия, очевидно, приводит к зависимости T_c от массы атомов кристаллической решетки. Поскольку наиболее легкий элемент — водород, внимание исследователей давно было сфокусировано именно на нем. Возможность перехода в металл сильно сжатого водорода была впервые предположена в 1935 г. [1], а в 1968 г. Ашкрофт [2], а затем в 1989 г. Барби с соавторами [3] предсказали, что критическая температура перехода металлической фазы водорода в СП-состояние может достигать порядка 200-400 К. Атомарный металлический водород в твердом виде пока не удается получить в статических условиях, так как для этой цели требуются гигантские давления порядка 400-500 ГПа.

В 2004 г. Ашкрофт предложил, что богатые водородом соединения могут иметь высокие критические температуры [4], а требуемые для этого давления должны быть существенно более низкими, чем давления, необходимые для перевода водорода в металлическое сверхпроводящее состояние. В 2006 г. в работе [5] была предсказана высокотемпературная сверхпроводимость в силане SiH₄. Данное предсказание подтвердилось лишь частично: силан действительно демонстрировал сверхпроводящее состояние при давлении 100 ГПа, однако его критическая температура оказалась всего лишь 17 К [6]. Тем не менее, предложение Ашкрофта стимулировало интенсивные экспериментальные поиски сверхпроводящих гидридов, которые увенчались в 2015 г. открытием сверхпроводимости в H₃S группой М. Е. Еремца [7, 8]. Повышение критической температуры ($T_c = 205$ K) более чем на 60 K по сравнению с достигаемой в оксидах меди продемонстрировало потенциальные возможности сверхпроводящих гидридов и дало мощный импульс их дальнейшим исследованиям.

На сегодняшний день открыты уже множество гидридов металлов, которые при высоком давлении становятся сверхпроводящими с критическими температурами вплоть до 250–260 K, в результате сверхпроводимость полигидридов сформировалась как отдельная и интереснейшая область исследований.

2. КЛЮЧЕВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИГИДРИДОВ

2.1. Исчезновение электрического сопротивления

В гидридах лантана, иттрия, тория и др. наблюдается резкое падение электрического сопротивления при понижении температуры ниже критической T_c , при этом значение T_c зависит от давления. При использовании 4-х зондового метода измерение сопротивление при $T < T_c$ дает значение на уровне шума, менее 0.1 мОм [9,10] (рис. 1).

Приложение внешнего магнитного поля уменьшает температуру сверхпроводящего перехода, а также уширяет сам переход. Ввиду крайне высоких значений верхнего критического магнитного поля (которое разрушает сверхпроводимость) уширение становится заметным, начиная лишь с больших полей. Рисунок 2 демонстрирует влияние магнитного поля на сверхпроводящий переход в (La, Y)H₁₀ [9].

2.2. Изотопический эффект

Одним из важнейших результатов, указывающих на электрон-фононный механизм сверхпроводимости в гидридах, является изотопический эффект. Этот эффект проявляется в уменьшении температуры сверхпроводящего перехода при замене водорода на более тяжелые атомы дейтерия в структуре соединения. Такой эффект наблюдался для H₃S [7], LaH₁₀ [11], YH₆ [12], YH₉ [13], CeH₉₋₁₀ [14]



Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления при сверхпроводящем переходе в (La, Y)H₁₀ при давлении 182 ГПа. Вставка показывает в увеличенном масштабе падение напряжение на потенциальных контактах в сверхпроводящем состоянии при измерительном токе 1 мА



Рис. 2. Изменение температурной зависимости сопротивления во внешнем магнитном поле ниже критического значения в (La, Y)H₁₀. Результаты показаны для двух значений давления, 182 и 186 ГПа. Внешнее магнитное поле изменяется (по стрелке, справа налево) от 0 до 16 Тл ступенями по 2 Тл, Цифры с вертикальными стрелками вверху кривых отмечают значения критической температуры при H = 0 для 2-х значение давления. Адаптировано из работы [9]

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 БКШ $(\alpha = -0.5).$

Определенную сложность в анализ вносит тот факт, что ионный радиус и энергия связей дейтерия и водорода отличаются, а пределы стабильности на шкале давлений и области искажения структур гидридов и дейтеридов не совпадают в еще большей степени. По этой причине сравнение значений T_c для гидридов и дейтеридов при одном и том же давлении иногда является 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, а именно, сверхпроводящий переход смещается в зависимости от приложенного магнитного поля; верхнее критическое поле $H_{c2}(0)$, будучи пропорциональным T_c , в дейтеридах, как правило, существенно меньше, чем в гидридах, наконец, существует критический ток, значение которого также зависит от магнитного поля. При снижении давления критическая температура СП-перехода в дейтеридах заметно снижается, а затем соединение разлагается с образованием низших дейтеридов и D₂ [10].

В качестве примера, на рис. 3 показано, что критическая температура снижается при замене водорода на более тяжелый элемент, и это соотношение выполняется в широком диапазоне давлений от 175 до 250 ГПа.

2.3. Влияние магнитных и немагнитных примесей на критическую температуру

2.3.1. Магнитные примеси

Введение примесей в сверхпроводник является важным инструментом изучения симметрии и механизма спаривания. Согласно теореме Андерсона [15, 16], немагнитные примеси не оказывают влияния на изотропный синглетный *s*-волновой параметр порядка в обычных сверхпроводниках БКШтипа [17], тогда как рассеяние на парамагнитных центрах эффективно разрушает спаривание *s*-волнового типа [16, 18].

В работе [19] была синтезирована серия тройных полигидридов состава (La, Nd)H₁₀, содержащих 8–20 ат. % Nd. Ионы Nd³⁺ имеют внешнюю электронную оболочку 4 f^3 и магнитный момент 3.62 μ_B /атом. Поскольку атомы Nd случайно расположены в решетке, их можно рассматривать как парамагнитные примеси. Основная идея данного эксперимента состояла в том, что Nd должен эффек-



Рис. 3. Кривые сверхпроводящего перехода по сопротивлению (левая панель) и зависимости критической температуры от давления (правая панель) для H₂S и D₂S. Адаптировано из работы [7]

тивно подавлять сверхпроводимость в LaH_{10} , тогда как его структура $Fm\bar{3}m$ остается практически неизменной из-за большого сходства физических свойств атомов La и Nd.

Для малой концентрации магнитных примесей, $x \ll 1$, теория Абрикосова – Горькова предсказывает линейную зависимость T_c от концентрации x [16,18]:

$$T_c(0) - T_c(x) = \frac{\pi\hbar}{4k_B\tau}x,\tag{1}$$

где τ — время столкновений при рассеянии на случайном примесном потенциале.

В случае (La, Nd)H₁₀ значение $\tau \approx 5.4 \cdot 10^{-15}$ с [19]. Согласно (1), каждый процент содержания примеси Nd должен понижать T_c в LaH₁₀ на $\Delta T_c \approx 10$ K, или, в относительных единицах, $\Delta T_c (1\%$ Nd)/ T_c (LaH₁₀) = 0.044. Сопоставляя это с экспериментальными данными, показанными на рис. 4, мы видим неплохое согласие предсказаний теории с экспериментальными данными. Установлено, что сверхпроводимость полностью исчезает приблизительно при 20-% содержании примеси Nd (см. [19], Supporting Materials).

Для сопоставления с обычными низкотемпературными БКШ-сверхпроводниками отметим, что в работе [20] также изучалось подавление сверхпроводимости металлического La при введении магнитных примесей Eu и Gd. Было найдено согласие с теорией [18], если учитывать поправки на уменьшенное сечение рассения на примесях Eu по сравнению с примесями Gd (за счет меньшего обменного интеграла перекрытия 4f-5d-состояний).



Рис. 4. Зависимость критической температуры $(La, Nd)H_{10}$ от относительной концентрации примесей Nd. Стрелкой отмечено значение T_c для стехиометрического La H_{10} . Адаптировано из работы [19]

2.3.2. Немагнитные примеси

Что касается немагнитных примесей, известно, что введение небольшой концентрации углерода в La не влияет на критическую температуру сверхпроводимости в C:LaH₁₀, $T_c \approx 245$ K (см. замечание в работе [19]). Многочисленные эксперименты со сборкой камеры высокого давления на воздухе с металлами Y, La Y, La Nd, при неизбежном присутствии пленки окисла на поверхности металлов, качественно подтверждают отсутствие влияния немагнитных примесей кислорода на критическую температуру гидридов. Еще одним примером является недавняя работа по введению серы в полигидриды иттрия [21], в результате которого авторами были обнаружены ступеньки на температурной зависимости электрического сопротивления, соответствующие $T_c = 235$ K и около 210–215 K. Эти значения согласуются с ранее полученными результатами для YH₆ и YH₉, указывая на отсутствие влияния немагнитной серы на критическую температуру гидридов иттрия. Косвенным подтверждением отсутствия влияния немагнитных примесей являются также почти одинаковые значения $T_c = (176 - 203)$ K в соединениях $R\bar{3}m$ -(La, Y)H₂₀ и $Pm\bar{3}m$ -(La, Y)H₁₂ (см. табл. 2 в работе [19]), отличающихся, в данном контексте, концентрацией немагнитных атомов.

Наиболее важным влиянием примесей на полигидриды является изменение области их динамической и термодинамической стабильности. Ярким примером является синтез гидридов лантана–церия (La, Ce)H_{9–10}, которые демонстрируют в настоящий момент наиболее высокую T_c при наиболее низком давлении: $T_c > 200$ K при 100 ГПа [22, 23].

Среди патологических сообшений (о материалах, которые теперь принято называть «неопознанные сверхпроводящие объекты», USO) отметим недавнее объявление о «чудотворном» влиянии допирования углеродом на сверхпроводимость H₃S [24]. Последующие экспериментальные работы не подтвердили данный результат [25,26], анализ самих экспериментальных данных выявил их поддельность [27], и соответствующее сообщение было изъято из журнала.

Отдельно следует обсудить соединение LuH_xN_y . Сообщение о том, что это соединение при легировании немагнитными атомами азота переходит в сверхпроводящее состояния с $T_c = 294$ K при давлении всего 10 кБар [28] также оказалось недостоверным. Оно было опровергнуто последующими работами и соответствующая статья была изъята [29].

Однако интересным является теоретически предсказываемый позитивный результат легирования на величину T_c . Согласно расчетам зонной структуры [30], он достигается при внедрении атомов азота не в случайные, а в правильные позиции кристаллической решетки, замещая 1/4 атомов водорода. В результате такого специального замещения уровень Ферми в LuH_{2.75}N_{0.25} понижается на ≈ 1.8 эВ по сравнению с LuH₃. Одновременно плотность состояний на уровне Ферми возрастает почти вдвое. Остается, однако, неясным, осуществимо ли такое замещение на практике.

2.4. Эффект Мейснера и диамагнитное экранирование

Измерения падения электрического сопротивления (рис. 1, 5) являются необходимыми, но не достаточными для доказательства существования сверхпроводимости. Помимо них необходимо прямое наблюдение эффекта выталкивания магнитного поля из объема образца (эффект Мейснера) во внешнем магнитном поле. Однако измерения эффекта Мейснера с помощью SQUID магнитометра или индуктивным методом при давлениях выше 130 ГПа затруднительны, так сигнал от образца, находящегося в камере с алмазными наковальнями, как правило, на порядки меньше сигнала от материалов, из которых изготовлены камера и гаскета. Тем не менее, эксперименты по наблюдению диамагнитного экранирования в гидридах были выполнены с помощью СКВИД-магнитометрии [8, 31–35], измерений магнитной восприимчивости на переменном токе [32,33] и мессбауэровской спектроскопии [36].

Во всех экспериментах до сих пор удавалось наблюдать лишь отсутствие магнитного поля в объеме образца, предварительно охлажденного в нулевом поле (режим ZFC). Очевидно, это является проявлением эффекта «диамагнитного экранирования». По отмеченной выше причине до сих пор еще не удалось наблюдать истинное выталкивание магнитного поля из образца при охлаждении его в присутствии поля (FC) [37]. Следует отметить, что в то время как сверхпроводящий переход ярко выражен в измерениях ZFC, его признаки едва различимы или почти не обнаруживаются при измерениях с охлаждением в магнитном поле (FC) [31].

Помимо технических проблем, связанных с магнитными измерениями в камерах с алмазными наковальнями, есть еще и особенности в вытеснении слабого магнитного потока в сверхпроводниках второго рода, связанные с сильным пиннингом вихрей [38]. Сильный пиннинг препятствует продвижению вихрей внутрь образца и выходу из него ниже значения $H_{c1}(T)$. Как показано в работах [39,40], в сверхпроводнике второго рода (каковыми, безусловно, являются СП-гидриды) вихри Абрикосова и магнитное поле в центре образца отсутствуют, пока внешнее поле меньше поля полного проникновения H_n . Соответствующий анализ этого эффекта для конкретных измерений с H₃S был проведен в работе [10]. Было показано, что в диапазоне полей $H_{c1} < H < H_p$ распределение вихрей Абрикосова в образце должно быть неоднородным, как у всех сверхпроводников второго рода, и плотность магнитного потока уменьшается от краев образца к центру. Поэтому формулы для однородного поля неприменимы к таким экспериментам, так как используют завышенную оценку H_{c1} . Полученные в результате анализа [10] значения H_{c1} и критического тока j_c для H_3S вполне соответствуют аналогичным параметрам для других сверхпроводников второго рода.

В работе [36] была использована иная методика детектирования диамагнитных свойств сверхпроводящего сероводорода, находящегося при высоких давлениях, а именно, мессбауэровская спектроскопия [41, 42]. Детектором магнитного поля являлась тонкая оловянная фольга, обогащенная мессбауэровским изотопом Sn-119. Магнитные моменты ядер Sn-119 на порядок больше, чем у традиционно используемого мессбауэровского изотопа железа Fe-57, поэтому ядра Sn-119 более чувствительны к магнитному окружению, чем ядра Fe-57. При ядерном гамма-резонансе регистрируются мессбауэровские спектры при переходах между ядерными уровнями основного и возбужденного состояний ядер Sn-119 со спином 1/2 и 3/2, соответственно.

Синхротронные эксперименты были выполнены в режиме ядерного резонансного рассеяния вперед (Nuclear Resonance Forward Scattering — NRS или NFS) для двух направлений магнитного поля — параллельно и перпендикулярно плоскости образца. В этом режиме синхротронное излучение состоит из пикосекундных импульсов, временной интервал между которыми может достигать 800 нс и более. За этот период регистрируется затухание во времени излучения от ядер мессбауровского изотопа после импульсного резонансного возбуждения. При этом форма спектров зависит от магнитного состояния образца. В отсутствие магнитного поля на образце сигнал ядерного рассеяния имеет экспоненциально затухающую форму. В присутствии магнитного поля появляются так называемые квантовые биения, обусловленные интерференцией излучения при переходах между основным и возбужденным состояниями ядер Sn-119, расщепленными магнитным полем. В спектрах резонансного ядерного рассеяния это проявляется в виде осцилляций амплитуды сигнала.

В этих измерениях [36] мессбауэровский датчик показывал величину магнитного поля, которое проникло в образец при данной температуре. Было установлено, что в интервале температур 4.7–90 К сверхпроводник H₃S полностью экранирует мессбауэровский датчик от магнитного поля. Выше этой температуры внешнее магнитное поле частично проникает в образец, однако полное проникновение поля происходит лишь выше 145 К. Полученные данные подтверждают эффект диамагнитного экранирования в H₃S магнитного поля 0.7 Тл до температур 90–100 К. Частичное экранирование магнитного поля сохраняется примерно до 145 К. Это подтверждает, что гидрид серы H₃S, сжатый до 150 ГПа, является сверхпроводником второго рода с очень высокими критическими параметрами.

При анализе результатов исследования диамагнитного экранирования в образцах LaH₁₀ и H₃S с использованием СКВИД-магнетометра нужно учесть, что образцы гидридов, вероятно, пористые и состоят из микроскопических зерен (порядка 0.05-0.5 мкм). В этом случае коэффициент размагничивания N лолжен вычисляться для случайной упаковки сферических частиц и составляет от 0.33 до 0.5 [43,44]. Магнитное поле проникает в образец между отдельными зернами, поэтому не наблюдается изменения намагниченности образца при температурах около T_c при охлаждении в поле (FC). Таким образом, найденные значения поля проникновения $H_p(0) = 96 \,\mathrm{MT}$ л для $\mathrm{H}_3\mathrm{S}$ и 41 мTл для LaH_{10} являются нижней границей $H_{c1}(0)$, а более реалистичная оценка дает $H_{c1}(0) \sim H_{p}(0)/(1-N) = (1.5-2) \cdot H_{p}(0).$

3. НЕОБЫЧНЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ В S И N СОСТОЯНИЯХ

3.1. Верхнее критическое поле

В теории Гинзбурга – Ландау [45] верхнее критическое поле равно

$$H_{c2}(T=0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_0^2},\tag{2}$$

где ϕ_0 — квант магнитного потока и ξ_0 — длина когерентности.

Ввиду крайне высоких значений верхнего критического поля $H_{c2}(T=0)$, влияние магнитного поля на сверхпроводящий переход в гидридах удается проследить, как правило, лишь в области высоких температур, вблизи T_c . Для изучения зависимости $H_{c2}(T)$ в более широком диапазоне нормированных значений T/T_c в работе [46] было исследовано соединение SnH₄ со сравнительно низким значением $T_c \approx 72$ K (см. рис. 5 и 6). Одной из возможных причин столь низкого значения T_c является малая плотность электронных состояний на уровне Ферми [46].

Температурная зависимость H_{c2} , измеренная в постоянном поле сверхпроводящего магнита, показана на рис. 6 *а*. При $T \to 0$ эта зависимость экстраполируется к $H_{c2}(T = 0) \approx 16$ Гл; столь низкое



Рис. 5. Кривая сверхпроводящего перехода по сопротивлению для гидрида олова при давлении 180 ГПа. Вставка падение напряжения между потенциальными контактами к образцу в сверхпроводящем состоянии при измерительном токе 100 мкА. Адаптировано из работы [46]

значение $H_{c2}(0)$ позволило измерить данную зависимость во всем интервале полей, от 0 до $H_{c2}(T=0)$. Уширение перехода по температуре, показанное на рис. 6 b, иллюстрирует сказанное выше о том, что $\Delta T_c/T_c$ в малых полях изменяется слабо, но затем резко возрастает по мере увеличения поля.

Наиболее интересным и необычным результатом является функциональная зависимость $H_{c2}(T)$: она практически линейна во всем диапазоне температур вплоть до T_c . При измерениях в импульсном поле до 68 Тл также была обнаружена линейная зависимость $H_{c2}(T) \propto (T_c - T)$ [19]. Для сверхпроводников, описываемых теорией Бардина – Купера – Шриффера (BCS), общепринятой моделью зависимости $H_{c2}(T)$ является модель Вертхамера – Гельфанда – Хоэнберга (WHH), которая предсказывает уплощение $H_{c2}(T)$ зависимости при низких температурах [47].

Линейная зависимость $H_{c2}(T)$ присуща не только SnH₄, она наблюдается во многих других полигидридах, например, в YH₄, LaH_x и др. Подобная линейная или квазилинейная зависимость $H_{c2}(T)$ наблюдалась также в пниктидах железа [48–50], и в ряде случаев ее удавалось объяснить присутствием нескольких сверхпроводящих щелей в спектре [48–51]. Пример попытки описания измеренной зависимости $H_{c2}(T)$ в рамках двухкомпонентной так называемой альфа-модели сверхпроводящего конденсата показан на рис. 7 (см. [46], Supplementary Information).



Рис. 6. a — Зависимость верхнего критического поля от температуры для SnH₄ при использовании трех различных критериев определения значения H_{c2} ; сплошная линия показывает приближение по формуле WHH [47]. b — Зависимость ширины перехода ΔT_c и относительного уширения перехода $\Delta T_c/T_c$ от магнитного поля. Адаптировано из работы [46]

Действительно, для большинства полигидридов, вследствие большого количества электронов на ячейку, заполненными оказываются много зон и поверхность Ферми (ПФ) является многозонной. Кроме того, для ряда полигидридов (LaH₁₀, YH₁₀, YH₉) теоретически предсказано существование двухкомпонентного СП-конденсата [52–54]. Однако такое объяснение не является универсальным, поскольку сверхпроводимость, например, в CaH₆, согласно теоретическим результатам [55], является однощелевой.

Альтернативным объяснением линейной зависимости $H_{c2}(T)$ может быть мезоскопическая неоднородность образцов, в объеме которых присутствуют области с несколько различным составом и различными значениями T_c и H_{c2} [19, 56, 57]. Действительно, несмотря на то, что резкое падение сопротивления при сверхпроводящем переходе, а также проводимый экспериментаторами рентгеновский анализ свидетельствуют о макроскопической однородности СП-гидридов, существование неоднородностей на мезоскопических масштабах нельзя исключить. Теоретические модели полностью не объясняют линейную зависимость $H_{c2}(T)$. Более того, в работе [56] предсказывается некоторое спрямление стандартной БКШ-зависимости вследствие появления участка с положительной кривизной на зависимости $T_c(H)$. В модели [57] предсказывается увеличение H_{c2} при $T \to 0$. До тех пор, пока сверхпроводящие области в объеме образца связаны джозефсо-



Рис. 7. Пример аппроксимации измеренной зависимости $H_{c2}(T)$ в рамках двукомпонентной так называемой альфамодели СП-конденсата. Параметры модели указаны на рисунке. Адаптировано из [46], Supplemental information

новской туннельной связью, сверхпроводимость будет проявляться в объеме образца.

Линейная зависимость $H_{c2}(T)$ ранее наблюдалась в пленках InO, и для ее объяснения в работе [58] было выдвинуто предложение о том, что СПсостояние является состоянием вихревого стекла, тепловые флутуации в котором приводят к такой зависимости. Для СП- гидридов скейлинговый анализ критического тока в ThH₁₀ [59] выявил зависимость $j_c \propto (1 - T/T_g)^{1.6}$, где T_g интерпретировалась как температура перехода в состояние вихревого стекла. Зависимость с таким показателем степени не противоречит результату теории Гинзбурга–Ландау $j_c \propto \rho_s/\xi_{\rm GL} \propto (1 - T/T_c)^{3/2}$, однако подобная интерпретация и ее применимость к результатам для полигидридов требуют более подробного изучения.

Отметим также, что для типичного гидрида CeH₉₋₁₀ температура Ферми $T_F \approx 6.5 \cdot 10^4$ К. Поэтому отношение $T_c/T_F \sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ не мало, в отличие от простых сверхпроводящих металлов (например, Sn, In и т.д.), у которых это отношение $\sim 10^{-5}$. Для более высокотемпературных гидридов отношение T_c/T_F скорее близко к сверхпроводникам на основе пниктидов железа и купратным сверхпроводникам. Точно так же не мало и отношение $2\Delta(0)/T_c \approx 4$ [60]. По этим причинам СПгидриды следует рассматриваются как сверхпроводники с умеренно сильной связью.

3.2. Линейная температурная зависимость сопротивления

В нормальном состоянии транспортные свойств СП-гидридов также пока не вполне понятны. Во Прогресс, проблемы и перспективы...

многих гидридах в широком диапазоне температур $T > T_c$ в отсутствии магнитного поля наблюдается линейная температурная зависимость сопротивления: эта зависимость видна на рис. 5 в диапазоне T = 120 - 320 K.

Аналогичная температурная зависимость R(T)наблюдалась в LaH₁₀ [19,61], в CeH₉₋₁₀ [62] и в ряде других гидридов. Во всех случаях она является линейной, например, для CeH₉₋₁₀ — в диапазоне ~ 110-300 K [62]. Также во всех этих случаях линейная зависимость сопротивления не может быть аппроксимирована зависимостью Блоха – Грюнайзена [63] для рассеяния электронов на фононах. Действительно, попытка применения такой аппроксимации для SnH₄ приводит к нереалистично низкому значению температуры Дебая, приблизительно 100 K [46], которое противоречит фононным спектрам гидридов с мощными пиками колебаний атомов водорода на высоких частотах.

Таланцев [60] успешно аппроксимировал $\rho(T)$ для (Ln, Nd)H₁₀ зависимостью T^5 и получил правдоподобную оценку значения $\theta_D = 1150$ К. Однако экспериментальные данные $\rho(T)$ для этого соединения слабо отличались от линейной завиисимости, что делает результат аппроксимации малонадежным. Заметим, что во многих других случаях (пример показан на рис. 5) отличие измеренной R(T) от линейной функции еще меньше. Например, для SnH₄ при аппроксимации экспериментальных данных $\rho(T)$ функцией $R = R_0 + AT^n$ с подгоночным параметром n в работе [46] было получено значение n = 0.9, что находится в противоречии с ожидаемым значением n = 5 (см. рис.22 в работе [46], Supplemental Materials).

Более того, если бы зависимость R(T) в нулевом магнитном поле возникала вследствие рассеяния на фононах и описывалась формулой Блоха – Грюнайзена, то приложение магнитного поля не оказывало бы на нее никакого влияния. Действительно, магнитное поле не изменяет ни фононный спектр, ни матричный элемент электрон-фононного рассеяния. Однако экспериментально установлено [64], что приложение поля 20 Тл к (La, Ce)H₁₀ при 148 ГПа меняет ситуацию и «выпрямляет» зависимость R(T)до линейной, исключая тем самым возможность ее аппроксимации $\propto T^5$. Поэтому данный результат (спрямление $R(T, H \neq 0)$) указывает на нефононный механизм линейной зависимости R(T).

Известно не так много физических механизмов, которые приводят к линейной температурной зависимости сопротивления металлов. Для оценки их применимости заметим, что рассматриваемые гидриды в нормальном состоянии имеют энергию Ферми $T_F \approx (3-10) \cdot 10^4 \,\mathrm{K}$, концентрацию носителей $n = (20-60) \cdot 10^{21} \,\mathrm{cm}^{-3}$ и являются хорошими металлами, $E_F \tau/\hbar \gg 1$. Безразмерный параметр электрон-электронного взаимодействия $r_s = E_{ee}/E_F$ в нормальном состоянии для

ный параметр электрон-электронного взаимодействия $r_s = E_{ee}/E_F$ в нормальном состоянии для гидридов не мал, например, для CeH₉ [62] он составляет $r_s \approx 2.5$. Для сильнокоррелированного нормального металла положительная температурная зависимость $d\rho/dT > 0$, в принципе, может возникать за счет рассеяния на примесях с учетом электрон-электронного взаимодействия. Для оцененной выше концентрации ферми-жидкостная константа $F_0^a \approx -0.2$, поэтому ферми-жидкостные эффекты должны быть не малы [65]. Однако только для двумерного случая они приводят к линейной зависимости $\rho(T) \propto T$ [66] и только в баллистическом режиме взаимодействия $k_B T \tau / \hbar \gg 1$, тогда как для трехмерного случая — к зависимости $\propto T^{1/2}$ [65], которая не соответствует наблюдаемой линейной.

Для общности отметим, что линейная зависимость $\rho(T)$ существует в нормальном состоянии не только в гидридах, но и в других ВТСПматериалах — пниктидах железа (FeSe_{1-y}S_y), никелатах La₃Ni₂O₇ [67] и купратах (La_{2-x}Sr_xCuO₄) [68]. Во всех случаях она пока также не нашла удовлетворительного объяснения.

3.3. Линейное магнитосопротивление

Во многих полигидридах в нормальном состоянии в слабых магнитных полях электрическое сопротивление квадратично возрастает с ростом поля (см. рис. 8), что является типичным для многозонного металла (можно даже сказать, что такое магнитосопротивление указывает на многозонную $\Pi \Phi$). Однако при дальнейшем увеличении поля эта зависимость изменяется и сопротивление начинает линейно возрастать и продолжает так расти вплоть до максимальных значений поля, доступных в лаборатории.

Линейная зависимость магнитосопротивления от поля была обнаружена П. Л. Капицей в 1929 г. [69] для поликристаллических образцов. Дрейзин и Дыхне [70] объяснили линейное магнитосопротивление учетом рассеяния на границах кристаллитов в сильных магнитных полях $\omega_c \tau \gg 1$. Кроме этого, закон Капицы в поликристаллах возникает в результате усреднения по углам полярной диаграммы магнитосопротивления для тех металлов, у которых имеются открытые участки ПФ (например, Cu, Ag, Au, In, Pb). В гидридах наличие открытых участков $\Pi \Phi$, действительно, следует из вычислений зонной структуры для ряда соединений, например, LaH₁₀ и YH₆ [71, 72], но экспериментально открытые участки П Φ пока не выявлены.

Кроме гидридов, линейная зависимость R(H) наблюдается в квазидвумерных «плохих металлах» — SrZnSb₂ [73], в полуметаллах — Ni₃In₂S₂ [74], а также в ферромагнитном MnBi [75]. В соединениях с волной зарядовой плотности (CDW) и с неполным нестингом поверхности Ферми также наблюдается линейное магнитосопротивление при температурах ниже температуры установления CDW: в квазиодномерных соединениях (например, NbSe₃ [76]), в квазидвумерных дихалькогенидах переходных металлов (например, 2H-NbSe₂ и 2H-TaSe₂ [77]) и в трителлуридах редкоземельных металлов (например, TbTe₃ и HoTe₃ [78]). Такая зависимость связывается с рассеянием носителей заряда на флуктуациях параметра порядка CDW [78].

Полигидриды, однако, в нормальном состоянии являются хорошими металлами; им не присущи одномерный или двумерный характер спектра, так же как и ферромагнетизм. На температурной зависимости сопротивления полигидридов не наблюдаются признаки перехода в состояние CDW.

Наконец, линейное магнитосопротивление наблюдается в материалах с дираковским спектром, например, в графене, бесщелевых полупроводниках или слоистых полуметаллах с очень малой концентрацией носителей [79, 80], однако такой спектр и столь малая концентрация носителей также не присущи полигидридам.

Недавно было обнаружено, что многие полигидриды, например, La_4H_{23} [81], CeH_{10} [82], ThH_9 и (La, Ce)H₁₀ демонстрируют отрицательное магнитосопротивление выше сверхпроводящего перехода в сильных магнитных полях. Можно предположить, что такое поведение связано с наличием псевдощелевого состояния в гидридах, точно так же, как это наблюдается в купратных сверхпроводниках.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхпроводящие полигидриды с критическими температурами около комнатных значений, как совсем «молодые» материалы, привлекают пристальное внимание исследователей. Наиболее явными и допускающими простую интерпретацию являются результаты измерения транспортных и магнитных свойств. В многочисленных гальваномагнитных измерениях документированы и воспроизводились ре-



Рис. 8. Зависимость сопротивления SnH₄ от магнитного поля при 180 ГПа. R(H) в слабых полях до 16 Тл при T = 75 и 100 К (левая панель). R(H) в нормальном состоянии при $T > T_c = 70$ К (средняя панель). Линейная часть сопротивления, нормированная на значение в нулевом поле, отложенная в полях выше 20 Тл (правая панель). Цифры у кривых указывают наклон $\Delta R(H)/(R_0H)$. Вследствие перегрева вихревыми токами в импульсном поле наинизшая температура образца достигает ≈ 20 К. Адаптировано из работы [46]

зультаты измерения падения сопротивления при температуре ниже критического значения T_c , указывающие на сверхпроводящий переход. При увеличении внешнего магнитного поля значение критической температуры снижается, а сверхпроводящий переход уширяется, что также согласуется с такой интерпретацией.

В магнитных измерениях также неоднократно наблюдалось статическое диамагнитное экранирование при приложении внешнего поля к образцу, охлажденному в нулевом поле (ZFC). Эти эксперименты осуществлялись с помощью измерений магнитного момента и магнитной восприимчивости СКВИД-магнитометром и с помощью эффекта Мессбауэра — при использовании синхротронного излучения гамма-квантов. Ввиду технических сложностей измерений малого сигнала, к сожалению, пока не удалось надежно зарегистрировать выталкивание магнитного поля из объема образца при его охлаждении в магнитном поле (FC), т.е. истинный эффект Мейснера. Такие измерения были бы весьма важными для доказательства истинно сверхпроводящего состояния. Наблюдение изотопического эффекта в сверхпроводящих гидридах является убедительным свидетельством электрон-фононного механизма спаривания электронов. Эксперименты по влиянию рассеяния магнитными примесями на критическую температуру находятся в согласии с теорией Абрикосова-Ларкина и доказывают синглетный характер сверхпроводящего спаривания.

В результате перечисленных экспериментальных результатов, независимо воспроизведенных в нескольких лабораториях, в настоящее время принято считать, что гидриды относятся к обычным сверхпроводникам с синглетным спариванием и с умеренно сильной связью. До недавнего времени считалось, что их поведение в нормальном состоянии может быть описано в рамках модели обычной ферми-жидкости.

Постепенно накапливающиеся экспериментальные данные ставят под сомнение эту точку зрения. Наиболее явными противоречиями со свойствами БКШ-сверхпроводников и нормальных металлов являются представленные в данной статье: (i) линейная зависимость второго критического поля от температуры, (ii) линейная температурная зависимость сопротивления в нормальном состоянии, (iii) линейное положительное магнитосопротивление в сильном магнитном поле $\omega_c \tau \gg 1$ и (iv) отрицательное магнитосопротивление в сильных магнитных полях.

Каждый из перечисленных эффектов, в принципе, встречался ранее для разных классов материалов и находил свое индивидуальное объяснение. Однако в совокупности эти аномальные свойства встречаются лишь у купратных ВТСП [83–85] и не находят пока удовлетворительного микроскопического объяснения. Такое состояние при $T > T_c$ в купратах феноменологически связывается с так называемым «странным металлом», а сверхпроводящее состояние при $T < T_c$ — со сверхпроводником с умеренно сильной связью.

Прогресс в синтезе новых сверхпроводящих гидридов происходит так быстро, что уместно задаться вопросом, существует ли предел повышения критической температуры сверхпроводимости. В начале 21 века В. Л. Гинзбург отвечал на этот вопрос отрицательно, имея в виду отсутствие теоретических ограничений на достижение критической температурой значения 293 К. Накопленные к настоящему времени данные позволяют сделать более четкую оценку. В рамках теории Элиашберга – МакМиллана для грязных сверхпроводников с сильной связью и фононным механизмом спаривания критическая температура зависит от трех параметров — «средней» частоты фононов $\langle \omega_{\log} \rangle$, константы электронфононного взаимодействия λ и кулоновского псевдопотенциала μ^* .

Согласно полуэмпирической формуле Мак-Миллана,

$$k_B T_c \approx \frac{\hbar\omega_{\log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right].$$
 (3)

Эта формула, уточненная Алленом и Дайнсом для режима не слишком сильной связи $\lambda < 1.5$, с двумя поправочными функциями $f_1, f_2(\lambda, \omega_{\log}, \omega_2, \mu)$, имеет следующий вид [86]:

$$k_B T_c \approx f_1 f_2 \frac{\hbar \omega_{\log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right], \quad (4)$$

где ω_{\log} — логарифмически средняя частота и ω_2 — среднеквадратичная частота.

Кулоновский псевдопотенциал μ^* в случае сильной связи уменьшается примерно вдвое вследствие ослабления кулоновского взаимодействия так называемым толмачевским логарифмом [87,88]:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln(E_F/\hbar\omega_D)},\tag{5}$$

где μ — усредненный потенциал кулоновского взаимодействия электронов в металле, ω_D — характерная энергия фононов (например, дебаевская частота). В результате кулоновский псевдопотенциал принимает значения $\mu^* \approx 0.1 - 0.15$, определяемые из численных расчетов.

Константа электрон-фононного взаимодействия

$$\lambda = 2 \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \qquad (6)$$

средняя логарифмическая частота

$$\omega_{\log} = \exp\left[\frac{2}{\lambda} \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega \, d\omega\right] \tag{7}$$

и среднеквадратичная частота

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{1}{\lambda} \int_{0}^{\omega_{\text{max}}} \left[\frac{2\alpha^2 F(\omega)}{\omega}\right] \omega^2 d\omega}$$
(8)

вычисляются через спектральную функцию Элиашберга $\alpha^2 F(\omega)$.

Как видно из формул (4), (7), (8), важнейшим параметром является константа электрон-фононного взаимодействия λ . Гипотетически, в режиме предельно сильной связи $\lambda \gg 1$, экспоненциальная зависимость $T_c(\lambda)$ (4) должна превратиться в корневую $T_c \sim \lambda^{1/2} \tilde{\omega}$ [88], где $\tilde{\omega} = \langle \omega^2 \rangle^{1/2}$. Однако максимальное значение λ может ограничиваться стабильностью системы и трансляционной инвариантностью решетки.

В литературе многократно обсуждались возможные ограничения на максимально допустимую величину λ_{max} , связанные с нарушением адиабатического приближения, теоремы Мигдала и теории Мигдала – Элиашберга в целом [89]. Первоначально, в рамках гамильтониана Фрелиха, было получено ограничение $\lambda < 0.5$ для обеспечения стабильности фононного спектра (положительности фононной частоты). Но это ограничение получено для неадиабатического случая $\hbar\tilde{\omega} \gg E_F$ [89], который не имеет отношения к большинству сверхпроводников. Аналогично этому, биполяронная нестабильность при $\lambda \simeq 1$ [90] соответствует неадиабатическому случаю.

Другое ограничение, $\lambda = 2$, на первый взгляд, возникает из максимизации T_c по формуле МакМиллана (3), поскольку максимум T_c (т. е. $\partial T_c/\partial \lambda = 0$) достигается именно при $\lambda = 2$. Однако это ограничение — тоже кажущееся, поскольку сама формула справедлива только при $\lambda \leq 1.5$ [88]. К настоящему времени для многих полигидридов из численных расчетов были определены существенно больпие значения λ , например, 1.84–2.3 (для H₃S, в зависимости от значения давления) [91, 92], 2.06 (для LaH₁₀) [94], 2.41 (для YH₁₀) [94], 2.76 (для LaH₁₀) [93, 95] и, наконец, 3.87 (также для (La, Y)H₁₀) [96].

В рамках этого же подхода можно было бы заняться и обратной задачей — оптимизацией спектрального состава функции Элиашберга. Дело в том, что в гидридах $\alpha^2 F(\omega)$ имеет два мощных пика: пик на низких частотах, $\omega_1 \sim (5-10) \,\mathrm{T}\Gamma$ ц, связан с акустическими колебаниями металлических атомов и почти не влияет на значение T_c , а высокочастотный пик, $\omega_2 \sim 60 \, \mathrm{T} \Gamma$ ц, связан с модами колебаний водорода [97, 98]. В этом контексте высокое давление способствует повышению частоты колебаний атомов водорода. Протяженная промежуточная спектральная область почти пуста, что негативно отражается на значениях ω_{\log} и T_c . Вычисленные значения средней логарифмической частоты для известных полигидридов составляют 1080 K (H₃S), $1340 \text{ K}(\text{YH}_{10}), 1210 \text{ K}(\text{ThH}_{10}), 1330 \text{ K}(\text{YH}_{6})$ [54]. B качестве примера конструирования эффективной спектральной функции рассмотрим модельную прямоугольную функцию $\alpha^2 F(\omega) = \text{const} = a$ в интервале частот от $\omega_{(1)}$ до $\omega_{(2)}$ и равную 0 вне этого интервала. Тогда $\omega_{\log} = (\omega_{(1)}\omega_{(2)})^{1/2}$ и $\lambda = 2a \ln(\omega_{(2)}/\omega_{(1)}) = 3.6a \leq 3.6.$

Согласно современной теории, значение λ_{max} ограничивается нарушением трансляционной симметрии решетки и образованием щели вблизи уровня Ферми [99,100]. В последней работе была получена наиболее «оптимистическая» численная оценка значения $\lambda_{max} \approx 3.0 - 3.7$, выше которого решетка теряет устойчивость. Как видно, эта оценка выводит рассматриваемую проблему далеко за пределы стандартной БКШ теории слабой связи $\lambda \ll 1$.

Из приведенного выше краткого исторического рассмотрения видно, что в экспериментально открываемых новых сверхпроводниках константа связи λ неоднократно превосходила теоретические пределы, которые оказывались связанными с ограниченной применимостью моделей. Заметим, что уже значения $\lambda \approx 3$ достаточно для получения сверхпроводимости при комнатной температуре.

Относительно максимальной возможной фононной частоты можно также привести оценку, основанную на максимальной скорости звука в кристаллах [101]:

$$\frac{v_s}{c} = \alpha \left(\frac{m_e}{2m_p}\right)^{1/2},\tag{9}$$

где α — постоянная тонкой структуры, m_e, m_p — масса электрона и протона, соответственно. Отсюда получаем $v_s < 36.1 \cdot 10^5$ см/с и оценку на максимальное значение $\omega_{\log} \sim 2500$ К. Используя эти оценки на максимально возможные параметры получаем грубую оценку для $T_c^{max} \sim 600 - 900$ К.

Благодарности. Работа И. Т. частично поддержана грантом РНФ 22-12-00163. Д. С. выражает благодарность за финансовую поддержку исследований Национальному фонду естественных наук Китая (NSFC, грант № 1231101238) и Пекинскому фонду естественных наук (грант № IS23017). Измерения проведены с использованием оборудования ЦКП ФИАН. Исследования выполнены в рамках государственных заданий НИЦ «Курчатовский институт» и ФИАН.

ЛИТЕРАТУРА

 E. Wigner and H. B. Huntington, J. Chem. Phys. 3, 764 (1935).

- 2. N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 21, 1748 (1968).
- 3. T. W. Barbee et al., Nature 340, 369 (1989).
- N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 92, 187002 (2004).
- J. Feng, W. Grochala, T. Jaron, R. Hoffmann, A. Bergara, and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 96, 017006 (2006).
- 6. M. I. Eremets, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J.S. Tse, and Y. Yao, Science **319**, 1506 (2008). https://doi.org/10.1126/science.1153282
- A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, and S. I. Shylin, Nature 525, 73 (2015).
- М. И. Еремец, А. П. Дроздов, УФН 186, 1257 (2016).
- 9. D. V. Semenok, I. A. Troyan, A.G. Ivanova, A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, M. Hanfland, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, K.S. Pervakov, I. S. Lyubutin, K. V. Glazyrin, N. Giordano, D. N. Karimov, A. L. Vasiliev, R. Akashi, V, M. Pudalov, and A. R. Oganov, Materials Today 48, 18 (2021), https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.025.
- 10. И. А. Троян, Д. В. Семенок, А. Г. Иванова, А. Г. Квашнин, Д. Джоу, А. В. Садаков, О. А. Соболевский, В. М. Пудалов, И. С. Любутин, А. Р. Оганов, УФН 192, 799 (2022).
- 11. A. P. Drozdov et al., Nature 569, 528 (2019).
- I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Kvashnin, A. V. Sadakov, O. A. Sobolevskiy, V. M. Pudalov, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. G. Gavriliuk, I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. Bergara, I. Errea, R. Bianco, M. Calandra, F. Mauri, L. Monacelli, R. Akashi, and A. R. Oganov, Adv. Mater. 33, 2006832 (2021).
- P. Kong, V. S. Minkov, M. A. Kuzovnikov, A. P. Drozdov, S. P. Besedin, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, V. B. Prakapenka, S. Chariton, D. A. Knyazev, E. Greenberg, and M. I. Eremets, Nat. Commun. 12, 5075 (2021).
- 14. W. Chen, D. V. Semenok, X. Huang, H. Shu, X. Li, D. Duan, T. Cui, and A. R. Oganov, Phys. Rev. Lett. 127, 117001 (2021).
- P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959).

- 16. А. А. Абрикосов, Основы теории металлов, Наука, Москва (1987).
- 17. J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, ЖЭТФ 39, 178 (1960).
- D. V. Semenok, I. A. Troyan, A. V. Sadakov, D. Zhou, M. Galasso, A. G. Kvashnin, A. G. Ivanova, I. A. Kruglov, A. A. Bykov, K. Y. Terent'ev, A. V. Cherepakhin, O. A. Sobolevskiy, K. S. Pervakov, A. Y. Seregin, T. Helm, T. Förster, A. D. Grockowiak, S. W. Tozer, Y. Nakamoto, K. Shimizu, V. M. Pudalov, I. S. Lyubutin, and A. R.Oganov, Adv. Mater. 34, 2204038 (2022).
- 20. S. R. W. Legvold, B. J. Green, Beaudry, and J. E. Ostenson, Solid State Commun. 18, 725 (1976).
- 21. K. Zhang, W. Chen, Y. Zhang et al., Sci. China Phys. Mech. Astron. 67, 238211 (2024), https://doi.org/10.1007/s11433-023-2285-3.
- 22. J. Bi, Y. Nakamoto, P. Zhang et al., Nat. Commun. 13, 5952 (2022), https://doi.org/10.1038/s41467-022-33743-6.
- 23. W. Chen, X. Huang, D. V. Semenok et al., Nat. Commun. 14, 2660 (2023), https://doi.org/10.1038/s41467-023-38254-6).
- 24. E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat, and R. P. Dias, Nature 586, 373 (2020).
- 25. A. F. Goncharov, E. Bykova, M. Bykov, X. Zhang, Y. Wang, S. Chariton, V. B. Prakapenka, and J. S. Smith, J. Appl. Phys. 131, 025902 (2022).
- 26. А. В. Садаков, О. А. Соболевский, В. М. Пудалов, УФН 192, 1409 (2022).
- 27. D. van der Marel and J. E. Hirsch, Int. J. Mod. Phys. 37, 2375001 (2023).
- 28. N. Dasenbrock-Gammon, E. Snider, R. McBride, H. Pasan, D. Durkee, N. Khalvashi-Sutter, S. Munasinghe, S. E. Dissanayake, K. V. Lawler, A. Salamat, and R. P. Dias, Nature 615, 244 (2023); https://doi.org/10.1038/s41586-023-05742-0.
- 29. Retraction note: https://doi.org/10.1038/s41586-023-06774-2

- 30. N. S. Pavlov, I. R. Shein, K. S. Pervakov, V. M. Pudalov, and I. A. Nekrasov, Письма в ЖЭТФ 118, 707 (2023).
- 31. V. Minkov, S. L. Bud'ko, F. F. Balakirev, V. B. Prakapenka, S. Chariton, R. J. Husband, H. P. Liermann, and M. I. Eremets, Nature Commun. 13, 3194 (2022); https://doi.org/10.1038/s41467-022-30782-x.
- 32. V. Struzhkin, B. Li, C. Ji, X.-J. Chen, V. Prakapenka, E. Greenberg, I. Troyan, A. Gavriliuk, and H.-k. Mao, Matter Radiat. Extremes 5, 028201 (2020).
- 33. X. Huang et al., Natl. Sci. Rev. 6, 713 (2019).
- 34. D. Semenok and A. R. Oganov, Nat. Sci. Rev. 6, 856 (2019).
- 35. V. Struzhkin, Science 351, 1260 (2016).
- 36. I. A. Troyan, A. Gavroliuk, R. Rüffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D, Perekalin, A. P. Drozdov, and M. I. Eremets, Science 351, 1303 (2016).
- 37. J. E. Hirsch and F. Marsiglio, J. Phys. C 587, 1353896 (2021).
- 38. Y. Tomioka, M. Naito, and K. Kitazawa, Phys. C: Supercond. 215, 297 (1993).
- 39. D. M. Gokhfeld et al., J. Appl. Phys. 109, 033904 (2011).
- **40**. Д. М. Гохфельд, Письма в ЖТФ **45**, 3 (2019).
- I. S. Lyubutin, in *Physical Crystallography*, ser. Problems of the Modern Crystallography, Nauka Pub., Moscow (1992), p.326.
- I. S. Lyubutin and T. V. Dmitrieva, JETP Lett. 21, 59 (1975).
- 43. R. Bjork and C. R. H. Bahl, Appl. Phys. Lett. 103, 102403 (2013)
- 44. R. Prozorov et al., Phys. Rev. Appl. 10, 014030 (2018).
- 45. В. Л. Гинзбург, Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 20, 1064 (1950).
- 46. I. A. Troyan, D. V. Semenok, A. G. Ivanova, A. V. Sadakov, Di Zhou, A. G. Kvashnin, I. A. Kruglov, O. A. Sobolevskiy, M. V. Lyubutina, D. S. Perekalin, T. Helm, S. W. Tozer,

M. Bykov, A. F. Goncharov, V. M. Pudalov, and I. S. Lyubutin, Advanced Science **10**, 2303622 (2023).

- 47. N. R. Werthamer, E. Helfand, and P.C. Hohenberg, Phys. Rev. 147, 295 (1966).
- 48. F. Hunte, J. Jaroszynski, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. K. Christen, and D. Mandrus, Nature 453, 903 (2008); https://doi.org/10.1038/nature07058.
- 49. H. Q. Yuan, J. Singleton, F. F. Balakirev, S. A. Baily, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, Nature 457, 565 (2009), https://doi.org/10.1038/nature07676.
- 50. S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart, and K. H. Kim, Phys. Rev. B 84, 104502 (2011).
- 51. G. A. Ummarino and A. Bianconi, Cond. Matter 8, 69 (2023); https://doi.org/10.3390/ condmat8030069.
- 52. C. Wang, S. Yi, and J.-H. Cho, Phys. Rev. B 101, 104506 (2020).
- 53. K. Kuroki, T. Higashida, and R. Arita, Phys. Rev. B 72, 212509 (2005).
- 54. D. Semenok, Computational design of new superconducting materials and their targeted experimental synthesis, Doctoral Program in Materials Science and Engineering Thesis, Skoltech, Moscow (2022).
- 55. H. Jeon, C. Wang, S. Liu, J. M. Bok, Y. Bang, and J.-H. Cho, New J. Phys. 24, 083048 (2022).
- 56. B. Spivak and F. Zhou, Phys. Rev. Lett. 74, 2800 (1995).
- V. M. Galitski and A. I. Larkin, Phys. Rev. Lett. 87, 087001 (2001).
- 58. B. Sacepe, J. Seidemann, F. Gay, K. Davenport, A. Rogachev, M. Ovadia, K. Michaeli, and M.V. Feigel'man, Nature Phys. 15, 48 (2019); https://doi.org/10.1038/s41567-018-0294-6.
- 59. A. V. Sadakov, V. A. Vlasenko, D. V. Semenok, Di Zhou, I. A. Troyan, A. S. Usoltsev, and V. M. Pudalov, ArXiv:2311.01318.

- E. F. Talantsev, Supercond. Sci. and Technol. 35, 095008 (2022); https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac7d78.
- 61. D. Sun, V. S. Minkov, S. Mozaffari, Y. Sun, Y. Ma, S. Chariton, V. B. Prakapenka, M. I. Eremets, L. Balicas, and F. F. Balakirev, Nat. Commun. 12, 6863 (2021).
- 62. D. Semenok, J. Guo, Di Zhou, W. Chen, T. Helm, A. Kvashnin, A. Sadakov, O. Sobolevsky, V. Pudalov, C. Xi, X. Huang, and I. Troyan, ArXiv:2307.11742.
- 63. F. Bloch, Z. Physik 59, 208 (1930).
- 64. D. Semenok et al., to be published.
- 65. C. Castellani, C. DiCastro, H. Fukuyama, P. A. Lee, and M. Ma, Phys. Rev. B 33, 7277 (1986).
- 66. G. Zala, B. N. Narozhny, and I. L. Aleiner, Phys. Rev. B 64, 214204 (2001).
- 67. Yanan Zhang, Dajun Su, Yanen Huang, Zhaoyang Shan, Hualei Sun, Mengwu Huo, Kaixin Ye, Jiawen Zhang, Zihan Yang, Yongkang Xu, Yi Su, Rui Li, Michael Smidman, Meng Wang, Lin Jiao, and Huiqiu Yuan, ArXiv:2307.14819v1
- R. A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle at al., Science 323, 603 (2009).
- 69. Р. Kapitza and E. Rutherford, Proc. R. Soc. London, Ser. A 123, 292 (1929); П.Л. Капица, Сильные магнитные поля, Наука, Москва (1988).
- **70**. Ю. А. Дрейзин, А. М. Дыхне, ЖЭТФ **63**, 242 (1972).
- 71. C. Heil, S. Di Cataldo, G. B. Bachelet, and L. Boeri, Phys. Rev. 99, 220502(R) (2019).
- 72. Liu, C. Wang, S. Yi, K. W. Kim, J. Kim, and J.-H. Cho, Phys. Rev. B 99, 140501 (2019).
- 73. K. Wang and C. Petrovic, Appl. Phys. Lett.
 101, 152102 (2012); https://doi.org/10.1063/ 1.4758298.
- 74. H. Fang, M. Lyu, Hao Su, J. Yuan, Y. Li et al. Preprint https://doi.org/ 10.48550/ arXiv.2301.05918

- 75. Y. He, J. Gayles, M. Yao, T. Helm, T. Reimann, V. N. Strocov, W. Schnelle, M. Nicklas, Y. Sun, G. H. Fecher, and C. Felser, Nat. Commun. 12, 4576 (2021).
- 76. J. Richard, P. Monceau, and M. Renard, Phys. Rev. B 35, 4533 (1987).
- 77. M. Naito1, and S. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 228 (1982).
- 78. A. A. Sinchenko, P. D. Grigoriev, P. Lejay, and P. Monceau, Phys. Rev. B 96, 245129 (2017).
- 79. A. A. Abrikosov, Phys. Rev. B 58, 2788 (1998).
- 80. A. A. Abrikosov, Phys. Rev. B 60, 4231 (1999).
- 81. Jianning Guo, Dmitrii Semenok, Grigoriy Shutov, Di Zhou, Su Chen, Yulong Wang, Kexin Zhang, Xinyue Wu, Sven Luther, Toni Helm, Xiaoli Huang, and Tian Cui, Natl. Sci. Rev. nwae149 (2024); https://doi.org/10.1093/nsr/nwae149.
- 82. D. Semenok, J. Guo, Di Zhou, W. Chen, T. Helm, A. Kvashnin, A. Sadakov, O. Sobolevsky, V. Pudalov, C. Xi, X. Huang, and I. Troyan https://arxiv.org/pdf/2307.11742.
- 83. A. Legros, S. Benhabib, W. Tabis et al., Nat. Phys. 15, 142 (2019).
- 84. A. Ataei, A. Gourgout, G. Grissonnanche et al., Nat. Phys. 18, 1420 (2022).
- 85. R. L. Greene, P. R. Mandal, N. R. Poniatowski et al., Ann. Rev. Cond. Matter Phys. 11, 213 (2020).
- 86. P. Allen and R. Dynes, Phys. Rev. B 12, 905 (1975); https://doi.org/10.1103/ PhysRevB.12.905.
- 87. С. Тябликов, В. Толмачев, ЖЭТФ 34, 1254 (1958).
- 88. V. Z. Kresin, A. G. Ovchinnikov, and S. A. Wolf, *Superconducting State*, Oxford Univ. Press (2021).

- M. V. Sadovskii, J. Supercond. Novel Magnetism, 33, 19 (2020).
- 90. A. S. Alexandrov and A. B. Krebs, Usp. Fiz. Nauk 162, 1 (1992) [Physics Uspekhi 35, 345 (1992)].
- **91**. E. F. Talantsev and K. Stolze, Superconductor Science and Technology **34**, 064001 (2021).
- 92. I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. R. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma, and F. Mauri, Nature 532, 81 (2016).
- 93. I. Errea, F. Belli, L. Monacelli et al., Nature 578, 66 (2020); https://doi.org/10.1038/s41586-020-1955-z.
- 94. F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, and Y. Ma, Phys. Rev. Lett. 119, 107001 (2017)
- 95. E. F. Talantsev, Superconductor Science and Technology 33, 094009 (2020).
- 96. P. Song, Z. Hou, P.Bd. Castro, K. Nakano, K. Hongo, Y. Takano, and R. Maezono, Chem. Mater. 33, 9501 (2021).
- 97. C. J. Pickard, I. Errea, and M. I. Eremets, Annu. Rev. Cond. Matter Phys. 11, 57 (2020).
- 98. W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. 95, 021001 (2023), arXiv:2204.05930v4.
- 99. I. Esterlis, B. Nosarzewski, E. W. Huang, D. Moritz, T. P. Devereux, D. J. Scalapino, and S. A. Kivelson, Phys. Rev. B 97, 140501(R) (2018).
- 100. E. A. Yuzbashyan and B. L. Altshuler, Phys. Rev. B 106, 054518 (2022).
- 101. K. Trachenko, B. Monserrat, C. J. Pickard, and V. V. Brazhkin, Sci. Adv. 6, eabc8662 (2020).