

Высокотемпературные обычные сверхпроводники

М.И. Еремец, А.П. Дроздов

Обычные сверхпроводники хорошо описываются теорией Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) (1957 г.) и связанными с ней теориями. Важным следствием является то, что критическая температура сверхпроводящего перехода T_c не имеет явного предела и сверхпроводимость при комнатной температуре принципиально возможна. Однако этот вывод не был подтверждён экспериментально. С момента открытия сверхпроводимости в 1911 г. и до недавнего времени максимальная критическая температура, которая была достигнута в сверхпроводниках, описываемых теорией БКШ, не превышала 39 К. В 2014 г. была экспериментально обнаружена сверхпроводимость в гидриде серы под давлением с $T_c = 200$ К. Это новое рекордно высокое значение температуры сверхпроводящего перехода, которое превосходит T_c для сверхпроводников предыдущего класса — купратов. Механизм сверхпроводимости в купратах до сих пор полностью не объяснён, и за 25 лет не удалось достичь в них критической температуры выше 164 К. Описываются работы по сверхпроводимости с рекордно высокой T_c в гидриде серы и гидридах других металлов, а также перспективы повышения T_c до комнатной температуры.

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, высокие давления, гидриды

PACS numbers: 74.20.Fg, 74.62.Fj, **74.70.–b**

DOI: 10.3367/UFNr.2016.09.037921

Содержание

1. Введение (1257).
 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение (1259).
 3. Выводы и перспективы (1260).
 4. Заключение (1262).
- Список литературы (1262).

1. Введение

Сверхпроводимость — это состояние вещества, в котором его электрическое сопротивление становится абсолютно нулевым и электрический ток течёт по материалу без потерь при температурах ниже определённой критической величины T_c . Применение известных сверхпроводников сильно ограничено необходимостью охлаждать материал до очень низких температур. Возможна ли сверхпроводимость при комнатных температурах? Как следует из феноменологической теории сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау [1], микроскопической теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) (1957 г.) [2] и других фундаментальных теорий [3–11], при благоприятном сочетании параметров материала сверхпроводимость при комнатной температуре возможна.

Отсутствие верхнего теоретического предела для критической температуры сверхпроводящего перехода непосредственно следует, например, из формулы Аллена–Дайнса [12]: $T_c = 0,182\omega_{\text{in}}\sqrt{\lambda}$, где ω_{in} — средняя частота фононов, λ — константа электрон-фононного взаимодействия. Эта формула применима лишь при $\lambda > 5$, но и более сложное выражение для меньших λ [13] приводит к тому же выводу: T_c может быть выше 300 К, если материал одновременно имеет высокую дебаевскую частоту и большую константу электрон-фононного взаимодействия λ . Критическая температура линейно зависит от усреднённых фононных частот, и, таким образом, с точки зрения поиска высокотемпературной сверхпроводимости перспективными являются материалы с лёгкими элементами, которые обеспечивают высокие частоты в фононном спектре [14]. Это предположение, однако, в течение длительного времени не было подтверждено экспериментально, и, несмотря на упорные поиски, максимальная достигнутая критическая температура не превышала 39 К (рис. 1). Разочарование в успешности поисков, а также неверная интерпретация формул БКШ привели к тому, что сложилось устойчивое мнение: критическая температура вообще не может быть выше ~ 30 К [15]. Это мнение было опровергнуто революционным открытием высокотемпературной сверхпроводимости в купратах [16] в 1986 г. Тогда в течение всего нескольких лет критическая температура была повышена от 30 до 164 К [17, 18]. Но за последующие 25 лет, несмотря на огромные усилия экспериментаторов, увеличить T_c в сверхпроводниках этого класса не удалось. Общепринятого теоретического описания высокотемпературной сверхпроводимости в купратах также не суще-

М.И. Еремец, А.П. Дроздов Max-Planck Institut für Chemie, Hahn-Meitner-Weg 1, 55128 Mainz, Germany
E-mail: eremets@mpch-mainz.mpg.de, a.drozдов@mpic.de

Статья поступила 18 сентября 2016 г.

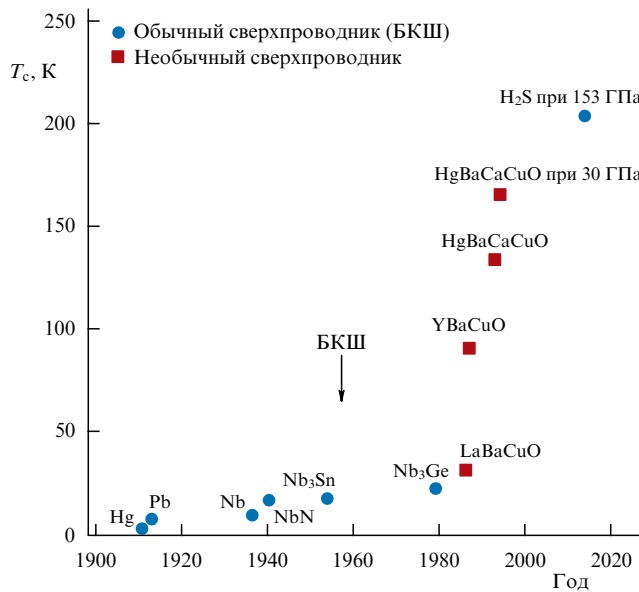


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Временная шкала открытия сверхпроводников. Синими кружками отмечены сверхпроводники, описываемые теорией БКШ. Для сверхпроводников остальных классов устойчивая теория не существует. Стрелка указывает на 1957 г. — год появления теории БКШ. (Из работы [47].)

стует [19], поэтому перспективы увеличения T_c в купратах остаются туманными.

Недавнее открытие сверхпроводимости с $T_c = 203$ К в соединении H_2S [20], которое является обычным сверхпроводником (описываемым теорией БКШ), вернуло интерес к предсказаниям БКШ о возможности сверхпроводимости при комнатной температуре. Поскольку высокие частоты в фонном спектре способствуют достижению высокой критической температуры, очевидно, что гидриды представляют собой перспективные материалы, так как водород является самым лёгким элементом [21].

Естественно вначале рассмотреть чистый водород, который может быть высокотемпературным сверхпроводником [22], поскольку он имеет очень высокие фонные частоты ($T_D \approx 2000$ К) и большую константу электрон-фонного взаимодействия ($\lambda \approx 2$). Дальнейшие многократные вычисления критической температуры подтвердили возможность сверхпроводимости в водороде при температурах 200–400 К [23–25]. Однако экспериментально металлический водород всё ещё остаётся недостижимым из-за необходимости большого давления для его металлизации. Тем не менее достигнут большой прогресс как в теоретических, так и в экспериментальных исследованиях. В одной из недавних экспериментальных работ сообщается о новой, возможно металлической, фазе водорода под давлением свыше 380 ГПа [26].

Ашкрофт [21] предложил рассмотреть вместо металлического водорода материалы с большим содержанием водорода, такие как CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , — они могут металлизироваться при меньших, доступных экспериментально, давлениях. Эти материалы могут являться высокотемпературными сверхпроводниками по той же причине, что и водород: высокая дебаевская температура и сильное электрон-фонное взаимодействие. Наличие тяжёлых атомов в кристаллической решётке может благоприятствовать увеличению T_c , поскольку тяжёлые атомы вносят добавку в низкочастотный фонный

спектр и увеличивают электрон-фонное взаимодействие. Эта оценка [21], хотя она была сделана только качественно, появилась очень вовремя, так как могла быть проверена и точными теоретическими расчётами, и экспериментально. Давления в 200 ГПа, которые необходимы для металлизации большинства гидридов, стали доступными для эксперимента (во многом благодаря "Гонке" за металлическим водородом). В теории был сделан прорыв в предсказании кристаллической структуры из первых принципов [27–30]. Как только кристаллическая решётка материала становится известной, могут быть рассчитаны фонный и электронный спектры, а затем критическая температура может быть оценена с помощью теории Мигдала–Элиашберга [8, 9].

Эксперимент не сразу подтвердил предположение Ашкрофта о высокотемпературной сверхпроводимости в ковалентных гидридах. Так, сверхпроводимость не была обнаружена в гидриде алюминия AlH_3 (при температурах выше 4 К) [31]. С другой стороны, эксперимент подтвердил теоретически найденную кристаллическую структуру при высоком давлении: была обнаружена новая фаза $Rm\bar{3}n$, в полном соответствии с независимым теоретическим предсказанием [32]. Возможно, это первый случай точного предсказания структуры нового соединения. Но, несмотря на обнаружение правильной предсказанной структуры, обычного расчёта фонного спектра и оценки T_c с помощью уравнения Макмиллана [33] оказалось недостаточно. Выяснилось, что должны быть приняты во внимание ангармонические эффекты, и именно они являются причиной подавления сверхпроводимости в AlH_3 [34]. Позднее ангармоничность была оценена и в других гидридах и оказалась, что она может существенно понижать T_c или даже вообще подавлять сверхпроводимость.

Последующая экспериментальная работа по силану SiH_4 [35] снова продемонстрировала согласие с предсказаниями структуры ($I41/a$) [36]. Однако расчёты упустили металлическую сверхпроводящую фазу в области давлений 50–100 ГПа, которая была обнаружена экспериментально. Таким образом, эксперимент показал, что фазовые переходы в гидридах могут быть сложными и сопровождаться аморфизацией [37] и разложением [35].

Экспериментальных работ по гидридам было проведено мало, однако было выполнено множество теоретических расчётов ковалентных гидридов [38, 39]. Были рассчитаны, помимо чистых гидридов, смеси гидридов с водородом и найдены новые соединения, стабильные при высоких давлениях. Некоторые соединения, имеющие очень большое содержание водорода, могут быть рассмотрены как "грязный" водород. Очень высокие значения критической температуры были предсказаны для CaH_6 ($T_c \approx 240$ К) [40], YH_6 ($T_c = 264$ К) [41], GaH_3 ($T_c = 102$ К) [42] и $AlH_3(H_2)$ ($T_c = 146$ К) [43]. К сожалению, большинство из этих предсказаний очень сложно проверить экспериментально. Например, CaH_6 должен синтезироваться из Ca или CaH_2 в атмосфере водорода при высокой температуре и высоком, мегабарном, давлении. Однако химические реакции в твёрдых телах при высоком давлении протекают очень медленно, необходимо нагревать образец в атмосфере водорода, а водород при высоких давлении и температуре легко ломает алмазные наковальни. Кроме того, Ca быстро окисляется на воздухе. Большая трудность состоит в том, что после синтеза материала надо проводить измерения

электрического сопротивления, т.е. электроды должны выдерживать большие температуры. Более простые гидриды, которые не нуждаются в синтезировании, также сложны для эксперимента, поскольку большинство из них токсично, огнеопасно и взрывоопасно.

Результаты расчёта структуры и критической температуры для H_2S никак не выделялись среди результатов расчётов для длинного списка гидридов [38, 39]. Предсказанная критическая температура ~ 80 К была ниже, чем у многих других гидридов, хотя и несколько выше температуры жидкого азота. С другой стороны, H_2S коммерчески доступен и не так опасен в работе, как многие другие гидриды. Экспериментальная работа с H_2S [20], которая подробно описана в разделе 2, показала, что картина поведения этого материала под давлением является гораздо более сложной, чем предсказывалось теорией.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные методики приготовления образца, а также электрических и других измерений при высоком давлении описаны в работе [20]. Газообразный H_2S конденсировался при низкой температуре в замкнутой области вокруг наковален камеры высокого давления. Образец в жидком состоянии зажимался между наковальнями, затем давление увеличивалось при низких температурах, чтобы избежать разложения H_2S , которому, как хорошо известно, подвержен этот материал [44]. H_2S переходил в металлическое состояние при давлении свыше 100 ГПа, и температура сверхпроводящего перехода соответствовала предсказанной теоретически [45]: T_c возрастала с увеличением давления, достигая 60 К при давлении 150 ГПа. Заметим, что это, возможно, первое правильное предсказание критической температуры теорией БКШ. Однако этот важный результат затерялся на фоне последующих экспериментов с H_2S , в которых была обнаружена сверхпроводимость с $T_c = 203$ К в образцах, отогретых ("отожжённых") при комнатной температуре и давлениях свыше 150 ГПа.

Дальнейшие исследования проводились на образцах с высокотемпературной сверхпроводимостью в области 200 К. Сверхпроводимость была подтверждена резким падением сопротивления и измерением абсолютного нуля сопротивления (с точностью, ограниченной лишь погрешностями использовавшегося вольтметра); сдвигом критической температуры к более низким значениям при наличии магнитных полей до 7 Тл и измерением эффекта Мейсснера. Магнитные измерения проводились в сотрудничестве с Университетом Майнца им. Иоганна Гутенберга с помощью сквида и немагнитной алмазной ячейки, специально разработанной для этого эксперимента. Позднее наличие эффекта Мейсснера было подтверждено в эксперименте по резонансному ядерному рассеянию [46, 47]. Измеренный сильный изотопический эффект подтвердил фононный механизм сверхпроводимости (рис. 2). Таким образом сверхпроводимость с $T_c = 203$ К была надёжно установлена.

Высокое значение критической температуры и её зависимость от давления указывают на то, что данная сверхпроводимость относится к фазе, которая не была рассмотрена в теоретической работе [45]. Было сделано предположение [20, 48], что гидриды с большим содержа-

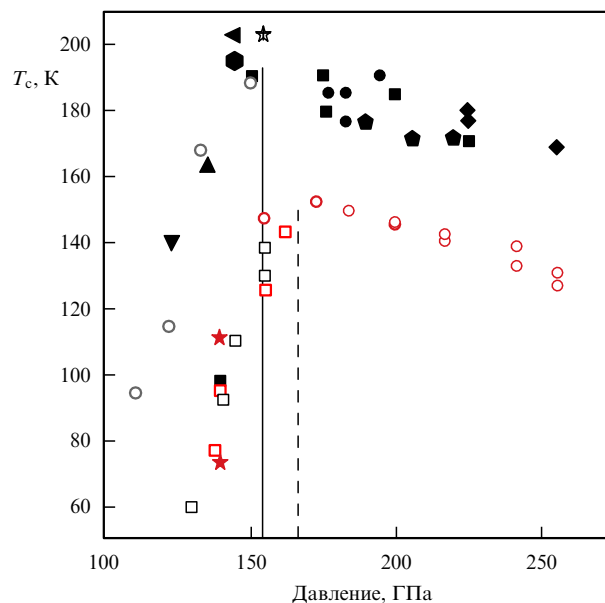


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Зависимость критической температуры сверхпроводящего перехода для H_2S (чёрные символы) и изотопа D_3S (красные символы) от давления. Штриховые прямые обозначают давление перехода из фазы R3m в фазу Im3m.

нием водорода (H_4S или H_6S) могут отвечать за высокую критическую температуру: H_2S может разлагаться на более высокие гидриды и серу [48]. Это предположение основано на гипервалентности серы — её свойстве иметь валентность, большую, чем 2 (например, как у стабильной молекулы SF_6). Возможное разложение H_2S под давлением было хорошо известно из измерения структуры при давлениях, меньших 50 ГПа, и $T < 300$ К [44], при которых была найдена сера при рентгеноструктурном анализе. Однако теоретически [44, 45] была рассмотрена только возможность разложения на серу и водород (которое оказалось энергетически невыгодным), без рассмотрения других путей разложения.

Предположение о том, что за высокотемпературную сверхпроводимость с $T_c = 200$ К отвечает гидрид серы с большим содержанием водорода [48], было косвенно подтверждено независимыми теоретическими расчётами [49], которые появились одновременно с экспериментальной работой [48]. В работе [49] моделировался эксперимент Штробеля и др. [50] по соединению $\text{H}_2\text{S}(\text{H}_2)_4$ (стехиометрия H_3S) при давлениях до 30 ГПа. В расчётах также проводился поиск стабильных структур при более высоких давлениях, вплоть до 250 ГПа. Были найдены новые фазы: R3m и Im3m, которые различаются только положением атомов водорода. Критическая температура 200 К для фазы Im3m, рассчитанная из уравнений Аллена–Дайнса, совпадала с полученной экспериментально [48]. Поэтому естественно было предположить, что в эксперименте H_2S разлагается с образованием H_3S и S [48], а H_3S в фазе Im3m ответствен за высокую критическую температуру. Вскоре такое разложение H_2S было подтверждено многочисленными расчётами [51–54], а также экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа [55].

Трансформация H_2S в H_3S проходит необычно. Вместо трёх значений T_c , которые соответствовали бы фазе P1 в H_2S и фазам R3m и Im3m в H_3S , в эксперименте

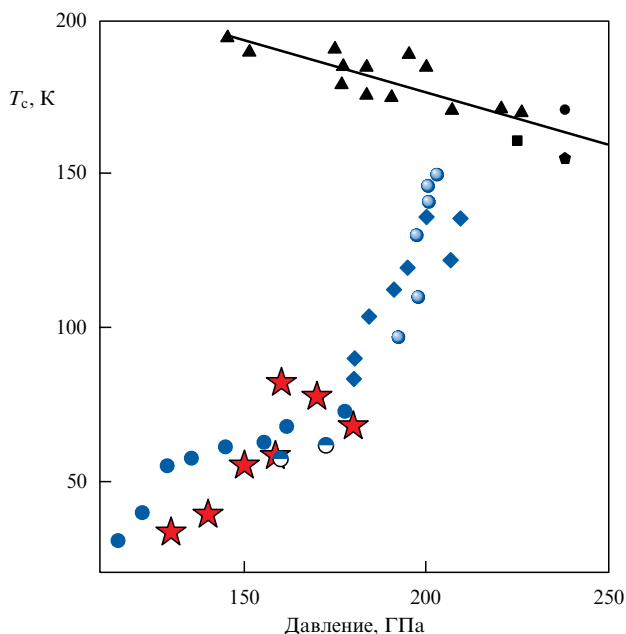


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Зависимость критической температуры от давления. Синими символами показаны измерения H_2S при низких температурах (100–250 К), красными звёздами — теоретические предсказания [45–47]. Чёрные символы соответствуют измерениям в образцах, отожжённых при комнатной температуре.

был получен непрерывный ряд значений критической температуры: от 80 до 200 К (рис. 3). Объяснением этого может служить плавный переход H_2S в H_3S через бесконечное количество промежуточных структур Магнели [56], причём каждая из последующих имеет собственную критическую температуру. Такой постепенный, почти безбарьерный, переход объясняет то, что твердотельная реакция $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S} + \text{S}$ при высоких давлениях может проходить как при сравнительно низких, так и при комнатных температурах.

Структуры $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ и $\text{R}\bar{3}\text{m}$ были тщательно теоретически изучены многими группами [51, 57–78] (было учтено также влияние ангармонизма [79] и других поправок [63]). Все группы сошлись во мнении, что за сверхпроводимость с $T_c \sim 200$ К в H_3S отвечает структура $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ и механизм сверхпроводимости имеет фононный характер, т.е. объясняется теорией БКШ.

Интересно, что высокотемпературная сверхпроводимость в H_3S может рассматриваться как сверхпроводимость атомарного металлического водорода [49, 60, 64]. Фононные спектры подрешёток водорода и серы хорошо разделены, вклад в сверхпроводимость от колебаний атомов водорода является определяющим и составляет 92%. Атомы серы в основном играют роль решётки, стабилизирующей кристалл [52, 64]. Последние расчёты для чистого атомарного водорода предсказывают критическую температуру около 300 К, учёт ангармонизма уменьшает T_c на 6% [80].

3. Выводы и перспективы

Итак, можно сказать, что в результате теоретических и экспериментальных работ высокотемпературная сверхпроводимость с $T_c = 203$ К в гидриде серы надёжно установлена и подтверждена электрическими и структурными измерениями в других лабораториях [55, 81].

Важно также отметить, что вскоре был экспериментально обнаружен другой высокотемпературный сверхпроводник — гидрид H_3P [82]. Сверхпроводящая фаза в этом гидриде, очевидно, метастабильна, так как критическая температура после отогрева образца до комнатной температуры убывает. Экспериментальные результаты согласуются с результатами независимых теоретических исследований, в которых не было найдено стабильной структуры PH_3 [83], но были обнаружены метастабильные фазы с критической температурой, согласующейся с экспериментальной [84].

Дальнейшее изучение высокотемпературной сверхпроводимости в H_3S предполагает определение сверхпроводящей щели с помощью туннельной спектроскопии, инфракрасных измерений и измерений электронного спектра с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии). Туннельная спектроскопия БКШ-сверхпроводников является одним из самых эффективных методов определения электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми. Этот метод позволяет получить непосредственную информацию о механизме, отвечающем за сверхпроводимость, и ясную картину электрон-фононного взаимодействия [85]. Принцип измерений в туннельной спектроскопии сравнительно прост [13]. Он был успешно применён для измерений в больших ячейках гидростатического давления при величине давления до 3 ГПа [86, 87]. Необходимо развивать этот метод измерений для ячейки с алмазными наковальнями. Он очень похож на используемую технику измерений электрического сопротивления [20], но в то же время имеет существенное отличие: необходимо введение изолирующего слоя между электродом и образцом. Подготовка такого слоя и его поведение под давлением являются критическими условиями успеха эксперимента. Изолирующий слой (как правило, из оксида) должен быть однородным и иметь оптимальную толщину для обеспечения туннельного тока. Обычно это слой Al_2O_3 , который получают окислением алюминиевых электродов. Подобные электроды вряд ли пригодны для алмазных наковален, более перспективно, по-видимому, использование оксидной плёнки на электродах из тантала или ниобия [86].

Ещё одним методом измерения электрон-фононной спектральной плотности является инфракрасная спектроскопия. Из частотной зависимости оптического поглощения и отражения может быть получена информация о параметре $\alpha^2 F(\Omega)$ — основном в теории БКШ [85]. Здесь $F(\Omega)$ — плотность колебательных мод с частотой Ω на поверхности Ферми, α — константа электрон-фононного взаимодействия.

Комбинационное рассеяние света является эффективным способом определения энергетической щели в БКШ-сверхпроводниках [88]. Энергетическая щель s-сверхпроводника проявляется в спектре комбинационного рассеяния даже в "чистом" пределе (реализуемом в H_3S), тогда как посредством инфракрасной спектроскопии эта щель не определяется. Экспериментальное измерение рамановского спектра в металлах представляет собой сложную задачу. Во-первых, комбинационное рассеяние света является слабым процессом второго порядка и оно значительно слабее дипольного поглощения, отвечающего за оптическую проводимость. Во-вторых, полезный объём вещества, взаимодействующего с излучением, очень мал, так как электромагнитное излучение прони-

кает в глубь металлов всего на несколько тысяч ангстрем. Тем не менее спектр комбинационного рассеяния может быть измерен, например, в V_3Si [89] и даже в алмазной ячейке в металлах и в купратах с высокотемпературной сверхпроводимостью [90].

Измерения в сильных магнитных полях, до 100 Тл, могут дать много информации о ключевых свойствах сверхпроводника [20]: энергетической щели, длине когерентности ξ_{GL} , глубине проникновения магнитного поля λ_L , величине критической плотности тока, которая может быть оценена из температурной зависимости критических полей H_{c1} и H_{c2} . На данный момент критическое поле H_{c2} оценено в 70 Тл с помощью измерений электрического сопротивления в магнитных полях до 7 Тл [20].

Возможно ли найти сверхпроводник с критической температурой, большей, чем в H_3S , вплоть до комнатной температуры? Нет причин полагать, что H_3S имеет максимальную возможную T_c . Предсказано несколько гидридов с T_c более чем 200 К. Тенденции в проявлении сверхпроводимости в бинарных гидридах обсуждены в работе [59]. В частности, большой интерес представляет гидрид кальция CaH_6 , для которого предсказана $T_c \sim 230$ К при давлении 150 ГПа [40]. Этот результат пока не подтверждён экспериментально, хотя работы по синтезу CaH_6 ведутся в нескольких лабораториях. Недавно в аналогичном гидриде иттрия YH_6 была предсказана даже большая критическая температура сверхпроводимости, 260 К, при давлении 120 ГПа [41]. Гидриды кальция и иттрия имеют интересную структуру, отличную от структуры H_3S . В гидриде серы атомы водорода сильно ковалентно связаны с атомами серы, тогда как в гидридах кальция или иттрия атомы водорода не взаимодействуют с соответствующими ионами. Слабое ковалентное взаимодействие существует между атомами водорода, которые формируют квадратную решётку H_4 в гидриде кальция CaH_6 или шестиугольную решётку H_6 в YH_6 . Константа электрон-фононного взаимодействия в обоих соединениях достаточно велика: $\lambda = 2,69$ для CaH_6 и 2,93 для YH_6 . Вклад водорода в сверхпроводимость составляет около 80 %.

Допирование носителями заряда — одна из популярных стратегий увеличения критической температуры. В случае H_3S положение уровня Ферми может быть сдвинуто к максимуму сингулярности Ван Хофа в плотности состояний [57, 63, 66]. Расчёты [91] показали, что частичная замена атомов серы атомами фосфора увеличивает плотность состояний, константу взаимодействия и, как следствие, критическая температура возрастает до 280 К. Замена атомов серы атомами кремния или кислорода [66] может увеличить критическую температуру до 274 К. Необходимо отметить, что в эксперименте с H_3S образец мог быть загрязнён примесями серы и чистый H_3S , вероятно, может иметь большую критическую температуру.

Какие уроки можно извлечь из изучения H_3S ? В отличие от известных высокотемпературных сверхпроводников со слоистой структурой, H_3S имеет высокосимметричную трёхмерную структуру с сильными ковалентными связями между атомами серы и водорода. Сверхпроводимость в H_3S хорошо описывается теорией БКШ в формулировке Мигдала–Элиашберга. Очевидно, что высокочастотные фононы водорода играют большую роль в сверхпроводимости. Однако характерная частота фононов $\omega_{in} \approx 1000$ cm^{-1} и константа взаимодействия

$\lambda = 1,67$ [70] не слишком велики. Случай H_3S демонстрирует, что высокотемпературная сверхпроводимость может быть достигнута в материалах с умеренным содержанием водорода и приемлемыми значениями частоты фононов и константы взаимодействия. Высокая температура сверхпроводимости определяется деталями фононного и электронного спектров. С этой точки зрения полезно сравнить H_3P и H_3S , чтобы понять, почему критические температуры в этих очень похожих соединениях так различаются. Ох и др. [58] обнаружили, что электронные структуры в этих соединениях аналогичны, максимальные частоты также почти одинаковы (250 мэВ, или 2000 cm^{-1}). Единственное различие состоит в распределении фононов по спектру, что приводит к очень разным значениям ω_{in} . Фононный спектр H_3S является практически идеально оптимизированным [65], и, как следствие, $\omega_{in} = 136$ мэВ для H_3S и ω_{in} равняется только 53 мэВ для H_3P [58].

До сих пор поиски материалов с высокой критической температурой проводились исходя из общих соображений или с помощью установленных эмпирических правил [92], но такой подход оказался не очень результативным. Пример с H_3S показывает, что этот подход должен смениться точным численным расчётом критической температуры. В настоящее время для сверхпроводников, описываемых теорией БКШ, расчёт критической температуры и других параметров может быть проведён с достаточно высокой точностью. Электронный и фононный спектры могут быть рассчитаны, если известна структура соединения. Методы поиска структур были существенно развиты за последнее время, и они становятся всё более надёжными. Расчёт критической температуры может быть включён в алгоритм поиска [38, 93], что позволит значительно ускорить открытие новых сверхпроводников. Более того, поиск соединений с высокой критической температурой может выявить метастабильные состояния, которые могут быть реализованы в эксперименте [82, 84].

До настоящего времени теоретически изучались только бинарные соединения. Несомненно, с развитием методов поиска стабильных структур станет возможным рассмотрение тройных соединений. Кроме того, могут быть рассчитаны новые, пока несуществующие, соединения [94], которые впоследствии могут быть синтезированы в эксперименте.

Мы рассмотрели ковалентные гидриды, металлизация которых может быть достигнута посредством увеличения давления. Естественно, наиболее интересным представляется найти высокотемпературный сверхпроводник при атмосферном давлении. Существует много материалов с высокой частотой фононов и сильным электрон-фононным взаимодействием [95]. Не только водород может быть рассмотрен как носитель высоких фононных частот, но и, например, углеродные материалы [96], такие как алмаз (дебаевская частота $\omega_D = 1860$ К), графит, фуллерены [95]. Хотя эти материалы являются диэлектриками или полупроводниками, они могут быть металлизированы с помощью легирования. Хорошим примером является фуллерен C_{60} , допированный атомами щелочных металлов. В таких соединениях удалось достичь сверхпроводимости с $T_c = 33$ К при нормальных условиях и с $T_c = 38$ К под давлением [97]. В настоящее время последняя величина является максимальной критической температурой сверхпроводящего перехода для

органических соединений. Критическая температура 18 К получена в пицене (углеводородном соединении), допированном калием [98].

Ещё одним интересным материалом является графен (гидрогенизированный графен) [99]. Для него предсказана температура сверхпроводящего перехода 90 К [100]. Для многослойной системы T_c может увеличиться до 160 К [101]. Предсказано также, что графен, допированный литием, имеет критическую температуру 18 К [102].

Стоит также упомянуть клатраты¹ как соединения, возможно, обладающие высокой критической температурой [103]. Предсказано, что FC_{34} будет иметь критическую температуру 77 К [104], а NaC_6 с решёткой типа "содалит" — критическую температуру до 100 К [105].

Другой областью возможной высокотемпературной сверхпроводимости являются нанокластеры [13, 106]. Мы не обсуждаем здесь множества идей, основанных на других, не фононных, механизмах сверхпроводимости, таких как экситонный, электронный и др. [11], в которых предсказываются гораздо более высокие критические температуры.

Особый интерес представляет аммиак. Чистый аммиак, конечно, не может рассматриваться как сверхпроводник, поскольку даже при высоких давлениях он не становится металлом, а переходит в ионное состояние и остаётся диэлектриком при давлениях в несколько терапаскалей [107]. Переход в ионное состояние подтверждён экспериментально [108]. Однако аммиак, как и фуллерены, может быть допирован щелочными и другими металлами, и тогда он приобретает металлическую проводимость [109]. Подобные соединения давно привлекают к себе внимание как возможные сверхпроводники [110]. После открытия сверхпроводимости в H_3S они снова могут быть рассмотрены как кандидаты в высокотемпературные сверхпроводники. Безусловно, высокое содержание водорода не гарантирует высокой критической температуры сверхпроводящего перехода и вообще сверхпроводимости, тем не менее эти соединения очень интересны, и они заслуживают тщательного изучения. Аммиак является уникальным растворителем, который растворяет все щелочные металлы, щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) и лантаниды (Eu и Yb). Атомы Li, Ca, Sr, Ba, Eu, Y образуют соединения типа $Li(NH_3)_4$ и $Ca(NH_3)_6$. Другие элементы, такие как Na, Cs, образуют не соединения, а растворы. Растворённые металлы могут быть рассмотрены как металлы с расширенной решёткой, в которой атомы металла разделены разбавителем (аммиаком).

Лучше всего изучен раствор лития в аммиаке $Li(NH_3)_4$ [111]. Это соединение является самым лёгким твёрдым металлом (плотность $\rho = 0,57 \text{ г см}^{-3}$) золотисто-бронзового цвета с самой низкой среди металлов температурой плавления: 88,8 К. Электрическая проводимость этого соединения составляет $15000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при электронной плотности в зоне проводимости всего $4 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [110], и оно находится на металлической границе моттовского перехода металл–диэлектрик. Давление может улучшить металлические свойства соединения и способствовать появлению сверхпроводимости. Расчёты [111] показали сложное поведение $Li(NH_3)_4$ под давлением, и, вероятнее всего, этот рас-

твор всё-таки будет плохим металлом. Тем не менее не совсем ясно, правильная ли структура была выбрана для расчётов, и только эксперимент может дать ответ на вопрос о том, будет ли это хороший металл или сверхпроводник.

Насыщенный раствор натрия в NH_3 чрезвычайно интересен [110], так как Огг [112] наблюдал в нём аномально высокую проводимость. Однако воспроизводимость возможной сверхпроводимости с критической температурой 230 К оказалась очень плохой (7 раз из 200 экспериментов) [110]. Последующие работы не подтвердили сверхпроводимости, но и не прояснили картину поведения этого соединения, поэтому иногда эксперименты с $Na:NH_3$ повторяются. Наиболее тщательные эксперименты, вероятно, проведены Дмитренко и Щёткиным [113], которые исследовали температурную (20–240 К) и временную зависимости сопротивления растворов металл–аммиак с разной концентрацией (1–12 %) Na. По заключению авторов работы [113], данные соединения могут быть сверхпроводниками. Другое объяснение высокой проводимости (не сверхпроводимости) дано в работе [114]. Наблюдал ли Огг сверхпроводимость в растворе $Na:NH_3$ [112]? По мнению Эдвардса [110], окончательный ответ на этот вопрос ещё не получен.

4. Заключение

Вероятно, открытие высокотемпературной сверхпроводимости в H_3S [20] возродит интерес к сверхпроводникам, описываемым теорией БКШ, и будут найдены новые материалы. Одним из последних примеров является сообщение о возможной сверхпроводимости при атмосферном давлении в гидриде палладия с критической температурой 54 К и дейтериде палладия с критической температурой 60 К [115]. Если последний результат подтвердится, то это станет рекордно высокой температурой сверхпроводящего перехода для БКШ-сверхпроводников при нормальном давлении.

Благодарности. Мы признательны С. Беседину, Г. Вангу, П. Конгу, В. Минкову, И. Трояну, Т. Тимуску, В. Ксенофонтову и С. Шилину за сотрудничество и обсуждения. Мы благодарны У. Пёшлу и Обществу Макса Планка за большую поддержку. Работа поддержана Европейским исследовательским советом (European Research Council) (2010-Advanced Grant 267777).

Список литературы

1. Гинзбург В Л, Ландау Л Д *ЖЭТФ* **20** 1064 (1950); Пер. на англ. яз.: Ginzburg V L, Landau L D, in Landau L D *Collected Papers* (Oxford: Pergamon Press, 1965) p. 546
2. Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
3. Горьков Л П *ЖЭТФ* **37** 1407 (1959); Gor'kov L P *Sov. Phys. JETP* **10** 998 (1960)
4. Абрикосов А А *ЖЭТФ* **32** 1442 (1957); Abrikosov A A *Sov. Phys. JETP* **5** 1174 (1957)
5. Gor'kov L P *Int. J. Mod. Phys. B* **24** 3835 (2010)
6. Горьков Л П *ЖЭТФ* **36** 1918 (1959); Gor'kov L P *Sov. Phys. JETP* **36** 1364 (1959)
7. Абрикосов А А, Горьков Л П *ЖЭТФ* **35** 1558 (1959); Abrikosov A A, Gor'kov L P *Sov. Phys. JETP* **8** 1090 (1959)
8. Мигдал А Б *ЖЭТФ* **35** 1438 (1958); Migdal A B *Sov. Phys. JETP* **7** 996 (1958)
9. Элиашберг Г М *ЖЭТФ* **38** 966 (1960); Eliashberg G M *Sov. Phys. JETP* **11** 696 (1960)
10. Боголюбов Н Н *ЖЭТФ* **34** 73 (1958); Bogoliubov N N *Sov. Phys. JETP* **7** 51 (1958)

¹ Соединения, образованные включением молекул-"гостей" в полости между молекулами-"хозяевами".

11. Гинзбург В Л *УФН* **101** 185 (1970); Ginzburg V L *Sov. Phys. Usp.* **13** 335 (1970)
12. Allen P B, Dynes R C *Phys. Rev. B* **12** 905 (1975)
13. Kresin V Z, Morawitz H, Wolf S A *Superconducting State: Mechanisms and Properties* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2013)
14. Гинзбург В Л *УФН* **167** 429 (1997); Ginzburg V L *Phys. Usp.* **40** 407 (1997)
15. Mazin I I *Nature* **525** 40 (2015)
16. Bednorz J G, Müller K A Z. *Phys. B* **64** 189 (1986)
17. Wu M K et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 908 (1987)
18. Gao L et al. *Phys. Rev. B* **50** 4260(R) (1994)
19. Rybicki D et al. *Nature Commun.* **7** 11413 (2016)
20. Drozdov A P et al. *Nature* **525** 73 (2015)
21. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002 (2004)
22. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748 (1968)
23. Barbee T W (III), Carcia A, Cohen M L *Nature* **340** 369 (1989)
24. Cudazzo P et al. *Phys. Rev. B* **81** 134505 (2010)
25. McMahon J M et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 1607 (2012)
26. Eremets M I, Troyan I A, Drozdov A P, arXiv:1601.04479
27. Pickard C J, Needs R J *J. Phys. Condens. Matter* **23** 053201 (2011)
28. Pickard C J, Needs R J *Phys. Rev. Lett.* **97** 045504 (2006)
29. Wang Y et al. *Phys. Rev. B* **82** 094116 (2010)
30. Oganov A R, Glass C W *J. Chem. Phys.* **124** 244704 (2006)
31. Goncharenko I et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 045504 (2008)
32. Pickard C J, Needs R J *Phys. Rev. B* **76** 144114 (2007)
33. McMillan W L *Phys. Rev.* **167** 331 (1968)
34. Rousseau B, Bergara A *Phys. Rev. B* **82** 104504 (2010)
35. Eremets M I et al. *Science* **319** 1506 (2008)
36. Pickard C J, Needs R J *Phys. Rev. Lett.* **97** 045504 (2006)
37. Hanfland M et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 095503 (2011)
38. Needs R J, Pickard C J *APL Mater.* **4** 053210 (2016)
39. Wang Y, Ma Y *J. Chem. Phys.* **140** 040901 (2014)
40. Wang H et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 6463 (2012)
41. Li Y et al. *Sci. Rep.* **5** 9948 (2015)
42. Gao G et al. *Phys. Rev. B* **84** 064118 (2011)
43. Hou P et al. *RSC Adv.* **5** 5096 (2015)
44. Fujihisa H et al. *Phys. Rev. B* **69** 214102 (2004)
45. Li Y et al. *J. Chem. Phys.* **140** 174712 (2014)
46. Troyan I et al. *Science* **351** 1303 (2016)
47. Struzhkin V V *Science* **351** 1260 (2016)
48. Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, arXiv:1412.0460
49. Duan D et al. *Sci. Rep.* **4** 6968 (2014)
50. Strobel T A et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 255503 (2011)
51. Bernstein N et al. *Phys. Rev. B* **91** 060511(R) (2015)
52. Duan D et al. *Phys. Rev. B* **91** 180502(R) (2015)
53. Li Y et al., arXiv:1508.03900
54. Li Y et al. *Phys. Rev. B* **93** 020103(R) (2016)
55. Einaga M et al. *Nature Phys.* **12** 835 (2016)
56. Akashi R et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 075503 (2016); arXiv:1512.06680
57. Quan Y, Pickett W E *Phys. Rev. B* **93** 104526 (2016)
58. Oh H, Coh S, Cohen M L, arXiv:1606.09477
59. Fu Y et al. *Chem. Mater.* **28** 1746 (2016)
60. Flores-Livas J A, Sanna A, Gross E K U *Eur. Phys. J. B* **89** 63 (2016)
61. Errea I et al. *Nature* **532** 81 (2016)
62. Baňacký P *Results Phys.* **6** 1 (2016)
63. Sano W et al. *Phys. Rev. B* **93** 094525 (2016); arXiv:1512.07365
64. Papaconstantopoulos D A et al. *Phys. Rev. B* **91** 184511 (2015)
65. Nicol E J, Carbotte J P *Phys. Rev. B* **91** 220507(R) (2015)
66. Heil C, Boeri L *Phys. Rev. B* **92** 060508(R) (2015)
67. Gor'kov L P, Kresin V Z *Sci. Rep.* **6** 25608 (2016)
68. Ge Y, Zhang F, Yao Y, arXiv:1507.08525
69. Flores-Livas J A, Sanna A, Gross E K U, arXiv:1501.06336
70. Errea I et al. *Phys. Rev. Lett.* **114** 157004 (2015)
71. Degtyarenko N, Mazur E, arXiv:1507.05749
72. Bianconi A, Jarlborg T *Nov. Supercond. Mater.* **1** 37 (2015)
73. Bianconi A, Jarlborg T, arXiv:1507.01093
74. Akashi R et al., arXiv:1502.00936
75. Durajski A P, Szcześniak R, Pietronero L *Ann. Physik* **528** 358 (2016)
76. Ortenzi L, Cappelluti E, Pietronero L *Phys. Rev. B* **94** 064507 (2016)
77. Gordon E E et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12941 (2016)
78. Kudryashov N A, Kutukov A A, Mazur E A, arXiv:1607.04624
79. Akashi R et al. *Phys. Rev. B* **91** 224513 (2015)
80. Borinaga M et al. *Phys. Rev. B* **93** 174308 (2016)
81. Goncharov A F et al. *Phys. Rev. B* **93** 174105 (2016)
82. Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, arXiv:1508.06224
83. Champ A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1884 (2016)
84. Flores-Livas J A et al. *Phys. Rev. B* **93** 020508(R) (2016)
85. Carbotte J P *Rev. Mod. Phys.* **62** 1027 (1990)
86. Свистунов В М, Белоголовский М А, Черняк О И *УФН* **151** 31 (1987); Svistunov V M, Belogolovskii M A, Chernyak O I *Sov. Phys. Usp.* **30** 1 (1987)
87. Заварицкий Н В, Ицкевич Е С, Вороновский А Н *Письма в ЖЭТФ* **7** 271 (1968); Zavaritskii N V, Itskevich E S, Voronovskii A N *JETP Lett.* **7** 211 (1968)
88. Абрикосов А А, Фальковский Л А *ЖЭТФ* **40** 262 (1961); Abrikosov A A, Fal'kovskii L A *Sov. Phys. JETP* **13** 179 (1961)
89. Klein M V, Dierker S B *Phys. Rev. B* **29** 4976 (1984)
90. Goncharov A F, Struzhkin V V *J. Raman Spectrosc.* **34** 532 (2003)
91. Ge Y, Zhang F, Yao Y *Phys. Rev. B* **93** 224513 (2016)
92. Matthias B, in *Progress in Low Temperature Physics* Vol. 2 (Ed. C J Gorter) (Amsterdam: North-Holland, 1957) p. 138
93. Cudazzo P et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 257001 (2008)
94. Tian F et al. *Mater. Res. Express* **2** 046001 (2015)
95. Moussa J E, Cohen M L *Phys. Rev. B* **78** 064502 (2008)
96. Kubozono Y et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** 334001 (2016)
97. Ganin A Y et al. *Nature Mater.* **7** 367 (2008)
98. Xue M et al. *Sci. Rep.* **2** 389 (2012)
99. Wen X-D et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 6833 (2011)
100. Savini G, Ferrari A C, Giustino F *Phys. Rev. Lett.* **105** 037002 (2010)
101. Loktev V M, Turkowski V J *Low Temp. Phys.* **164** 264 (2011)
102. Profeta G, Calandra M, Mauri F *Nature Phys.* **8** 131 (2012)
103. Zeng T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137** 12639 (2015)
104. Zipoli F, Bernasconi M, Benedek G *Phys. Rev. B* **74** 205408 (2006)
105. Lu S et al. *Phys. Rev. B* **93** 104509 (2016)
106. Halder A, Kresin V V *Phys. Rev. B* **92** 214506 (2015)
107. Pickard C, Needs R *Nature Mater.* **7** 775 (2008)
108. Palasyuk T et al. *Nature Commun.* **5** 3460 (2014)
109. Zurek E et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 17640 (2009)
110. Edwards P P *J. Supercond.* **13** 933 (2000)
111. Zurek E, Wen X-D, Hoffmann R J *Am. Chem. Soc.* **133** 3535 (2011)
112. Ogg R A (Jr.) *Phys. Rev.* **70** 93 (1946)
113. Дмитриенко И М, Щеткин И С *Письма в ЖЭТФ* **18** 497 (1973); Dmitrenko I M, Shchetkin I S *JETP Lett.* **18** 292 (1973)
114. Burkart R, Schindewolf U *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 3263 (2000)
115. Syed H M et al., arXiv:1608.01774

High-temperature conventional superconductivity

M.I. Eremets, A.P. Drozdov

Max-Planck Institut für Chemie, Hahn-Meitner-Weg 1, 55128 Mainz, Germany,
E-mail: eremets@mpch-mainz.mpg.de, a.drozdov@mpic.de

Conventional superconductors are described well by the Bardeen–Cooper–Schrieffer (BCS) theory (1957) and its related theories, all of which importantly put no explicit limit on T_c . While this allows in principle for room temperature superconductivity, no such phenomenon has been observed. Since the discovery of superconductivity in 1911, the measured critical temperature of BCS superconductors has not until recently exceeded 39 K. In 2014, hydrogen sulfide at high pressure was experimentally found to show superconductivity at $T_c = 200$ K, a record high value which greatly exceeds that of the previous class of high-temperature superconductors, the cuprates. The superconductivity mechanism in cuprates is not yet explained. Over the period of 25 years, the critical temperature of cuprates has not been increased above 164 K. The paper reviews research on record-high T_c superconductivity in hydrogen sulphide and other hydrides. Prospects for increasing T_c to room temperature are also discussed.

Keywords: high-temperature superconductivity, high pressures, hydrides

PACS numbers: 74.20.Fg, 74.62.Fj, **74.70.-b**

Bibliography — 115 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **186** (11) 1257–1263 (2016)

DOI: 10.3367/UFN.2016.09.037921

Received 18 September 2016

Physics–Uspekhi **59** (11) (2016)

DOI: 10.3367/UFN.2016.09.037921