

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

"Гигантское" усиление сверхпроводящего спаривания в металлических нанокластерах: сильное увеличение температуры перехода и возможность сверхпроводимости при комнатной температуре

В.З. Кресин, Ю.Н. Овчинников

В связи с тем, что в последние годы заметно усилился поиск новых сверхпроводящих систем, представляется интересным изучить свойства металлических нанокластеров, которые содержат $\sim 10^2 - 10^3$ свободных носителей. Существенно, что во многих кластерах спектры делокализованных электронов образуют энергетические оболочки, аналогичные атомным или ядерным оболочкам. Если параметры кластера удовлетворяют определенным условиям, то сверхпроводящее спаривание становится очень сильным. Такие кластеры образуют новое семейство высокотемпературных сверхпроводников ($T_c \geq 150$ К). Переход в сверхпроводящее состояние сопровождается заметным изменением энергетического спектра. Парная корреляция влияет на оптические, магнитные и термодинамические свойства кластеров, и эти изменения можно обнаружить с помощью специальных экспериментов. Возможно создание высокотемпературных сверхпроводящих туннельных цепей, образованных кластерами; таким образом, оказывается возможной макроскопическая сверхпроводимость при высокой температуре. В принципе могут быть достигнуты более высокие значения T_c , вплоть до комнатных температур.

PACS numbers: 36.40. – c, 74.70. – b, 74.78.Na

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200805a.0449

Содержание

1. Введение (449).
2. Металлические нанокластеры. Энергетические оболочки (450).
3. Сверхпроводящее состояние и высокие T_c . Качественная картина (451).
4. Критическая температура (452).
5. Энергетическая щель. Функционал Гинзбурга – Ландау (454).
6. Парная корреляция и свойства кластеров (454).
 - 6.1. Энергетический спектр и его температурная зависимость.
 - 6.2. Теплоемкость. 6.3. Диамагнетизм.
7. Макроскопическая высокотемпературная сверхпроводимость: туннельная сеть (456).
 - 7.1. Джозефсоновская связь. 7.2. Кластерные кристаллы.

8. Заключение (457).

Список литературы (458).

1. Введение

В настоящем обзоре рассматривается сверхпроводящее состояние в маленьких металлических нанокластерах. Эти системы интересны тем, что они образуют новое семейство высокотемпературных сверхпроводников [1 – 3].

Сверхпроводящее состояние в наночастицах изучалось во многих лабораториях (см., например, обзоры [4, 5]). В частности, исследование гранулированных сверхпроводников связано с необходимостью изучения сверхпроводящего спаривания в отдельных гранулах (см., например, [6 – 8]). Интересное исследование недавно было проведено М. Тинкхамом и его сотрудниками [9 – 11]. Методами туннельной спектроскопии изучались электронные спектры наночастиц, находящихся внутри барьера, и наблюдалось различие между кластерами с четным и нечетным числом электронов. В работах [9 – 11] исследовались относительно большие наночастицы (размером $d \sim 50 - 100$ Å), которые содержали $\sim 10^4 - 10^5$ свободных электронов. В этом обзоре мы рассматриваем гораздо меньшие ($d \sim 20$ Å) частицы (кластеры), которые содержат $\sim 10^2$ делокализованных электронов.

Интерес к изучению кластеров резко возрос после открытия оболочечной структуры их электронных спек-

В.З. Кресин. Lawrence Berkeley Laboratory,
University of California at Berkeley, CA 94720, USA
Tel. 1 (510) 48-69-91. Fax 1 (510) 482-25-30
E-mail: vzkresin@lbl.gov

Ю.Н. Овчинников. Институт теоретической физики
им. Л.Д. Ландау РАН,
ул. Косыгина 2, 117334 Москва, Российская Федерация
Тел. (495) 702-93-17. Факс (495) 938-20-77
E-mail: ovc@itp.ac.ru;
Max-Planck Institute of the Physics of Complex Systems,
Dresden, D-01187, Germany

Статья поступила 5 декабря 2007 г.,

ров [12]. Это фундаментальное свойство кластеров заслуживает детального обсуждения (см. раздел 2). Важно подчеркнуть, что высокие значения критической температуры для некоторых выделенных кластеров возникают только благодаря оболочечным эффектам. В принципе температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c могут достигать значений комнатной температуры.

Структура обзора следующая. Раздел 2 содержит описание оболочечной структуры. Качественная картина спаривания в наноклстерах, приводящая к высокотемпературной сверхпроводимости, описана в разделе 3. Основные уравнения, позволяющие вычислить значение T_c , приведены в разделе 4; там же рассмотрены некоторые конкретные примеры. Энергетический спектр вблизи $T = 0$ (энергетическая щель) описан в разделе 5. Оказывается возможным вывод функционала Гинзбурга–Ландау, что позволяет изучать различные свойства вблизи T_c и выяснить роль флуктуаций. Рассматриваются различные проявления и возможность экспериментального наблюдения парных корреляций (раздел 6). Протекание макроскопического сверхпроводящего тока через туннельную цепь, построенную из кластеров, описано в разделе 7. Раздел 8 содержит заключительные замечания.

2. Металлические нанокластеры. Энергетические оболочки

Кластер представляет собой совокупность атомов (или молекул), которая имеет структуру A_k , где k — число атомов элемента A (например, Na_k , Ga_k и т.п.). Число k может изменяться от 2 до любой большей величины. Таким образом, изучение кластеров позволяет нам проследить эволюцию свойств при изменении масштаба системы, начиная от изолированного атома и кончая твердым телом. Металлические кластеры, как и любые металлические системы, характеризуются наличием делокализованных электронов, подсистема которых образуется валентными электронами атомов. Число валентных электронов N — основной параметр кластера. Для простых одновалентных металлических кластеров, таких как Na_k , Li_k , число $N = k$. Для более сложных кластеров $N = vk$, где v — число валентных электронов на один атом. Например, $N = 135$ для кластера Al_{45} , так как каждый атом Al содержит три валентных электрона. Используя масс-спектроскопию, можно отбирать конкретные кластеры. Отметим также, что вследствие конечного размера изолированного кластера его электронный энергетический спектр является дискретным.

Обычно кластеры готовятся посредством испарения металлов, поэтому их начальная температура достаточно высока. Однако существуют различные экспериментальные методы охлаждения кластеров, что позволяет создавать пучки кластеров с различными температурами.

Ключевое открытие было сделано в 1984 г.: В. Найт и его соавторы обнаружили [4], что электронные спектры многих металлических кластеров соответствуют наличию в них энергетических оболочек, подобных оболочкам в атомах или атомных ядрах. Оболочечная структура — примечательное свойство нанокластеров (см. обзоры [13–16]). Как известно, атомы с целиком запол-

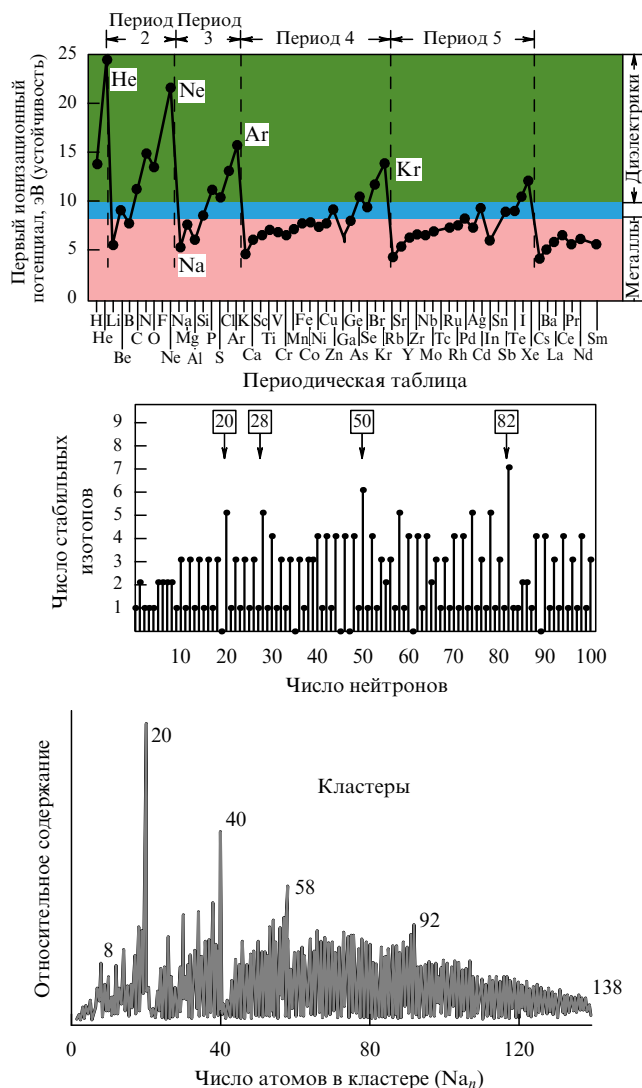


Рис. 1. Оболочечная структура и устойчивость атомов, ядер, нанокластеров; заполненная оболочка соответствует максимальной устойчивости.

ненными оболочками (s, d, ..., f) наиболее стабильны. Это же справедливо для нуклонов в атомном ядре (см., например, [17]). Можно выделить некоторые наиболее стабильные кластеры (рис. 1). Аналогично оболочкам инертных атомов энергетические оболочки таких кластеров целиком заполнены — их называют "магическими" кластерами. Примерами являются кластеры с "магическими" числами $N_m = 8, 20, 40, 58, 92, 132, 138 \dots$ (см. рис. 1).

Важно, что магические кластеры обладают (с хорошей степенью точности) сферической симметрией. Таким образом, их электронные состояния определяются значениями орбитального момента L и радиального квантового числа n . Если энергетическая оболочка заполнена не полностью, то кластер испытывает ян-теллеровское искажение и его форма отклоняется от сферической (рис. 2). В результате энергетический уровень с данным значением L расщепляется, так что электронные состояния деформированного кластера будут определяться не L , а проекцией углового момента m . Масштаб расщепления оболочки различен для разных металлов и зависит также от числа делокализованных электронов, точнее, от

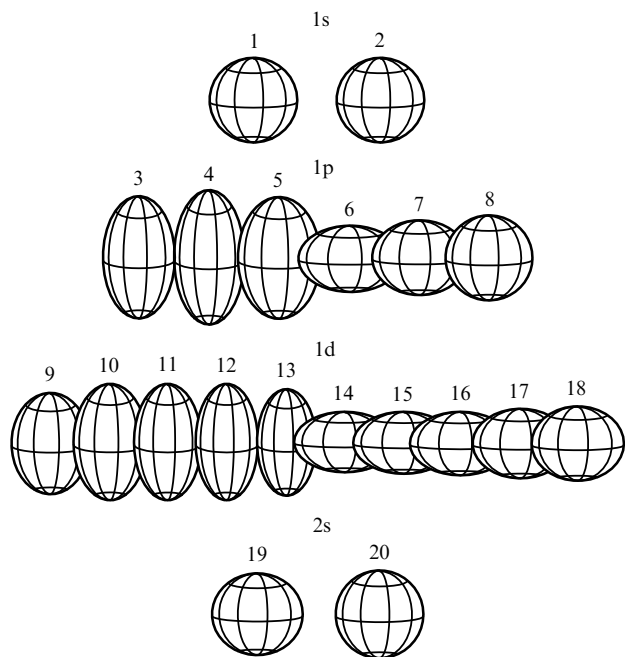


Рис. 2. Формы кластеров для различных значений N .

отклонения δN от ближайшего магического числа ($\delta N = N - N_m$). В свою очередь изменение формы кластера влияет на его электронный энергетический спектр. Следовательно, можно наблюдать интересную и уникальную корреляцию между числом электронов и энергетическим спектром. Это является замечательной особенностью металлических кластеров.

Оболочечная структура впервые была обнаружена в кластерах простых одновалентных щелочных металлов, таких как натрий и калий. Позднее такая структура была обнаружена для кластеров из Al, Ga, In, Zn, Cd (см., например, [18–21]). Однако следует отметить, что наличие энергетических оболочек не является универсальным свойством кластеров. Например, спектр кластеров из Nb не имеет оболочечной структуры.

По мере добавления электронов в нижнюю незаполненную оболочку форма кластера изменяется от сферической до вытянутой, эллипсоидообразной. В этом случае энергетические уровни становятся четырехкратно вырожденными: $(m, -m)$ и $(s_z, -s_z)$ (s_z — проекция спина). Остаточное орбитальное вырождение исчезает [22] благодаря осцилляциям (динамический эффект Яна–Теллера) между двумя конфигурациями, аналогичными структурам Кекуле молекулы бензола (см., например, [23]). Однако обсуждение этого вопроса выходит за рамки данного обзора.

Энергетические уровни в магических кластерах целиком заполнены вплоть до высшей полностью заполненной оболочки (HOS). Эта оболочка и низшая незаполненная оболочка (LUS) играют главную роль в нашем анализе. Они аналогичны высшей занятой орбитали (HOMO) и низшей незанятой орбитали (LUMO) в молекулярной спектроскопии. Как уже отмечалось, если HOS не заполнена, то кластер деформируется (эффект Яна–Теллера). В результате все оболочки, включая HOS и LUS, расщепляются, образуя множество уровней, каждый из которых характеризуется квантовым числом $|m|$ (m — проекция углового момента).

3. Сверхпроводящее состояние и высокие T_c . Качественная картина

Как известно, куперовские пары в объемном сверхпроводнике образуются электронами с противоположными импульсами и спинами. Для рассматриваемых нанокластеров импульс не является квантовым числом и пары образуются электронами с противоположными проекциями углового момента $(m, -m)$. Во многом картина спаривания аналогична наблюдаемой в атомных ядрах (см., например, [24–26] и обзор [17]). В обоих случаях (ядро или кластер) мы имеем дело с конечной ферми-системой и оболочечной структурой. Состояниям спаривания отвечают аналогичные квантовые числа $(m, -m)$. Проявление спаривания также очень схоже (см. раздел 6). Однако для кластеров мы можем развить микроскопический подход, потому что нам известны действующие силы (кулоновское взаимодействие). Кроме того, наличие двух подсистем (электронов и ионов) позволяет использовать адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера.

Рассмотрим состояния, относящиеся к высшей заполненной оболочке (HOS). Для магических кластеров состояния вырождены и степень вырождения $2(2L + 1)$ зависит от величины орбитального момента. Для кластеров с незаполненной оболочкой состояниям с различными значениями $|m|$ (m — проекция орбитального момента) отвечают разные энергетические уровни, и это необходимо учитывать при суммировании (см. раздел 4).

Как уже упоминалось, спаривание происходит между состояниями $(m, -m)$. Сила парной корреляции различна для различных кластеров. Соответственно критическая температура T_c и энергетическая щель сильно зависят от параметров кластера: его формы, силы спаривания и т.д. Конкретные примеры мы рассмотрим ниже.

Важно, что при определенных, но вполне реальных условиях можно получить высокие значения T_c . Качественно это можно объяснить следующим образом. Рассмотрим случай, когда высшая заполненная оболочка сильно вырождена ($2(2L + 1)$ велико). Это аналогично появлению пика в плотности состояний на поверхности Ферми. Ситуация подобна той, которая изучалась в [27] для объемных материалов: наличие пика в плотности состояний (ван-хововская особенность) приводит к значительному увеличению T_c . Существенно, что плотность состояний в рассматриваемых кластерах имеет сильный пик как раз на уровне Ферми.

Обсудим еще один важный вопрос. Главная отличительная черта маленьких наночастиц — это дискретная структура электронного спектра. Как отмечалось в [5, 28], сверхпроводящее состояние проявляется тогда, когда сверхпроводящая энергетическая щель Δ превышает разность между энергиями уровней, которые возникают вследствие конечного размера частицы, или сравнима с ней, т.е. если энергетическая щель $\Delta \gtrsim \Delta E$, где $\Delta E = E_F/N$ — средний энергетический интервал между уровнями. Согласно оценке [28] $E_F \approx 10^5$ К, $\Delta \approx 10$ К, следовательно, N должно быть достаточно велико: $N \gtrsim 10^4$. В результате, маленькие нанокластеры, $N \approx 10^2 - 10^3$, казалось бы, не должны проявлять сверхпроводящих свойств, поскольку для них средний энергетический интервал между уровнями ($E_F/N \sim 10^2 - 10^3$ К) значительно превышает сверхпроводящую энергетическую щель. Однако такие оценки неприменимы. На самом деле для больших

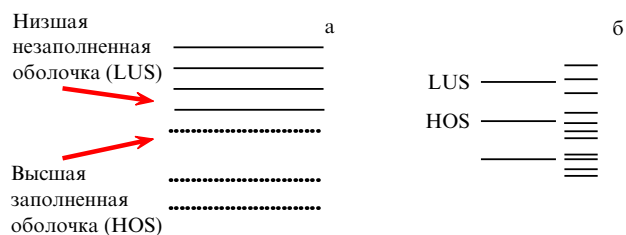


Рис. 3. Энергетические спектры (а) для магического кластера и (б) для кластера с почти заполненной оболочкой.

T_c (например, для MgB_2 $T_c \approx 40$ К, для купратов $T_c \approx 10^2$ К, для нанокластеров T_c может быть даже больше, см. раздел 4) энергетическая щель гораздо больше, чем 10 К, что приводит к значительному уменьшению предельной величины N .

Кроме того, и этот фактор даже более важен, приведенная оценка основана на предположении о том, что энергетические уровни приблизительно эквидистантны. Однако открытие оболочечной структуры показало неправомочность этого предположения — реальная ситуация гораздо сложнее. Оказалось, что для многих реальных кластеров картина электронных состояний совсем не соответствует эквидистантному распределению уровней. В действительности состояния содержат сильно вырожденные уровни энергии или группы очень близких уровней, так что расстояния между уровнями, близкими к уровню Ферми E_F , оказываются малыми (рис. 3). Такая ситуация в кластерах способствует спариванию. Более того, можно ожидать гигантского усиления этого явления по сравнению со спариванием в объемном образце (см. раздел 4).

Значимость оболочечной структуры для спаривания была подчеркнута В. Найтом [29] (см. также [30, 31]). Особо следует отметить статью Фриделя [32], появлению которой предшествовало открытие кластеров C_{60} и сверхпроводимости в фуллеридах. Согласно [32], если кластеры с наполовину заполненной оболочкой сферически симметричны, то они должны обладать высокими значениями T_c . Однако при таком заполнении оболочки деформация кластера вследствие эффекта Яна–Теллера очень велика, что приводит к сильному уменьшению T_c . В связи с этим автор [32] предложил использовать кластерную сетку, в которой происходил бы суммарный перенос заряда. Идея такого сверхпроводящего молекулярного кристалла (точнее, кластерного кристалла) является очень интересной.

Как отмечалось ранее, оболочечная структура была открыта в 1984 г. Потребовался не один год для того, чтобы эта концепция стала общепринятой (см., например, обзор [13]). В начале 1990-х годов "сверхпроводящее" сообщество было в основном поглощено мыслями о новом семействе купратов с высокими T_c [33, 34] и т. п. Тем не менее открытие [12] сопровождалось рядом интересных статей, в которых обсуждалось сверхпроводящее спаривание в кластерах. Можно надеяться, что экспериментальные исследования сверхпроводящего состояния в нанокластерах, которые могут оказаться сверхпроводниками при комнатной температуре (см. раздел 4), привлекут то внимание, которое они заслуживают.

Прежде всего обсудим спаривание в изолированном кластере. Туннельная сеть будет описана в разделе 7.

4. Критическая температура

Уравнение для сверхпроводящего параметра порядка $\Delta(\omega_n)$ имеет следующий вид:

$$\Delta(\omega_n) Z = \eta \frac{T}{2V} \sum_{\omega_n'} \sum_s D(\omega_n - \omega_n') F_s^+(\omega_n'). \quad (1)$$

Здесь $\omega_n = (2n + 1) \pi T$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (мы используем формализм температурных функций Грина (см., например, [35])), D — фононный пропагатор,

$$D(\omega_n - \omega_n', \tilde{\Omega}) = \tilde{\Omega}^2 [(\omega_n - \omega_n')^2 + \tilde{\Omega}^2]^{-1}, \quad (1')$$

$\tilde{\Omega}$ — характерная фононная частота, F_s^+ — аномальная функция Грина, введенная Горьковым [36],

$$F_s^+(\omega_n') = \Delta(\omega_n') [\omega_n'^2 + \xi_s^2 + \Delta^2(\omega_n')]^{-1}, \quad (1'')$$

$\xi_s = E_s - \mu$ — энергия электронного уровня s , отсчитанная от химического потенциала μ , V — объем кластера, $\eta = \langle I \rangle^2 / M \tilde{\Omega}^2$ — параметр Хопфилда, $\langle I \rangle$ — матричный элемент электрон-ионного взаимодействия, усредненный по электронным состояниям, участвующим в спаривании (см., например, [37, 38]), M — масса иона, Z — перенормировочный фактор, уравнение для которого мы здесь не приводим. Отметим только, что наличие перенормировочного фактора Z предотвращает расходимость при $\omega_n = \omega_m$ [39]. Кулоновский член μ^* может быть введен обычным образом.

Из уравнения (1) видно, что механизмом спаривания является электрон-фононное взаимодействие. Как известно, формализм Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) справедлив в пределе слабой связи (при $T_c \ll \tilde{\Omega}$). Так как мы хотим выйти за этот предел, начнем с общего уравнения (1), которое в явном виде содержит фононный пропагатор. Отметим, что в пределе слабой связи ($\eta/V \ll 1$ и соответственно $\pi T_c \ll \tilde{\Omega}$) в уравнении (1) следует положить $Z = 1$ и $D = 1$, что приведет к обычной схеме БКШ для объемного образца.

Уравнение (1) содержит суммирование по всем дискретным электронным состояниям. Для "магических" кластеров, имеющих сферическую форму, суммирование по состояниям можно заменить суммированием по оболочкам: $\sum_s \rightarrow \sum_j G_j$, где G_j — вырождение оболочки, $G_j = 2(2I_j + 1)$, I_j — орбитальный момент. Если оболочка не заполнена, то кластер подвержен ян-теллеровской деформации, в результате которой его форма становится эллипсоидальной и состояния s определяются проекцией орбитального момента $|m| \leq I_j$; на каждом уровне находится четыре электрона (для $|m| \geq 1$).

Уравнение (1) похоже на уравнение из теории сверхпроводимости с сильной связью [40], однако имеет две отличительные особенности. Во-первых, уравнение (1) содержит суммирование по дискретным уровням энергии E_s , тогда как для объемного сверхпроводника проводится интегрирование по непрерывному энергетическому спектру (по ξ). Во-вторых, здесь мы имеем дело с конечной ферми-системой, так что число электронов N фиксировано. В связи с этим положение химического потенциала отличается от уровня Ферми E_F и определяется величинами N и T , а именно, можно написать

$$N = \sum_n \sum_s \Im_s(\omega_n) \exp(i\omega_n \tau)_{\tau \rightarrow 0} = \sum_s (u_s^2 \varphi_s^- + v_s^2 \varphi_s^+). \quad (2)$$

Здесь $\mathfrak{Z}_s(\omega_n)$ — термодинамическая функция Грина,

$$u_s^2, v_s^2 = 0,5 \left(1 \mp \frac{\xi_s}{\varepsilon_s} \right), \quad \varphi_s^\mp = \left[1 + \exp \left(\mp \frac{\varepsilon_s}{T} \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_s = (\xi_s^2 + \varepsilon_{0,s}^2)^{1/2}, \quad (4)$$

$\varepsilon_{0,s}$ — щелевой параметр для уровня s , определяемый как корень уравнения $\varepsilon_{0,s} = \Delta(i\varepsilon_{0,s})$. Так как $\xi_s = E_s - \mu$, уравнение (2) дает положение химического потенциала для данного числа электронов N , а также зависимость $\mu(T)$.

Уравнения (1), (2) вместе с уравнением для перенормировочного фактора Z составляют систему уравнений, позволяющую описать сверхпроводящее состояние металлического нанокластера.

Отметим также, что для рассматриваемых кластеров ($N \geq 10^2$, $k_H R \gg 1$) параметр порядка $\Delta = \Delta(\omega_n)$; координатная зависимость и, следовательно, зависимость от s достаточно слаба (см., например, [41]) и ею можно пренебречь. Здесь R — радиус кластера, k_H — волновой вектор для высшей заполненной оболочки ($k_H \approx 2/r_s$, где r_s — параметр электронной плотности; мы положили $\hbar = 1$). Величина k_H для рассматриваемых кластеров близка к величине волнового вектора экранирования Томаса — Ферми и величине вектора Ферми k_F . Значение энергии HOS E_H также близко объемному значению энергии Ферми E_F .

Сделаем замечание общего характера. В теории обычных объемных сверхпроводников существует трудность, связанная с сильной логарифмической расходимостью, — куперовская неустойчивость (см., например, [35]). Ситуация для наночастиц иная. Вследствие дискретности энергетического спектра мы имеем дело с пороговым явлением, поэтому даже для низких температур константа связи должна превышать некоторое критическое значение. Однако далее мы сосредоточим внимание на противоположном случае больших T_c .

При $T = T_c$ в знаменателе выражения (1'') следует положить $\Delta = 0$, тогда

$$\Delta(\omega_n) Z = \eta \frac{T}{2V} \sum_{n'} \sum_s \frac{\tilde{\Omega}^2}{\tilde{\Omega}^2 + (\omega_n - \omega_{n'})^2} \frac{\Delta(\omega_{n'})}{\omega_{n'}^2 + \xi_s^2}. \quad (5)$$

Величина параметра η близка к его объемному значению. Действительно, поверхность кластера можно рассматривать как рассеиватель (см. [42]) и, следовательно, ситуация со спариванием аналогична таковой в случае "грязного" сверхпроводника (см., например, [43]), в котором средняя длина свободного пробега много меньше длины когерентности. В этом случае рассеяние не влияет на среднюю величину I^2 и поэтому можно считать, что $\eta \approx \eta_b$, где η_b — объемный параметр Хопфилда (см., например, [38]). Отметим также, что характерная фононная частота близка к своему объемному значению, поскольку спаривание в основном обусловлено коротковолновой частью фононного спектра. В этом случае уравнение (5) принимает следующий вид:

$$\Delta(\omega_n) Z = \lambda_b \frac{T}{2v_b V} \sum_{n'} \sum_s \frac{\tilde{\Omega}^2}{\tilde{\Omega}^2 + (\omega_n - \omega_{n'})^2} \frac{\Delta(\omega_{n'})}{\omega_{n'}^2 + \xi_s^2} \Big|_{T_c}, \quad (6)$$

где $\lambda_b = \eta v_b$ — объемная константа связи [44], $v_b = m^* p_F / 2\pi^2$ — объемная плотность состояний.

Мы рассмотрим предел сильной связи ($2\pi T_c / \tilde{\Omega} \gtrsim 1$). В этом случае удобно применить матричный метод [45–47], который был использован нами в статье [3]. Величину критической температуры можно найти из матричного уравнения

$$\det |1 - K_{nn'}| = 0, \quad n, n' \geq 0. \quad (7)$$

Для магических кластеров ядро имеет вид

$$\begin{aligned} K_{nn'}^c &= g\tau_c \sum_j G_j (f_{n,n'}^- + f_{n,n'+1}^+) \chi_{n',\tilde{\xi}}, \quad n \neq n', \\ K_{nn}^c &= g\tau_c \sum_j G_j \left\{ 0,5 \chi_{n,0,5} \chi_{n,\tilde{\xi}_j} - (n+0,5)^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times \tau_c^2 \sum_{m \neq n} [(m+n+1)^2 - (n-m)^2] f_{n,m}^- f_{n,m+1}^+ (m+0,5) \chi_{m,\tilde{\xi}_j} \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\tilde{\xi} = \xi / \tilde{\Omega}$,

$$f_{n,r}^\pm = [1 + (n \pm r)^2 \tau_c^2]^{-1}, \quad (8')$$

$$\chi_{n,\tilde{\xi}} = [(n+0,5)^2 \tau_c^2 + \tilde{\xi}^2]^{-1}. \quad (8'')$$

Как уже отмечалось, для нас представляет интерес случай, когда $\tau_c = 2\pi T_c / \tilde{\Omega} \gtrsim 1$. Тогда матричное уравнение (7) быстро сходится. Главный вклад в сумму по оболочкам в уравнении (8) вносят высшая заполненная оболочка и низшая незаполненная оболочка, поэтому с достаточной степенью точности можно ограничиться рассмотрением только двух членов суммы ($j = H, L$, $G_H = 2(2I_H + 1)$, $G_L = 2(2I_L + 1)$, где I_H и I_L — соответствующие угловые моменты). Для оценки T_c можно использовать уравнение $1 - K_{00} = 0$, которое сводится к простой форме:

$$\begin{aligned} 1 &= g_{\text{eff}} F(\tau_c; \Delta\tilde{E}), \\ g_{\text{eff}} &= 8g(G_H + G_L), \end{aligned} \quad (9)$$

где $g = \lambda_b (4\pi \tilde{\Omega} v_b V)^{-1}$, $\tau_c = 2\pi T_c / \tilde{\Omega}$, $\Delta E = E_L - E_H$ — энергетический интервал между высшей заполненной и низшей незаполненной оболочками, $\Delta\tilde{E} = \Delta E / \tilde{\Omega}$,

$$\begin{aligned} F(\tau_c; \Delta\tilde{E}) &= \tau_c (\tau_c^2 + 1)^{-1} \left\{ [\tau_c^2 + (\Delta\tilde{E})^2]^{-1} - \right. \\ &\quad \left. - 4,5 \tau_c^2 [(4\tau_c^2 + 1)^{-1} (9\tau_c^2 + (\Delta\tilde{E})^2)]^{-1} \right\}. \end{aligned}$$

Из уравнений (9) видно, что высокие степени вырождения HOS и LUS играют крайне важную роль, а именно обуславливают увеличение эффективной константы электрон-фононного взаимодействия g_{eff} и тем самым эффективной плотности состояний. Существенно, что T_c зависит от параметров, которые могут быть найдены из экспериментальных измерений (ΔE , $\tilde{\Omega}$, λ_b , v_b) или из соображений симметрии (степени вырождения G_H и G_L (см., например, [48])). По-видимому, измерение фотоэмиссии или ионизационного потенциала — наилучшие методы определения электронного энергетического спектра.

Покажем, что при совершенно реалистичных значениях параметров можно получить высокое значение T_c . Рассмотрим следующие значения параметров: $\Delta E = 0,065$ эВ, $\tilde{\Omega} = 25$ мэВ, $m^* = 0,75m_e$, $k_F = 1,5 \times 10^8$ см⁻¹, $\lambda_b = 0,5$, $R = 6$ Å, $G_H + G_L = 48$ ($I_H = 7$, $I_L = 4$, $N = 168$)

(отсюда $g \approx 0,2$), тогда из уравнений (7), (8) получим $T_c = 160$ К (!).

Величина T_c очень чувствительна к параметрам кластера. Наилучшая ситуация соответствует

- 1) большим значениям орбитального момента L для НОС и ЛУС, т.е. высоким степеням вырождения G_H и G_L ;
- 2) относительно малой разности между энергиями этих оболочек.

В частности, этим критериям удовлетворяют кластеры с $N = 168$ (например, Ga_{56} или Zn_{84}). Отметим, что для больших кластеров ситуация ухудшается, потому что оболочечные эффекты ослабевают и, кроме того, уменьшение расстояния между уровнями приводит к размытому распределению плотности состояний и потере его "пиковой" структуры.

Несомненно, что для того, чтобы значение T_c было высоким, кластеры должны обладать оболочечной структурой. Например, согласно [49] кластеры из Nb, в которых отсутствуют оболочки, хотя и испытывают переход в сверхпроводящее состояние, но величина T_c для них не превышает значений для объемного образца.

В нашей статье [3] приведены вычисления для конкретных кластеров. Например, рассмотрим кластер Ga_{56} , который содержит 168 делокализованных электронов, так что $N = 168$. Для значений $\lambda_b = 0,4$, $\Delta E \approx 0,1$ эВ, $\tilde{\Omega} = 270$ К, $G_H + G_L = 60$, $m \approx 0,6m_e$, $R \approx 6,5$ Å из уравнения (9) получим $T_c \approx 170$ К. Более аккуратные вычисления на основе уравнений (7), (8) приводят к значению $T_c \approx 145$ К, которое намного превышает значение $T_c^b \approx 1,1$ К для объемного образца. Аналогичным образом для Zn_{190} мы получили $T_c \approx 105$ К.

Увеличения T_c можно достигнуть, изменяя параметры (ΔE , $\tilde{\Omega}$ и т.д.) в нужном направлении. Например, для $\Delta E \approx 0,2$ эВ, $\lambda_b \approx 0,5$, $m \approx 0,5m_e$, $R \approx 5,5$ Å, $\tilde{\Omega} = 50$ мЭВ, $G_H + G_L = 60$ мы получили $T_c \approx 240$ К (!). В принципе T_c можно повысить до комнатной температуры.

Этот анализ можно обобщить для кластеров с почти заполненными оболочками (например, $N = N_m - 2$, N_m — магическое число). В этом случае не образуется острого пика плотности состояний и уширение, связанное с наличием близких уровней, не способствует увеличению T_c . С другой стороны, удаление электронов из НОС сильно влияет на положение химического потенциала, и это, оказывается, способствует спариванию. Наилучший сценарий соответствует кластерам с почти заполненными оболочками (например, $N = N_m - 2$) и соответственно с небольшими отклонениями от сферической формы. В этом случае НОС расщепляется на совокупность близких уровней, которые характеризуются числом $|m|$ — проекцией их углового момента m . Для таких кластеров можно ожидать высоких значений T_c .

5. Энергетическая щель.

Функционал Гинзбурга – Ландау

Сверхпроводящее спаривание приводит к значительной модификации электронного спектра кластера. Энергетическая щель открывается при $T < T_c$, и это сильно влияет на энергетический спектр: энергетический интервал между НОС и ЛУС становится другим. Можно изучить [3] его поведение вблизи $T = 0$ и $T = T_c$. Энергетическая щель при $T = 0$ вычисляется из уравнения (1), записанного при $T = 0$ (в этом случае суммирование по ω_n можно

заменить интегрированием). Энергетическую щель $\varepsilon_{0,s}$ вблизи уровня $\xi_s = E_s - \mu$ можно определить из уравнения $\varepsilon_{0,s} = \Delta [i(\xi_s^2 + \varepsilon_{0,s}^2)^{1/2}]$. Например, для кластера со следующим реалистическим набором параметров: $\Delta E = 65$ мЭВ, $E_F = 8$ эВ, $\tilde{\Omega} = 24$ мЭВ, $\lambda_b = 0,4$, мы нашли разность между энергиями НОС и ЛУС $\Delta \varepsilon = 80$ мЭВ. Эта величина заметно превышает энергетический интервал между оболочками в отсутствие спаривания, равный $\Delta E = 65$ мЭВ. Особенно большой эффект должен наблюдаться для кластеров с почти заполненной оболочкой в случае, когда параметр энергетической щели сравним с энергетическим интервалом при расщеплении оболочки вследствие эффекта Яна – Теллера.

Как известно, в одномерных и двумерных системах отсутствие фазовых переходов обусловлено флуктуациями. Казалось бы, нанокластер представляет собой "нульмерную" систему, в которой флуктуации разрушают сверхпроводящее состояние. Однако ситуация не так проста. Размерность системы определяется отношением ее размера к некоторому характерному масштабу. Для сверхпроводящего состояния таким масштабом является длина когерентности. Например, сверхпроводящая пленка может рассматриваться как двумерная система, так как ее толщина мала по сравнению с длиной когерентности. Однако длина когерентности сильно различается для разных систем. Например, для обычных сверхпроводников длина когерентности $\sim 5 \times 10^2 - 10^3$ нм, тогда как для купратов ситуация совсем иная: высокие значения критической температуры приводят к сравнительно малым значениям длины когерентности (~ 15 Å).

В случае нанокластеров мы также должны сравнить размер кластера с соответствующей длиной когерентности. Оказывается, что для высокотемпературных нанокластеров, как и для купратов, длина когерентности мала — $10 - 15$ Å. Таким образом, длина когерентности сравнима с размером кластера. Следовательно, кластеры с высоким значением T_c представляют собой трехмерные системы, в которых может наблюдаться фазовый переход.

Это скорее качественные соображения. Однако проблеме флуктуаций можно изучить более подробно. Введем в рассмотрение [3] функционал Гинзбурга – Ландау:

$$\delta \tilde{\Theta}_s = \tilde{A} [- (\tau_c - \tau) b^2 + (2\sigma)^{-1} b^4], \quad (10)$$

где $b^2 = \sigma \delta \tau$, $\delta \tau = \tau_c - \tau$, $\tau = 2\pi T / \tilde{\Omega}$, $\tilde{A}$ и σ — постоянные, определенные в [3]. Основываясь на уравнении (10), можно вычислить величину уширения перехода $\delta T_c / T_c$, обусловленную флуктуациями.

Непосредственные вычисления, выполненные для различных кластеров, показывают, что уширение перехода $\sim \delta T_c / T_c \approx 5\%$. Такое уширение значительно превышает соответствующее значение для объемного сверхпроводника ($\sim 10^{-8}$ К), но все же является достаточно малым.

6. Парная корреляция и свойства кластеров

Как отмечалось, создание туннельной сети из кластеров (см. раздел 7) обеспечило бы возможность переноса высокотемпературного макроскопического сверхпроводящего тока. Однако сначала рассмотрим различные проявления парных корреляций в изолированных кла-

стерах и обсудим возможность их экспериментального наблюдения.

6.1. Энергетический спектр и его температурная зависимость

Спаривание приводит к сильной температурной зависимости спектра возбуждений. При $T > T_c$ минимальная энергия возбуждений определяется как $\Delta E_{\min} = E_L - E_H$ для "магических" кластеров и как $\Delta E_{\min} = E_{|m|=I}^H - E_{|m|=I-1}^H$ для кластеров с почти заполненными оболочками. При температурах ниже T_c и особенно вблизи $T = 0$ энергия возбуждений $\Delta E_{\min}(T = 0)$ сильно изменяется за счет щели, заметно превышая свое значение в области $T > T_c$. Это превышение особенно велико для кластеров с почти заполненной оболочкой, для которых отношение $\Delta E_{\min}(T = 0)/\Delta E_{\min}(T > T_c) \approx 6-7$. Интересный случай представляет собой перекрытие расщепленных уровней, соответствующих HOS и LUS, которое приводит к еще большей величине рассмотренного отношения. Такие изменения значений энергии возбуждения, которые представляли бы собой веское свидетельство в пользу наличия парных корреляций, должны быть экспериментально наблюдаемыми.

Создание пучков изолированных металлических кластеров при различных температурах в сочетании с разделением их по массам позволило бы выделять кластеры определенного размера при разных температурах. Измерение энергетического спектра, в частности определение $\Delta E_{\min}(T = 0)$ и $\Delta E_{\min}(T > T_c)$ (например, с помощью фотоэлектронной спектроскопии (см., например, [50] и обзор [51])), обнаружило бы сильную температурную зависимость спектра. В частности, для кластеров из Ga ($N = 168$, $T_c \approx 130$ К) можно было бы наблюдать большое различие в ΔE при низких температурах и при температурах порядка $T_c \approx 130$ К. Аналогично для кластеров из Cd с $N = 166$ наблюдалось бы большое различие в спектрах при низких температурах и при $T > T_c = 85$ К. Для таких экспериментов представляется разумным использование кластеров из Ga и Cd, так как эти кластеры являются сверхпроводниками и, как уже отмечалось, существование электронной оболочечной структуры в них подтверждено экспериментально. Эксперименты такого типа представляются как реальными, так и информативными. Если поместить нанокластеры внутрь туннельного барьера, то спектр можно было бы определить, используя неупругую туннельную спектроскопию, аналогичную примененной в [9–11]. При этом не возникло бы проблем, связанных с оптическими правилами отбора.

Парные корреляции могут проявить себя также в эффектах четности в кластерных спектрах. Присутствие неспаренного электрона должно существенно влиять на спектр возбуждений. Похожий эффект наблюдался для ядер и свидетельствовал о наличии парных корреляций. Такой же эффект наблюдался в [11], но для более крупных частиц ($N \approx 10^4 - 10^5$). Представляется интересным провести аналогичную спектроскопию для маленьких нанокластеров, обладающих оболочечной структурой, таких, например, как Ga₅₆ и Cd₈₃.

6.2. Теплоемкость

Интересные калориметрические исследования кластеров выполнены М. Джарролдом с соавторами [52], которые развили специальный метод, позволяющий измерять

теплоемкость изолированного кластера. Измерения выполнялись с помощью метода диссоциации, вызванной многократными столкновениями. Этот метод описан в [53].

Пучок отобранных с помощью масс-спектроскопии кластерных ионов подвергался различным расширениям с целью установления требуемой температуры. Затем кластеры направлялись в специальную камеру, в которой они нагревались за счет столкновений с буферным газом He. В результате некоторые кластеры диссоциировали; изменение распределения по массам анализировалось с помощью второго масс-спектрометра. Количество диссоциировавших кластеров зависит от величины их внутренней энергии и степени ее близости к порогу диссоциации. Следовательно, изменение порога диссоциации при изменении температуры делает возможным измерение теплоемкости.

Исследование [52] показало, что для некоторых кластеров, например для ионов Al₄₅, можно обнаружить пик в теплоемкости. Отметим, что наличие такого пика не является универсальной особенностью и может наблюдаться только для определенных кластеров. Указанный пик наблюдался при $T \approx 200$ К (!), причем результат хорошо воспроизводим. Как известно, скачок в теплоемкости — признак фазового перехода. Кластеры из Al не являются магнитными системами, следовательно, магнитные переходы можно исключить. Специальные измерения подвижности исключают также любые структурные переходы.

Таким образом, естественно предположить, что мы имеем дело с переходом в сверхпроводящее состояние. Действительно, вычисления T_c , основанные на уравнениях (7)–(9), для кластеров Al₄₅ дают значения, близкие к $T_c \approx 200$ К.

Отметим, что вследствие дискретной природы электронного спектра решеточный вклад в теплоемкость преобладает при всех температурах. Тем не менее оказалось возможным измерить скачок ΔC^e , имеющий электронную природу. Экспериментальные данные [52] (амплитуда наблюдаемого скачка и его ширина) согласуются с результатами описанной теории. Результаты [52] замечательны не только тем, что наблюдаемое значение T_c намного превышает значение T_c для объемного Al, но и прежде всего тем, что удалось наблюдать переход при температуре, которая является на сегодня рекордно высокой.

Исследование [52] — первое экспериментальное наблюдение высокотемпературного сверхпроводящего состояния в нанокластерах.

6.3. Диамагнетизм

Спаривание приводит также к появлению орбитального диамагнетизма при $T < T_c$; этот эффект аналогичен эффекту Мейснера в обычных сверхпроводниках или эффекту необычного поведения момента инерции в атомных ядрах. Однако ситуация с нанокластерами оказывается особой.

Действительно, рассмотрим магический кластер. Такой кластер характеризуется диамагнитным моментом независимо от наличия парных корреляций, что непосредственно следует из его сферической симметрии. В результате, прямые измерения магнитного момента не смогут выявить характерных признаков наличия сверхпроводящего состояния.

Можно предложить исследование специального случая кластера с двумя электронами (дырками) в незаполненной оболочке (например, при $N = 166$). Такой кластер должен демонстрировать орбитальный парамагнетизм при высоких температурах. Действительно, так как хундовское взаимодействие в кластере мало, в гамильтониане присутствует линейный член (сильное экранирование, которое существенно превышает экранирование в атоме, приводит к малому хундовскому взаимодействию). Поэтому переход в сверхпроводящее состояние при $T = T_c$ должен сопровождаться переходом из парамагнитной фазы в диамагнитную.

7. Макроскопическая высокотемпературная сверхпроводимость: туннельная сеть

В разделе 6 мы обсудили различные проявления спаривания в изолированном кластере. Теперь перейдем к рассмотрению сети, которую можно приготовить, например, поместив кластеры на поверхность (рис. 4). Перенос заряда, обусловленный джозефсоновскими связями, приведет к появлению макроскопического сверхпроводящего тока при высоких температурах [3, 54].

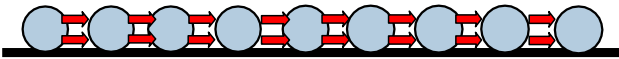


Рис. 4. Туннельная сеть из кластеров.

7.1. Джозефсоновская связь

Вначале рассмотрим два сверхпроводящих нанокластера и джозефсоновскую связь между ними, исходя из уравнения для тока

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{ie}{m} T \sum_n [\nabla_{\mathbf{r}'} - \nabla_{\mathbf{r}}] G_{\omega_n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}, \quad (11)$$

где G_{ω_n} — функция Грина.

Можно показать, что амплитуда тока $j = j_m \sin(\varphi_1 - \varphi_2)$ описывается соотношением, подобным соотношению для объемного сверхпроводника:

$$j_m = \frac{T}{\pi e R} \text{Im} \sum_{\omega_n} \sum_{s_1, s_2} F_1(\omega_n) F_2(-\omega_n), \quad (12)$$

$$R^{-1} = 4\pi e^2 \langle |t|^2 \rangle.$$

Здесь t — туннельный матричный элемент, $F_i(\omega_n)$ — аномальная функция Горькова (см. уравнение (1'')). Для объемных сверхпроводников (см., например, [55]) или для больших наночастиц [56] суммирование по состояниям s_1, s_2 можно было бы заменить интегрированием. Однако для рассматриваемых кластеров этого сделать нельзя. Можно показать [54], что дискретная природа спектра и высокие значения T_c приводят к плотности тока, которая значительно превышает аналогичную величину для обычных объемных сверхпроводников. Существенно, что основной вклад в сумму в правой части уравнения (12) вносят высшие оболочки. Для объемных сверхпроводников $j_m \propto E_F^{-2}$, в то время как для нанокластеров $j_m \propto (\Delta E)^{-2}$. Так как $E_F \gg \Delta E$, то значение j_m увеличивается. Кроме того, высокая степень

вырождения HOS, как и большое значение параметра щели, также способствуют увеличению j_m . Более детальный анализ показывает, что

$$\frac{j_m^{\text{cl}}}{j_m^{\text{b}}} \sim \frac{\Delta_{\text{cl}}}{\Delta_{\text{b}}} \frac{\Delta_{\text{cl}}}{\Delta E} \left(\frac{E_F}{\Delta E} \right)^2 (p_F R)^{-4},$$

где Δ_{cl} и Δ_{b} — энергетические щели в кластере и объеме, ΔE — энергетический интервал между HOS и LUS, R — радиус кластера. Например, для кластера Al_{56} мы получили $j_m^{\text{cl}}/j_m^{\text{b}} \approx 3 \times 10^2$. Вообще, для различных кластеров можно ожидать, что $j_m^{\text{cl}}/j_m^{\text{b}} \approx 10^2 - 10^3$. Таким образом, использование туннельной сети из кластеров важно не только потому, что это позволяет наблюдать макроскопический сверхпроводящий ток при высоких температурах, но также и потому, что амплитуду такого тока можно существенно увеличить.

Фазы в кластерах не имеют определенной величины; это следует из хорошо известного соотношения неопределенности между фазой и числом частиц. Поэтому фаза для каждого кластера не определена. Однако разность фаз, которая входит в выражение для джозефсоновского тока, имеет вполне определенное значение. На это обстоятельство указывалось в [56]. Как обычно, разность фаз определяется величиной переносимого тока.

Макроскопический сверхпроводящий ток может возникать в цепочке, составленной из кластеров (см. рис. 4). Если кластеры распределены на поверхности случайным образом, то такая цепь описывается перколяционной теорией. Схожий случай изучался в [57], где рассматривалась перколяционная сеть, образованная сверхпроводящими областями, вкрапленными в матрицу из нормального металла. Статья [57] посвящена так называемому гигантскому джозефсоновскому эффекту близости, обнаруженному для "псевдощелевого" состояния купратов [58]. В этом случае сверхпроводящие области образуют длинные перколяционные пути, проводящие джозефсоновский ток.

Такие сети из обычных сверхпроводников описаны в интересной статье [59], в которой анализируется похожая сеть. Маленькие наночастицы из Pb помещались в органическую матрицу ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{CO}_2\text{H}$). Если первоначальное число наночастиц было мало, то система в целом вела себя как диэлектрик. Увеличение числа наночастиц приводило к туннелированию между некоторыми из них и в конечном счете к образованию перколяционного пути. В результате наблюдался переход диэлектрик — металл. При уменьшении температуры происходил переход в сверхпроводящее состояние: с помощью магнетрии на основе SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) наблюдался эффект Мейснера. В работе [59] исследовались довольно большие наночастицы, но схожая картина могла бы наблюдаться и для рассматриваемых кластеров.

Необходимо, чтобы энергетические оболочки сохранялись при нанесении кластеров на поверхность. Однако оболочечная структура наблюдалась только для изолированных частиц, образующих кластерные пучки. Взаимодействие между кластером и поверхностью разрушает оболочечную структуру. Задача создания подложки (или матрицы), которая позволила бы обеспечить стабильность оболочечной структуры, представляет собой важную и интересную проблему для материаловедения.

7.2. Кластерные кристаллы

Используя металлические нанокластеры в качестве строительных блоков, можно создавать новые типы кристаллов (кластерные металлы). В этом случае решетка образуется кластерами, а не обычными "точечными" ионами. Такие твердые тела аналогичны молекулярным кристаллам. Джозефсоновский перенос заряда между соседними сверхпроводящими кластерами приведет к макроскопической сверхпроводимости. Такие металлы представляют собой туннельную сеть (см. раздел 7.1); в этом случае кластеры образуют упорядоченную трехмерную решетку. Пример такой системы — фуллериды, содержащие кластеры C_{60} . Мы уже упоминали (см. раздел 3) интересную статью [30]. Исследованию [32] предшествовало открытие сверхпроводимости в кристаллах C_{60} . Согласно [32] наилучший сценарий соответствует кластерам с наполовину заполненной оболочкой.

Интересные результаты изучения кластерных металлов Ga представлены в [60]. Кристаллы были образованы кластерами Ga_{84} ($N = 252$, так как каждый атом Ga содержит три валентных электрона). Был обнаружен сверхпроводящий переход при $T_c \approx 7,2$ К. Отметим, что разность между энергиями HOS и LUS в таком кластере довольно велика, поэтому нет оснований ожидать высоких значений T_c . Тем не менее значение $T_c \approx 7,2$ К заметно превышает величину $T_c^b \approx 1$ К для объемного Ga. Напомним, что существуют две модификации объемного Ga. В одной из них (упорядоченный кристалл) $T_c \approx 1$ К. Другая модификация (аморфная фаза) имеет более высокую критическую температуру, $T_c \approx 6$ К. Отсюда, казалось бы, следует, что кластеры, образующие рассматриваемый кристалл, имеют аморфную структуру. Однако рентгеновское исследование [60] показало, что ионы в кластерах из Ga упорядочены. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемое увеличение T_c ($1 \text{ К} \rightarrow 7,2 \text{ К}$) соответствует более высокой T_c в кластерах по сравнению с объемным значением.

8. Заключение

Металлические нанокластеры образуют новое семейство высокотемпературных сверхпроводников. Высокое значение критической температуры обусловлено оболочечной структурой их электронных спектров, и, как следствие, высокой степенью вырождения $2(2L + 1)$; орбитальный момент L для рассматриваемых кластеров велик. Высокая степень вырождения приводит к возникновению пика в плотности состояний на уровне Ферми.

Как известно, размерное квантование приводит к увеличению T_c ($\delta T_c / T_c \sim 2-3$); этот эффект был обнаружен в тонких пленках и гранулированных материалах [6–8, 61] и объяснен в [62]. Явление, рассматриваемое в настоящем обзоре, также связано с системами с размерным квантованием, но оно гораздо больше по масштабу и имеет совершенно другую природу, а именно обусловлено оболочечной структурой и высокой степенью вырождения орбитального движения.

Подчеркнем, что высокие значения T_c — не универсальное свойство всех металлических кластеров. Только некоторые кластеры удовлетворяют необходимым условиям (см. раздел 4), которые позволяют получить высокие значения T_c . В этом случае влияние эффекта спаривания подобно проявлению парных корреляций в

атомных ядрах, что представляет собой надежно установленную концепцию в ядерной физике.

Теоретическое рассмотрение [1–3] является строгим, однако экспериментальное обнаружение этого эффекта — крайне сложная задача, которая требует применения масс-спектропии для выделения конкретных кластеров, а также специальных методов приготовления пучков кластеров с различными температурами. Кроме того, необходимы измерения фотоэмиссии для определения электронного спектра, в частности величины энергетического интервала ΔE между HOS и LUS при $T > T_c$ и $T < T_c$. Спаривание должно приводить к появлению заметного различия ΔE в указанных двух температурных областях. Сегодня все указанные методики доступны, но совмещение их в одном эксперименте — серьезная проблема. Важным достижением явилось бы создание туннельной сети на основе кластеров, способной переносить макроскопический бездиссипативный ток при высоких температурах. В принципе это явление могло бы наблюдаться и при комнатных температурах.

Долгое время исследование новых материалов в основном ограничивалось системами, содержащими Nb. Открытие высокотемпературных купратов [33] и последующее замечательное развитие [34] (см. также [63]) было очень важным, и не только потому, что это привело к существенному увеличению T_c . Купраты не содержали Nb, т.е. прорыв произошел в совершенно новом направлении. Первоначально этот урок не был хорошо усвоен, и последующие 10–15 лет физическое сообщество занималось почти исключительно купратами. Однако в последние годы наблюдается совершенно новое развитие ситуации. Сейчас наряду с купратами изучается много новых и разных сверхпроводящих систем: рутениты, MgB_2 , борокарбиды, нитриды, фуллериды и т.д. Возродился также интерес к органическим материалам и системам с тяжелыми фермионами. Трудно назвать другое такое время, когда бы почти одновременно было синтезировано и изучено такое большое количество интересных и многообещающих систем.

В последнее время поиску материалов, являющихся сверхпроводниками при комнатных температурах, уделяется большое внимание [64]. Выдвинуто много интересных идей, в частности, касающихся исследования систем с отрицательной диэлектрической проницаемостью [65], синтеза кристаллов со специальными фононными спектрами [66], создания материалов с пористой структурой [67], изучения сверхпроводящего состояния, возникающего на поверхности раздела в гетероструктурах [68].

Как следует из анализа, проведенного в этом обзоре, нанокластеры образуют новую группу материалов, при изучении которых может быть обнаружена сверхпроводимость при комнатной температуре. Их тщательное исследование, которое требует совместных усилий физиков, химиков и материаловедов, представляет собой многообещающее и интересное направление.

Авторы признательны Дж. Фриделю и В.В. Кресину за многочисленные плодотворные дискуссии. Мы благодарны также М. Бисли, Ч. Чу, Р. Дайнесу, Л. Горькову, М. Тинкхаму и С. Вольфу. Исследования В.З.К. были поддержаны DARPA. Исследования Ю.Н.О. поддержаны РФФИ и BNTS (Россия – Австрия).

Список литературы

- Ovchinnikov Y N, Kresin V Z *Eur. Phys. J. B* **45** 5 (2005)
- Ovchinnikov Y N, Kresin V Z *Eur. Phys. J. B* **47** 333 (2005)
- Kresin V Z, Ovchinnikov Y N *Phys. Rev. B* **74** 024514 (2006)
- von Delft J, Ralph D C *Phys. Rep.* **345** 61 (2001)
- Perenboom J, Wyder P, Meier F *Phys. Rep.* **78** 173 (1981)
- Abeles B, in *Applied Solid State Science* Vol. 6 (Ed. R Wolfe) (New York: Academic Press, 1976) p. 1
- Dynes R C, Garno J P, Rowell J M *Phys. Rev. Lett.* **40** 479 (1978)
- Deutscher G *New Superconductors: From Granular to High T_c* (Hackensack, NJ: World Scientific, 2006)
- Ralph D C, Black C T, Tinkham M *Phys. Rev. Lett.* **74** 3241 (1995); **78** 4087 (1997)
- Black C T, Ralph D C, Tinkham M *Phys. Rev. Lett.* **76** 688 (1996)
- Tinkham M, Hergenrother J M, Lu J G *Phys. Rev. B* **51** 12649 (1995)
- Knight W D et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 2141 (1984)
- de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
- Brack M *Rev. Mod. Phys.* **65** 677 (1993)
- Fraundorf S G, Guet C *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **51** 219 (2001)
- Kresin V V, Knight W, in *Pair Correlations in Many-Fermion Systems* (Ed. V Z Kresin) (New York: Plenum Press, 1998) p. 245
- Ring P, Schuck P *The Nuclear Many-Body Problem* (New York: Springer Press, 1980)
- Schröder K E et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 2539 (1990)
- Pellarin M et al. *J. Chem. Phys.* **98** 944 (1993)
- Ichihara T et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **69** 109 (1986); Ruppel M, Rademann K *Chem. Phys. Lett.* **197** 280 (1992)
- Lermé J et al. *Chem. Phys. Lett.* **304** 19 (1999)
- Kresin V J. *Chem. Phys.* **128** 094706 (2008)
- Salem L *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (New York: W. A. Benjamin, 1966)
- Bohr A, Mottelson B R, Pines D *Phys. Rev.* **110** 936 (1958)
- Belyaev S T *Mat.-Fys. Medd. Danske Vid. Selsk.* **31** 131 (1959)
- Migdal A B *Nucl. Phys.* **13** 655 (1959)
- Labbé J, Barišić S, Friedel J *Phys. Rev. Lett.* **19** 1039 (1967)
- Anderson P W *J. Phys. Chem. Solids* **11** 26 (1959)
- Knight W, in *Novel Superconductivity* (Eds S A Wolf, V Z Kresin) (New York: Plenum Press, 1987) p. 47
- Barranco M et al. *Z. Phys. D* **22** 659 (1992)
- Boyaci H, Gedik Z, Kulik I O J. *Supercond.* **14** 133 (2001)
- Friedel J J. *Phys. II* (France) **2** 959 (1992)
- Bednorz J G, Müller K A *Z. Phys. B* **64** 189 (1986)
- Wu M K et al. *Phys. Rev. Lett.* **58** 908 (1987)
- Абрикосов А А, Горьков Л П, Дзялошинский И Е *Методы квантовой теории поля в статистической физике* 3-е изд. (М.: Добросвет, 2006) [Translated into English Abrikosov A A, Gor'kov L P, Dzyaloshinski I E *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* 1st Rev. English ed. (New York: Dover Publ., 1975)]
- Горьков Л П *ЖЭТФ* **34** 735 (1958) [Gor'kov L P *JETP* **7** 505 (1958)]
- Scalapino D J, in *Superconductivity* Vol. 1 (Ed. R Parks) (New York: M. Dekker, 1969) p. 449
- Grimvall G *The Electron-Phonon Interaction in Metals* (Amsterdam: North-Holland, 1981)
- Каракозов А Е, Максимом Е Г, Машков С А *ЖЭТФ* **68** 1937 (1975) [Karakozov A E, Maksimov E G, Mashkov S A *Sov. Phys. JETP* **41** 971 (1975)]
- Элиашберг Г М *ЖЭТФ* **39** 1437 (1960) [Eliashberg G M *Sov. Phys. JETP* **12** 1000 (1961)]
- Heiselberg H *Phys. Rev. A* **63** 043606 (2001)
- Yannouleas C, Broglia R A *Ann. Phys.* (New York) **217** 105 (1992)
- Cohen M, in *Superconductivity* Vol. 1 (Ed. R Parks) (New York: M. Dekker, 1969) p. 615
- McMillan W L *Phys. Rev.* **167** 331 (1968)
- Owen C S, Scalapino D J *Physica* **55** 691 (1971)
- Kresin V Z, Gutfreund H, Little W A *Solid State Commun.* **51** 339 (1984)
- Kresin V Z *Phys. Lett. A* **122** 434 (1987)
- Ekardt W *Phys. Rev. B* **29** 1558 (1984)
- Moro R et al. *Science* **300** 1265 (2003)
- Wrigge G, Astruk Hoffmann M, v. Issendorff B *Phys. Rev. A* **65** 063201 (2002); Wrigge G et al. *Eur. Phys. J. D* **24** 23 (2003)
- von Issendorff B, Cheshnovsky O *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56** 549 (2005)
- Cao B et al., arXiv:0804.0824
- Breaux G A et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 173401 (2005)
- Kresin V, Ovchinnikov Y "Cluster-based tunneling network", Preprint (Berkeley, CA Lawrence: Berkeley Laboratory, Univ. of California)
- Kulik I, Yanson I *The Josephson Effect in Superconductive Tunneling Structures* (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations 1972)
- Gobert D, Schollwock U, von Delft J *Eur. Phys. J. B* **38** 501 (2004)
- Kresin V, Ovchinnikov Y, Wolf S *Appl. Phys. Lett.* **83** 722 (2003)
- Bozovic I et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 167002 (2004)
- Weitz I et al. *J. Phys. Chem.* **104** 4288 (2004)
- Hagel J et al. *J. Low Temp. Phys.* **129** 133 (2002)
- Strongin M, Kammerer O, Parkin A *Phys. Rev. Lett.* **14** 949 (1965)
- Parmenter R *Phys. Rev.* **166** 392 (1968)
- Wolf S A, Kresin V Z (Eds) *Novel Superconductivity* (New York: Plenum Press, 1988)
- Гинзбург В Л *УФН* **175** 187 (2005) [Ginzburg V L *Phys. Usp.* **48** 173 (2005)]
- Chu C et al., cond-mat/0511166
- Pickett W J. *Supercond.* **19** 291 (2006)
- Zakhidov A et al. *Science* **282** 897 (1998)
- Reyren N et al. *Science* **317** 1196 (2007)

"Giant" strengthening of superconducting pairing in metallic nanoclusters: large enhancement of T_c and potential for room temperature superconductivity

V.Z. Kresin

Lawrence Berkeley Laboratory, University of California at Berkeley, CA 94720, USA

Tel. 1 (510) 48-69 91. Fax 1 (510) 482-25 30. E-mail: vzkresin@lbl.gov

Yu.N. Ovchinnikov

L.D. Landau Institute of Theoretical Physics, Russian Academy of Sciences,

ul. Kosygina 2, 117334 Moscow, Russian Federation,

Tel. (7-495) 702-93 17. Fax (7-495) 938-20 77. E-mail: ovc@itp.ac.ru

Max-Planck Institute for the Physics of Complex Systems, Dresden, D-01187, Germany

The last several years have witnessed an intense search for new superconducting systems. This review focuses on small metallic nanoclusters containing $n \sim 10^2 - 10^3$ free carriers. The delocalized cluster electrons form energy shells similar to those in atoms or nuclei. Under special but perfectly realistic conditions, superconducting pairing in such nanoclusters can become very strong, and they form a new family of high temperature superconductors. For realistic sets of parameters one can expect a high value of T_c (150 K) as well as strong modification of the energy spectrum. In principle, it is possible to raise T_c up to room temperature. Specific experiments aimed at detecting the phenomenon of pair correlation in nanoclusters can be proposed: spectroscopy, magnetic, and thermodynamic properties. The phenomenon is promising for the creation of high T_c superconducting tunneling networks, and hence macroscopic superconductivity.

PACS numbers: **36.40. -c**, **74.70. -b**, **74.78.Na**

Bibliography — 68 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178** (5) 449–458 (2008)

DOI: 10.3367/UFNr.0178.200805a.0449

Received 5 December 2007

Physics – Uspekhi **51** (5) (2008)