

В.І. ПЕНТЕГОВ, О.В. СЕМЕНОВ

Інститут фізики НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

## ПРО МОЖЛИВІСТЬ КУПЕРІВСЬКОГО ПАРУВАННЯ І НАДПРОВІДНОСТІ В ПОВЕРХНЕВИХ ЗОНАХ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

УДК 538.9

Обговорюється можливість надпровідного переходу в острівцевих плівках благородних металів, зокрема золота, на напівпровідниковій підкладці. Як відомо, об'ємна надпровідність у благородних металів відсутня, але в цьому випадку надпровідність можлива за рахунок поверхневих станів. Такі стани добре вивчені для межі благородний метал–вакуум і виникають з особливостей спектрів таких металів поблизу  $L$ -точки Бриллюена. Подібні стани мають виникати і на межі метал–напівпровідник. В останньому випадку взаємодія електронів, що приводить до куперівського парування, може забезпечуватися бозонними поверхневими збудженнями як фононної, так і колективної електронної природи на межі метал–напівпровідник. Взаємодія з поверхневими фононами ефективна за низьких енергій, тоді як за енергій порядку  $E_F$  (енергія Фермі поверхневої зони) переважає електрон–екситонна взаємодія, оптимальні умови для якої виникають за близьких значень глибин проникнення електронів і екситонів, як в металі, так і в напівпровіднику. Ми стверджуємо, що надпровідний перехід у таких острівцевих плівках має відбуватися за фононним механізмом, хоча й не подібним до механізму Бардіна–Купера–Шріффера (БКШ), але суттєву роль відіграють також нефононні взаємодії, які дають БКШ-подібний внесок у рівняння для енергетичної щільності. Нещодавно з'явилися повідомлення про експериментальне спостереження надпровідності за майже кімнатної температури в наноструктурах  $Au-Ag$ . На нашу думку, роль срібла в цих структурах, завдяки різниці електронегативностей, зводиться до ролі донора електронів до поверхневих станів, пов'язаних з  $Au$ , що збільшує величину  $E_F$  і приводить до зростання БКШ-подібного внеску нефононних взаємодій.

**Ключові слова:** благородні метали, острівцева плівка, поверхневі стани, надпровідність за кімнатних температур.

### 1. Вступ

Автори присвячують цю статтю пам'яті двох видатних фізиків-теоретиків, які померли в останні роки, Петра Михайловича Томчука та Ернста Анатолійовича Пашицького. П.М. Томчук, починаючи зі своїх піонерських робіт, зроблених в Інституті фізики Національної академії наук України

Цитування: Пентегов В.І., Семенов О.В. Про можливість куперівського парування і надпровідності в поверхневих зонах благородних металів. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 10, 718 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

(див., наприклад, роботи [1, 2], також [3] та посилання в ній), неодноразово звертався до теоретичного аналізу різних експериментально спостережуваних екзотичних явищ, пов'язаних з ефектами квантування в наночастинках золота та нагріванням електронного газу в плівках золотих острівців у зовнішніх полях. Є.А. Пашицький, який також присвятив усе своє життя Інституту фізики НАН України та мав видатні результати в галузі нефононних моделей надпровідності, зокрема високотемпературної, а також у теорії низьковимірних систем, був нашим учителем і давнім співробітником. У нашій роботі ми також намагаємося дослідити можливість існування досить незвичайних надпровідних властивостей золотих острівцевих

вих плівок. Цікаво, що єдина спільна публікація П.М. Томчука та Е.А. Папицького [4] стосувалася гіпотетичної можливості нефононної надпровідності в тонкій плівці виродженого напівпровідника, декорованої наночастинками довільного металу.

Останнім часом з'явилися повідомлення [5, 6] про експериментальне спостереження надпровідності за температури, близькій до кімнатної, в наноструктурах Au–Ag. У попередніх експериментах, узагальнених у роботі [5], ознаки надпровідності (такі як різке падіння опору під впливом магнітного поля) спостерігалися в досить рідкісних випадках серед багатьох виготовлених зразків, з дуже розбіжними значеннями  $T_c$ , які змінювалися під час термоцикування та були дуже нестабільними за навколишніх умов.

Однак, в останньому звіті [6] було запропоновано вдосконалену технологію атмосферостійкого мезоскопічного осадження тонких плівок Au–Ag з твердженням про повторювані значення  $T_c$ , близькі до кімнатної температури, з помірним розкидом. Найважливішим кроком у цій технології є хімічне осадження шару йоннопровідного оксиду металу з подальшою імплантацією йонів  $Ag^+$  та термічним осадженням наночастинок Au розміром близько 10 нм, що утворюють тонку острівцеву плівку. У випадку товстіших (безперервних) плівок не було жодних ознак надпровідності, як у випадку об'ємних благородних металів.

Таке загадкове явище спонукало нас теоретично дослідити можливість куперівської надпровідності в поверхневих станах наночастинок, пов'язаних із зонною структурою благородних металів.

## 2. Поверхневі стани

Схема поверхні Фермі (ПФ) благородного металу в гранецентрованій кубічній першій зоні Бріллюена (ЗБ) показана на рис. 1. В околицях точок  $L$  (областей гіперболічних ізоенергетичних поверхонь або “шийок” ПФ) ефективна маса в напрямку, нормальному до краю ЗБ, є негативною. З іншого боку, існує заборонена зона для об'ємних електронних станів у напрямку  $\Gamma - L$  через  $s - p$  гібридизацію, де можуть виникати поверхневі електронні стани.

Поверхневі електронні стани були передбачені Таммом ще в 1932 році [7] і з того часу спостерігалися експериментально за допомогою фотоемісії з

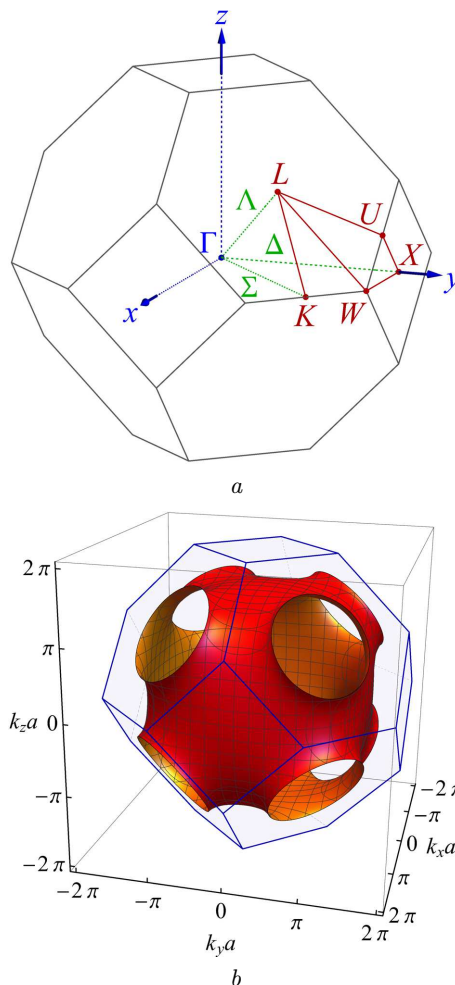


Рис. 1. Перша зона Бріллюена (а) та поверхня Фермі для металу з кристалічною ГЦК структурою у наближенні сильного зв'язку (b)

кутовим розрізненням для різних благородних металів (див., наприклад, роботи [8–10]). Їх існування можна пояснити простою моделлю в представленні ефективної маси, проілюстрованої на рис. 2, де поверхня (111) благородного металу описується прямокутним потенціальним бар'єром  $U$ . Періодичний потенціал всередині кристала перетворюється на ефективний тензор маси

$$\begin{pmatrix} m_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & m_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & -m_z \end{pmatrix}, \quad (1)$$

де напрямок  $z$  вибрано вздовж нормалі до межі розділу. З іншого боку межі розділу маса вважає-

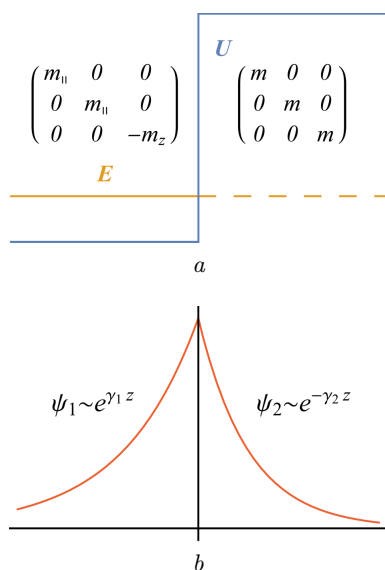


Рис. 2. Потенціальний бар'єр, пов'язаний з межею розділу (а) та хвильова функція по обидва боки від бар'єра (b)

ється ізотропною та рівною  $m$ . У цьому випадку для електронної хвильової функції маємо звичайну вимогу її неперервності на межі розділу,

$$\psi(z \rightarrow -0) = \psi(z \rightarrow +0), \tag{2}$$

тоді як друга гранична умова – неперервність похідної хвильової функції – замінюється в рамках підходу ефективної маси так званою умовою БенДанієля–Дьюка [11], що впливає з вимоги неперервності потоку ймовірностей,

$$-\frac{1}{m_z} \frac{d\psi_1}{dz} \Big|_{z \rightarrow -0} = \frac{1}{m} \frac{d\psi_2}{dz} \Big|_{z \rightarrow +0}. \tag{3}$$

Якщо вважати хвильову функцію з обох боків енергетичного бар'єра  $U$  експоненціально спадною в напрямку від межі,

$$\psi_1 \propto e^{\gamma_1 z}, \quad \psi_2 \propto e^{-\gamma_2 z}, \tag{4}$$

тоді рівняння Шредінгера дає нам співвідношення

$$\frac{k_{\parallel}^2}{2m_{\parallel}} + \frac{\gamma_1^2}{2m_z} = E = \frac{k_{\parallel}^2}{2m} - \frac{\gamma_2^2}{2m} + U, \tag{5}$$

де  $E$  – енергія квазічастинки, а  $k_{\parallel}$  – її квазіімпульс, паралельний межі розділу. Враховуючи, що

$$\frac{\gamma_1}{m_z} = \frac{\gamma_2}{m}, \tag{6}$$

що є наслідком рівняння (3), отримуємо вираз для дисперсії поверхневої зони

$$E(k_{\parallel}) = \frac{m_z}{m + m_z} \left[ U + \frac{k_{\parallel}^2}{2m_z} \left( \frac{m}{m_{\parallel}} + \frac{m_z}{m} \right) \right]. \tag{7}$$

У випадку поверхні благородного металу у вакуумі існування електронних поверхневих зон було чітко встановлено експериментально за допомогою фотоемісійної спектроскопії з кутовим розрізненням. Експериментальні дані, що ілюструють дисперсію поверхневих зон (7), можна знайти, наприклад, на рис. 11 у роботі [8], де досліджувалися поверхневі стани на поверхні міді (111). Слід зазначити, що наведена вище груба модель, де потенціальний бар'єр східчастої форми визначається роботою виходу металу  $W$  ( $U = W + E_F - E_L$ ) з  $W \approx (5,0 \pm 0,2)$  еВ та  $E_F - E_L \approx (0,8 \pm 0,1)$  еВ, а також  $m_z \approx (0,3 \pm 0,05)m$  для поверхонь (111) міді [8] та золота [10], значно завищує в рівнянні (7) відщеплення дна поверхневої зони від об'ємного стану в точці  $L$  (для кількісних оцінок необхідно враховувати принаймні потенціал сил зображення), але дає правильну якісну оцінку залежності від усіх параметрів. Поверхневі електронні стани також можуть існувати на деяких інших поверхнях благородних металів; див., наприклад, [12, рис. 3], де показані проєкції 3D ЗБ золота на кілька площин, таких як (111), (100), (110) та (112), та відповідні 2D ЗБ, із затіненими областями, що представляють області існування поверхневих станів. На відміну від випадку (111), коли заповнені поверхневі стани розташовані в центрі 2D ЗБ, у всіх інших випадках поверхневі стани з'являються поблизу країв відповідних 2D ЗБ. Однак, нижче всі оцінки будуть виконані для поверхні (111).

### 3. Надпровідність на поверхневих станах. Бозони, що опосередковують електрон-електронну взаємодію

Проблема поверхневої або інтерфейсної надпровідності має досить довгу історію. Ідея надпровідності (НП) у поверхневих станах Тамма була запропонована Кіржніцем та Гінзбургом [13] у рамках звичайної схеми Бардіна–Купера–Шріффера (БКШ), але з поверхневими фононами та 2D щільністю електронних станів. Потім Гінзбург [14, 15] та Аллендер, Брей та Бардін [16] звернули увагу на екситонний механізм НП, але для

об'ємних станів, віддзеркалених від межі метал-напівпровідник. Плазмонний механізм розглядався Папицьким [17] для межі двох напівпровідників: одного з виродженими легкими електронами, а іншого – з важкими дірками.

Тут ми припустимо, що золота наночастинка має межу розділу з деяким не виродженим напівпровідником  $n$ -типу з позитивною ефективною масою, що задовольняє умові існування інтерфейсних електронних станів, і розглянемо бозонні інтерфейсні стани, можливі в цьому випадку та необхідні для виникнення притягальної електрон-електронної взаємодії. Це – акустичні фонони типу Релея (на поверхні) або типу Стоунлі (на межі розділу), нормально поляризовані відносно поверхні (межі розділу), що складаються з поздовжньої ( $l$ ) та поперечної ( $t$ ) частин (пов'язаних граничними умовами неперервності тензорів напружень та зміщень) та мають відповідні глибини проникнення [18]

$$\lambda_{l,t}^{\pm} = \left[ q_{\parallel}^2 - \left( \frac{\omega}{s_{l,t}^{\pm}} \right)^2 \right]^{-1/2}, \quad (8)$$

де  $s_{l,t}^{\pm}$  – швидкості звуку об'ємних  $l$ - та  $t$ -хвиль у середовищі  $z > 0$  (+) та  $z < 0$  (–) відповідно.

На вищих частотах існують інтерфейсні  $p$ -поляризовані поляритони оптичного фононного типу та екситонного (або гібридизованого плазмон-екситонного) типу з  $|\mathbf{H}| \sim [\omega/(qc)] |\mathbf{E}|$  (тут  $\omega$  та  $q$  – частота та імпульс бозонного збудження, а  $c$  – швидкість світла). Оцінимо їх спектр у найпростішому наближенні. Це можна зробити у важливій короткохвильовій (по відношенню до  $q_{\parallel}$ ) області, де магнітним полем можна знехтувати в квазістатичному наближенні

$$q^2 \equiv q_{\parallel}^2 + q_z^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \rightarrow 0 \quad (q_z^2 < 0), \quad (9)$$

використовуючи одне рівняння Максвелла для поля електричного зміщення  $\text{div } \mathbf{D} = 4\pi\rho$  з граничною умовою  $D_z^+ - D_z^- = 4\pi\sigma \equiv 4\pi en_s$ , де  $\rho$  та  $\sigma$  – це 3D та 2D густини заряду відповідно. Якщо припустити додаткову граничну умову вільної межі розділу (з нульовими коливаннями об'ємної щільності електронних станів на ній), то  $n_s$  визначається тільки малим відхиленням від рівноважної щільності  $\delta N_s$  поверхневих електронних

станів. Якщо також припустити ізотропну діелектричну функцію в обох середовищах  $\mathbf{D}^{\pm} = \varepsilon^{\pm} \mathbf{E}^{\pm}$  та знехтувати дисипацією та об'ємною (квадратичною за  $q$ ) просторовою дисперсією в напівпровіднику, то дисперсія квазістатичних поверхневих збуджень визначається з рівняння:

$$\varepsilon^+(\omega, q \rightarrow 0) + \varepsilon^-(\omega, q \rightarrow 0) = \frac{4\pi e^2 N_s q_{\parallel}}{m_s \omega^2}. \quad (10)$$

Тут

$$\varepsilon^- = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (11)$$

де  $\omega_p$  – об'ємна плазмова частота золота, а

$$\varepsilon^+ = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1,2} \frac{\alpha_j}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_{0j}^2} + i\delta_j \frac{\omega}{\omega_{0j}^2}}, \quad (12)$$

де індекс  $j = 1$  означає оптичний фонон (для спрощення передбачається лише один), а  $j = 2$  – електрон-дірковий екситон,  $\omega_{0j}$  та  $\alpha_j$  – це частоти об'ємних поперечних збуджень та сили їх осциляторів відповідно,  $\varepsilon_{\infty}$  – це високочастотна ( $\omega \gg \gg \omega_{0j}$ ) межа  $\varepsilon^+$ , а  $m_s$  – це ефективна маса поверхневого електронного стану. Для наведеної вище простої моделі [див. рівняння (7)] маємо

$$m_s = m_{\parallel} \frac{m(m + m_z)}{m^2 + m_{\parallel} m_z}. \quad (13)$$

Глибина проникнення цих поверхневих збуджень визначається уявною  $z$ -компонентою хвильового вектора та приблизно дорівнює  $\lambda_{ex} \equiv |q_z|^{-1} \approx q_{\parallel}^{-1}$  [див. рівняння (9)].

Оцінимо, які види збуджень на межі напівпровідник-золото можуть робити внески до куперівського парування. Їх частоти повинні бути меншими за енергію Фермі електронних станів на межі розділу. Очевидно, що це – акустичні збудження на межі розділу типу Стоунлі, згадані вище, та оптичні фонони на межі розділу з незначною об'ємною просторовою дисперсією, добре відокремлені від вищих електронних збуджень при  $\omega_{01} \ll (\omega_{02}, \omega_p)$ , та з частотою (див. рівняння (10))

$$\omega_1 \approx \omega_{01} \left[ 1 - \frac{\alpha_1 \omega_{01}^2}{2\omega_p^2 (q_{\parallel})} \right], \quad (14)$$

де

$$\omega_p^2 (q_{\parallel}) = \omega_p^2 \left( 1 + \frac{4\pi e^2 N_s}{m_s} q_{\parallel} \right). \quad (15)$$

Тут об'ємна частота  $\omega_p \approx 2,5$  еВ для золота, і ми припускаємо, що  $\omega_{01} \approx 0,05$  еВ та  $\omega_{02} \approx 2$  еВ для напівпровідника. Енергія Фермі поверхневих станів (111) становить близько 0,45 еВ для міді [8] та для золота [10]. Але у випадку інтерфейсних станів, якщо дно зони провідності напівпровідника набагато ближче за енергією до рівня Фермі, ніж робота виходу у вакуум, то, згідно з (7), розщеплення об'ємних та інтерфейсних електронних станів у точці  $L$  також має бути набагато меншим, ніж для випадку вільної поверхні (порядку 0,1 еВ). З іншого боку, вища електронегативність срібла може бути причиною електронного легування наночастинок золота внаслідок їх контакту зі срібними наночастинами, що, у свою чергу, повинно збільшити рівень Фермі в золотих наночастинках. Ці два фактори (зниження дна зони та підвищення рівня Фермі) можуть збільшити енергію Фермі інтерфейсних станів до значень  $\leq 1$  еВ.

Що стосується бозонних збуджень колективної електронної природи на межі розділу, то існують дві гібридизовані плазмон-екситонні гілки (позначені нижче як 2 та 3), які відокремлені від оптичного фононного розв'язку (позначеного як 1) рівняння (10):

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \omega_{02}^2 \left( 1 + \frac{\alpha_2}{1 + \varepsilon_\infty} \right) + \frac{\tilde{\omega}_p^2(q_{\parallel})}{1 + \varepsilon_\infty} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\tilde{\omega}_p^2(q_{\parallel}) \cdot \omega_{02}^2}{(1 + \varepsilon_\infty) \left[ \omega_{02}^2 \left( 1 + \frac{\alpha_2}{1 + \varepsilon_\infty} \right) + \frac{\tilde{\omega}_p^2(q_{\parallel})}{1 + \varepsilon_\infty} \right]^2}} \right] \right\}, \quad (16)$$

де

$$\tilde{\omega}_p^2(q_{\parallel}) = \omega_p^2 \left( 1 + \alpha_1 \omega_{01}^2 + \frac{4\pi e^2 N_s}{m_s} q_{\parallel} \right). \quad (17)$$

Верхня гілка  $\omega_3$  (знак “+” в (16)) завжди вища за поперечну частоту об'ємного екситона  $\omega_{02}$  і не є цікавою з точки зору можливості парування, тоді як нижня гілка  $\omega_2$  (знак “-”) в розумному діапазоні параметрів ( $\varepsilon_\infty \approx 10-20$ ,  $\alpha_2 \approx 2-3$ ) може бути меншою за енергію Фермі інтерфейсних електронних станів ( $\omega_2 \approx 0,7-0,8$  еВ) і може

сприяти їх куперівському паруванню. З рівнянь (10)–(12) видно, що двовимірні електронні стани на поверхні/межі розділу металу не підтримують власний низькочастотний плазмон з характерною квадратно-кореневою дисперсією (на відміну від випадку провідної 2D системи, затиснутої між двома діелектричними середовищами), але сприяють лінійній просторовій дисперсії оптичного фонона та гібридизованих плазмон-екситонних хвиль на межі розділу.

#### 4. Розмірне квантування та надпровідність на поверхневих станах

Як згадувалося у вступі, мотивацією для цієї роботи стали вимірювання надпровідності, проведені на острівцевих плівках, тому нам потрібно врахувати вплив розмірного квантування в наночастинках. Якби нанозерна мали правильну сферичну форму, вони мали б набір дискретних квантових рівнів. Енергії рівнів з орбітальними квантовими числами  $l = n$  були б приблизно пропорційні  $n^2$ , з виродженням  $2n + 1$ . Теорію таких скінченних фермі-систем, включно з проблемою їхніх надпровідних властивостей, розробив А.Б. Мігдал [19]. У більш реалістичному випадку сплющеного сфероїда виродження енергетичних рівнів зникає, але щільність станів має різкі максимуми, що визначаються характерними розмірами в системі.

Типовий розмір частинки Au становить близько 10–15 нм, що дає нижню межу хвильових векторів та частот бозонних мод, згаданих вище. Верхня межа відповідних імпульсів для поверхневих станів визначається діаметром  $k_{\max} \sim 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  “шийки” ПФ. У випадку експерименту Au–Ag роль Ag, що має вищу електронегативність, може полягати в легуванні електронами та заповненні вищих енергетичних рівнів у наночастинках Au.

Припустимо, що енергетичний інтервал  $\omega$  між найвищим частково заповненим рівнем та всіма іншими заповненими рівнями більший за  $k_{\max} s$ , де  $s$  – швидкість хвилі Стоунлі на межі розділу золото–напівпровідник. У цьому випадку такий рівень робить окремий внесок у рівняння для надпровідної щільності, яке в першому наближенні можна записати у вигляді

$$\Delta = \nu V_0 + \lambda \int_{-\Omega}^{-\omega} \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \xi^2}} d\xi, \quad (18)$$

де  $\Delta$  – надпровідна щільність за нульової температури,  $\Omega$  – енергетичний масштаб електрон-бозонної взаємодії,  $V_0$  представляє взаємодію електронів на окремому рівні (з виродженням  $\nu$ ) з акустичними фононами типу Стоунлі, тоді як сума, що відповідає внеску глибших рівнів, може бути представлена як інтеграл типу БКШ з ефективною константою взаємодії  $\lambda$ , що описує електрон-фононну, а також електрон-екситонну взаємодії на цих рівнях. Це рівняння можна переписати у вигляді

$$\delta \left( 1 - \lambda \ln \left[ \frac{1 + \sqrt{\delta^2 + 1^2}}{x + \sqrt{\delta^2 + x^2}} \right] \right) = \frac{\nu V_0}{\Omega}, \quad (19)$$

де  $\delta = \Delta/\Omega$  та  $x = \omega/\Omega$ .

Розв'язок рівняння (19) показано на рис. 3 суцільною кривою (параметри для графіка були обрані відповідно до обговорення в кінці цього розділу). Тут, завдяки існуванню окремого найвищого частково заповненого енергетичного рівня, надпровідна щільність  $\Delta$  (і критична температура  $T_c$ ) для малих значень  $\lambda$  є скінченною, всупереч звичайній експоненціальній залежності БКШ. У тій самій грубій моделі, яка привела до рівняння (18), критичну температуру  $T_c$  можна апроксимувати таким чином:

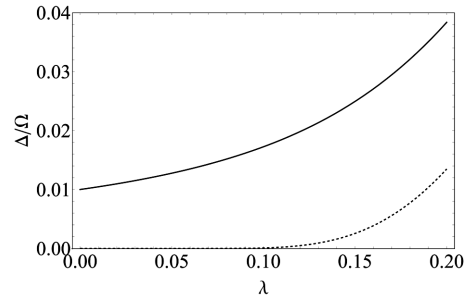
$$T_c \approx \frac{1}{2} \frac{\nu V_0}{1 - \alpha \lambda \ln \left( \frac{\Omega}{\omega} \right)}, \quad (20)$$

де  $\alpha \approx 1$  слабо залежить від  $\omega$ . Залежність співвідношення  $2\Delta/T_c$  від  $\lambda$ , розрахована згідно з формулами (20) та (19), має характер, явно відмінний від БКШ, та показана на рис. 4.

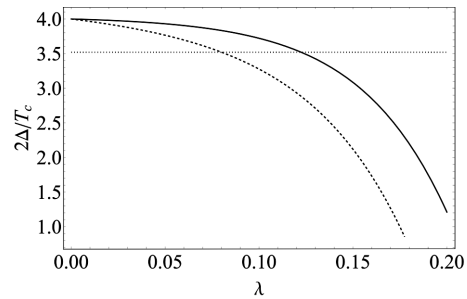
Електрон-фононна взаємодія має вигляд (див., наприклад, [20])

$$V_0 = \frac{k_{\max}^2 \Xi^2}{Ms^2}, \quad (21)$$

де  $\Xi$  – матричний елемент потенціалу деформації,  $M$  – атомна маса, а  $s$  – швидкість звуку. Взаємодія  $V_0$  у цьому випадку може бути досить великою, оскільки вона визначається акустичною модою, квадрат швидкості якої входить у знаменник виразу для відповідної константи взаємодії. Для поверхневих фононів ця швидкість повинна бути навіть нижчою за поперечну швидкість об'ємного звуку, тоді як потенціал деформації повинен бути того ж порядку величини, що й для поздовжніх об'ємних мод [21]. Інші взаємодії  $V_i$  визначаються модами вищих енергій, такими як оптичні



**Рис. 3.** Залежність надпровідної щільності від константи взаємодії  $\lambda$  згідно з рівнянням (19), при  $\nu V_0/\Omega = 0,01$  та  $\omega/\Omega = 0,01$  (суцільна крива), та звичайна БКШ залежність (пунктирна крива)



**Рис. 4.** Співвідношення  $2\Delta/T_c$  згідно з рівняннями (20) та (19) за  $\nu V_0/\Omega = 0,01$  та  $\omega/\Omega = 0,01$  як функція константи взаємодії  $\lambda$  для  $\alpha = 1$  (суцільна крива) та  $\alpha = 1,14$  (штрихова крива), а також стандартне співвідношення БКШ  $2\Delta/T_c \approx 3,52$  (пунктирна лінія)

фонони на межі розділу та гібридизовані плазмон-екситони, а відповідні константи взаємодії входять у вираз для щільності та критичної температури через ефективну константу взаємодії  $\lambda$ , яка також включає ефективну щільність станів, що відповідає низько розташованим рівням.

Оцінки  $k_{\max}s$  та розщеплень 2D електронних рівнів  $\omega$ , дають кілька міліелектронвольт (десятки К), тоді як для  $\Omega = \omega_2 (q_{\parallel} = k_{\max})$  (див. (16)) маємо  $\Omega \approx 0,7-0,8$  еВ. Отже, згідно з рівнянням (20), в сутності фононний, хоча й не БКШ-подібний, механізм надпровідності може бути значно посилений нефононним БКШ-подібним механізмом, навіть для відносно малих значень  $\lambda \approx 0,1$ .

## 5. Висновки

Ми показали, що розмірне квантування поверхневих станів може суттєво змінити характер куперівського парування поблизу межі розділу металу

з діелектриком або напівпровідником. Критична температура надпровідного переходу в цьому випадку повинна бути пропорційною константі взаємодії 2D електронів з інтерфейсними акустичними модами типу Стоунлі. Високочастотні моди, такі як інтерфейсні оптичні фонони та гібридизовані плазмон-екситони, можуть помітно підвищувати  $T_c$ , але їхній внесок можна описати в рамках БКШ-подібного підходу.

Слід зазначити, що якщо рівень Фермі достатньо близький до зони провідності напівпровідника, то глибина проникнення поверхневої електронної хвильової функції може бути достатньо великою, щоб забезпечити перколяцію між наночастинками з встановленням надпровідного стану у всій острівцевій плівці. Така ситуація може виникнути в експериментах, згаданих у вступі, через легування електронами острівців Au нанозернами Ag.

*Ми висловлюємо подяку А.Л. Касаткіну за корисні пропозиції щодо теми цієї роботи та І.С. Ганджі за звернення нашої уваги на статтю [4] Е.А. Пашицького та П.М. Томчука.*

1. P.M. Tomchuk, R.D. Fedorovich. Emission of hot electrons from thin metal films. *Sov. Phys. Solid State* **8**, 226 (1966) [original publication in *Fiz. Tverd. Tela* **8**, 276 (1966)].
2. P.M. Tomchuk, R.D. Fedorovich. Conductivity of thin metallic films having an island structure. *Sov. Phys. Solid State* **8**, 2510 (1966) [original publication in *Fiz. Tverd. Tela* **8**, 3131 (1966)].
3. Y. Bilotsky, P.M. Tomchuk. Peculiarity of electron–phonon energy exchange in metal nanoparticles and thin films. *Surf. Sci.* **602**, 383 (2008).
4. E.A. Pashitskii, P.M. Tomchuk. Superconductivity in quantizing superconducting films with a granulated metallic coating. *JETP Lett.* **9**, 218 (1969) [original publication in *Pis'ma ZhETF* **9**, 367 (1969)].
5. S.K. Saha, P. Mondal, N. Vasudeva *et al.* Unconventional properties of engineered Au–Ag nanostructures. *Supercond. Sci. Technol.* **35**, 084001 (2022).
6. S. Hazra, S. Chatterjee, B.N. Pal. Observation of near room temperature thin film superconductivity of atmospherically stable Ag–Au mesoscopic thin film. *arXiv: 2302.09974* (2023).
7. I. Tamm. Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. *Zs. Physik* **76**, 849 (1932).
8. P.O. Gartland, B.J. Slagsvold. Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the face of copper. *Phys. Rev. B* **12**, 4047 (1975).

9. G.V. Hansson, S.A. Flodstrom. Angular-resolved photoemission from low-index crystal faces of silver–bulk and surface contributions. *Phys. Rev. B* **17**, 473 (1978).
10. G.V. Hansson, S.A. Flodstrom. Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold. *Phys. Rev. B* **18**, 1572 (1978).
11. D.J. BenDaniel, C.B. Duke. Space-charge effects on electron tunneling. *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966).
12. P. Heimann, H. Miosga, H. Neddermeyer. Occupied surface-state bands in sp gaps of Au(112), Au(110), and Au(100) faces. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 801 (1979).
13. V.L. Ginzburg, D.A. Kirzhnits. On the superconductivity of electrons at the surface levels. *Sov. Phys. JETP* **19**, 269 (1964) [original publication in *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 397 (1964)].
14. V.L. Ginzburg. The problem of high temperature superconductivity. *Contemporary Physics* **9**, 355 (1968).
15. V.L. Ginzburg. The problem of high-temperature superconductivity. II. *Sov. Phys. Uspekhi* **13**, 335 (1970) [original publication in *Usp. Fiz. Nauk* **101**, 185 (1970)].
16. D. Allender, J. Bray, J. Bardeen. Model for an exciton mechanism of superconductivity. *Phys. Rev. B* **7**, 1020 (1973).
17. E.A. Pashitskii. Superconductivity in lamellar semiconducting structures. *Sov. Phys. JETP* **29**, 362 (1969) [original publication in *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **56**, 662 (1969)].
18. *Acoustic Surface Waves*. Edited by A.A. Oliner (Springer-Verlag, 1978) [ISBN: 978-3662309179].
19. A.B. Migdal. *Theory of Finite Fermi Systems and Application to Atomic Nuclei* (John Wiley and Sons Inc, 1967) [ISBN: 978-0470602454].
20. W.L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
21. E.A. Pashitskii. Cooper pairing of two-dimensional electrons in a quantizing magnetic field and the fractional quantum Hall effect. *Low Temp. Phys.* **25**, 690 (1999) [original publication in *Fiz. Nizk. Temp.* **25**, 920 (1999)].

Одержано 30.06.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

*V.I. Pentegov, A.V. Semenov*

#### ON THE POSSIBILITY OF COOPER PAIRING AND SUPERCONDUCTIVITY IN THE SURFACE BANDS OF NOBLE METALS

We discuss the possibility of a superconducting transition in island films of noble metals, in particular gold, on a semiconductor substrate. As is well known, bulk superconductivity is absent in noble metals, but, in this case, superconductivity may be possible due to the surface states. Such states are well studied for the noble metal–vacuum interface and arise from the peculiarities of the spectra of such metals near the  $L$ -point of the Brillouin zone. Similar states should also occur at the metal–semiconductor interface. In the latter case, the interac-

tion of electrons leading to Cooper pairing can be provided by bosonic surface excitations of both phonon and collective electron nature at the metal–semiconductor interface. The interaction with surface phonons is effective at low energies, while, at energies of the order of  $E_F$  (the Fermi energy of the surface band), the electron–exciton interaction becomes predominant, the optimal conditions for the latter arise at close values of the penetration depths for electrons and excitons, both in the metal and in the semiconductor. We argue that the superconducting transition in such island films should be governed by a phonon mechanism, although not similar to the Bardin–Cooper–Schrieffer (BCS) one, but that non-phonon interac-

tions also play a significant part, providing a BCS-like contribution into the equation for the superconducting gap. Recently, there have been reports on the experimental observation of superconductivity at almost room temperature in Au–Ag nanostructures. In our opinion, the role of silver in these structures, due to the difference in electronegativity, is reduced to the role of an electron donor to the surface states associated with Au, which increases the value of  $E_F$  and leads to an increase in the BCS-like contribution of the non-phonon interactions.

*Keywords:* noble metals, island film, surface states, room-temperature superconductivity.