

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Praca magisterska

Rafał Domaradzki

kierunek studiów: fizyka techniczna

Nadprzewodnictwo w cienkich warstwach metalicznych

Opiekun: dr inż. Paweł Wójcik

Kraków, wrzesień 2016

Oświadczam,	świadomy	odpowiedzialności	karnej	za	poświadczenie	nieprawdy,	że
niniejszą prace	२ dyplomow	ą wykonałem osobiś	cie i sam	odz	ielnie i nie korzys	stałem ze źró	deł
innych niż wymienione w pracy.							
					(czytelny podp	ois)

Spis treści

1. W	/prowadzenie	4
	Wstęp	
	Cel pracy	
1.3.	Zawartość pracy	5
2. In	formacje teoretyczne	6
2.1.	Równanie Bogoliubova-de Gennes	6
2.2.	Przygotowanie równania BdG do obliczeń numerycznych	7
3. Ol	bliczenia numeryczne i ich wyniki	12
4. Po	odsumowanie	12

1. Wprowadzenie

1.1. Wstęp

W ostatnich latach dokonał się bardzo duży postęp w nanotechnologii, który umożliwia wytwarzanie wysokiej jakości metalicznych nanostruktur, takich jak nanowarstwy, nanodruty oraz nanocząstki. W roku 1963 Blatt i Thomson zapoczątkowali badania nad kwantowym efektem rozmiarowym i jego wpływem na fazę nadprzewodzącą w cienkich warstwach metalicznych [1]. Ich praca dowiodła istnieniu oscylacji temperatury krytycznej w funkcji grubości warstwy, które są efektem wynikającym z ograniczenia ruchu elektronu w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy. Gdy rozmiary układu stają się porównywalne do długości fali elektronu na poziomie energii Fermiego w modelu elektronów swobodnych sfera Fermiego zostaje rozszczepiona na układ dyskretnych dwuwymiarowych podpasm parabolicznych, których energia wzrasta wraz ze zmniejszającą się grubością warstwy. Teoria przewiduje, że za każdym razem, gdy dno podpasma przechodzi przez poziom Fermiego następuje znaczny wzrost temperatury krytycznej w postaci piku. Niestety przez długi czas eksperymenty nie były w stanie tego wykazać, a spowodowane to było trudnościami technicznymi w wytwarzaniu jednorodnych warstw, które zwykle były polikrystaliczne i zawierały dużą liczbę defektów. Obecnie wiele trudności w wytwarzaniu warstw o odpowiedniej jakości zostało pokonanych, co ponownie otworzyło tematykę oscylacji temperatury krytycznej w nanowarstwach.

Ostatnio, Guo i in. w artykule [2] opisali wytwarzanie nanowarstw ołowiu na podłożu krzemowym i zaobserwowali wspomniane wyżej oscylacje temperatury krytycznej w funkcji liczby monowarstw ołowiu. Bezpośredni związek tych oscylacji z kwantowym efektem rozmiarowym został potwierdzony niezależnie przez pomiar energii stanów związanych w studni kwantowej przy użyciu spektroskopii fotoemisyjnej. Wyniki pomiarów zaprezentowane w [2] dotyczyły jednak tylko warstw o grubości większej niż 20 ML (z ang. monolayer — monowarstwa) z powodu występowania problemu stabilności termodynamicznej cieńszych warstw od 20 ML składających się z parzystej liczby monowarstw. Badania nad nanowarstwami ołowiu zostały także rozszerzone przez Eom i in. w artykule [3], w którym oscylacje T_c zostały potwierdzone w warstwach ołowiu o grubości 5 — 18 ML. W eksperymencie tym temperatura krytyczna była mierzona za

pomocą skaningowej mikroskopii tunelowej co pozwoliło na uniknięcie niejasności związanych z obecnością warstwy złota, koniecznej w pomiarach transportowych przeprowadzanych w pracy [2]. Odkryto istnienie bezpośredniej zależności pomiędzy oscylacjami gęstości stanów na poziomie Fermiego oraz oscylacjami temperatury krytycznej. Dodatkowo, pomiary temperatury krytycznej dla warstw ołowiu na podłożu krzemowym wykazały istnienie oscylacji z okresem dwóch nanowarstw atomowych (z ang. bilayer lub even-odd oscillations). Jak wykazano, temperatura krytyczna dla warstw o parzystej liczbie monowarstw jest większa niż dla warstw o nieparzystej ich liczbie w odpowiednich zakresach grubości warstw. Ta zależność zmienia się z okresem 7 – 9 ML co zostało zaobserwowane w wielu eksperymentach [4] [5] [6].

Obecnie nadal prowadzi się badania dotyczące tego zjawiska co widać na przykładzie pracy Zhanga i in. [7] opublikowanej w 2010 r., w której badają oni nadprzewodnictwo nanowarstw ołowiu oraz indu o grubości 1 ML na podłożach krzemowych. Podobnie w pracy Navarro-Moratalla i in. [8] z lutego tego roku bada się nadprzewodnictwo w cienkich warstwach, ale już nie metalicznych tylko półprzewodnikowych wykonanych z TaS₂. Tak samo niniejsza praca jest przykładem, że temat ten nie został zapomniany i wiele takich badań zostanie jeszcze wykonanych w przyszłości.

1.2. Cel pracy

Do napisania

1.3. Zawartość pracy

Do napisania

2. Informacje teoretyczne

2.1. Równanie Bogoliubova-de Gennes

Istnieje wiele modeli teoretycznych wyjaśniających zjawisko nadprzewodnictwa. Jednym z głównych przykładów jest teoria BCS (nazwa pochodzi od inicjałów jej twórców: Johna Bardeena, Leona Coopera i Roberta Shrieffera), która zakłada, że w stanie nadprzewodzącym elektrony przewodnictwa metalu (fermiony) mogą łączyć się w pary (pary Coopera), które są bozonami i podlegają kondensacji Bosego-Einsteina. Za wyjaśnienie mikroskopowej natury nadprzewodnictwa twórcy tej teorii w 1972 r. dostali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki [9].

Na podstawie teorii BCS Nikolay Bogoliubov wprowadził formalizm matematyczny, który następnie dzięki pomocy Pierre-Gilles de Gennes ewoluował w równanie Bogoliubova-de Gennes [10]. Równanie to dobrze nadaje się do opisu nadprzewodzących właściwości układów mikroskopowych, w których występują nieciągłości (takie jak brzegi nanowarstw) dlatego też zostanie tutaj użyte.

Postać równania Bogoliubova-de Gennes jest następująca:

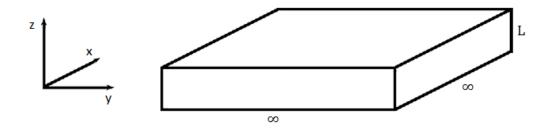
$$\begin{pmatrix} H_e & \Delta(\vec{r}) \\ \Delta^*(\vec{r}) & -H_e^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_i(\vec{r}) \\ V_i(\vec{r}) \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} U_i(\vec{r}) \\ V_i(\vec{r}) \end{pmatrix} \tag{1}$$

gdzie $H_e=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+U(\vec{r})-\mu$ jest hamiltonianem dla elektronu, μ – potencjał chemiczny, $\Delta(\vec{r})$ – parametr porządku, $U_i(\vec{r})$ i $V_i(\vec{r})$ – elektronowe i dziurowe funkcje falowe, E_i – energie własne układu.

Równanie Bogoliubova-de Gennes jest bardzo dobrym narzędziem do badania właściwości nadprzewodzących w nanowarstwach metalicznych jednak ma jedną istotną wadę – obliczenia numeryczne są zbyt długotrwałe. Można ją częściowo wyeliminować poprzez zastosowanie pewnych przybliżeń, które zostały przedstawione w poniższym podrozdziale.

2.2. Przygotowanie równania BdG do obliczeń numerycznych

Jako pierwsze przybliżenie zakładamy, że nanowarstwa ma nieskończoną powierzchnie i skończoną grubość *L* jak to zostało przedstawione na Rysunek 1:



Rysunek 1. Schemat nanowarstwy

W tym przypadku możemy funkcje falowe zapisać w postaci fal płaskich będących rozwiązaniem równania Schrödingera dla cząstki swobodnej:

$$U_i(\vec{r}) = \frac{e^{ik_x x}}{\sqrt{L_x}} \frac{e^{ik_y y}}{\sqrt{L_y}} U_i(z)$$
(2)

$$V_i(\vec{r}) = \frac{e^{ik_x x}}{\sqrt{L_x}} \frac{e^{ik_y y}}{\sqrt{L_y}} V_i(z)$$
(3)

Następnie zakładając $U(\vec{r})=0$ wstawiamy równania (2) i (3) do równania (1) otrzymując:

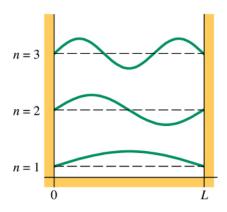
$$\begin{pmatrix}
-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & \Delta(z) \\
\Delta^*(z) & \frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dz^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
U_i(z) \\
V_i(z)
\end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} U_i(z) \\
V_i(z)
\end{pmatrix} \tag{4}$$

$$\operatorname{gdzie} k^2 = k_x^2 + k_y^2$$

Dodatkowo w kierunku osi "z" układ ma postać nieskończonej studni potencjału (**Rysunek 2**), a z mechaniki kwantowej wiemy, że funkcje oraz wartości własne nieskończonej studni potencjału są następującej postaci:

$$\varphi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L}, \quad n = 1, 2, \dots$$
 (5)

$$\xi_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_e L^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$
 (6)



Rysunek 2. Funkcje falowe nieskończonej studni potencjału

Funkcje własne nieskończonej studni potencjału stanowią bazę zupełną, dlatego możemy zapisać $(U_i(z), V_i(z))$ w ich bazie:

$$\binom{U_i(z)}{V_i(z)} = \sum_{n=1}^N \binom{U_n}{V_n} \varphi_n(z) = \sum_{n=1}^N \binom{U_n}{V_n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L}$$
 (7)

Równanie to wstawiamy do (4) otrzymując dwa równania:

$$\left(-\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}}\frac{d^{2}}{dz^{2}} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu\right) \sum_{n=1}^{N} U_{n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} + \Delta(z) \sum_{n=1}^{N} V_{n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L}
= E_{n} \sum_{n=1}^{N} U_{n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L}$$
(8)

$$\left(\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}}\frac{d^{2}}{dz^{2}} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} + \mu\right) \sum_{n=1}^{N} V_{n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} + \Delta^{*}(z) \sum_{n=1}^{N} U_{n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L}
= E_{n} \sum_{n=1}^{N} V_{n} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L}$$
(9)

Mnożymy obie strony równań przez $\sqrt{\frac{2}{L}} sin \frac{n\pi z}{L}$ i całkujemy po dz:

$$\frac{2}{L} \sum_{n=1}^{N} U_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \right) \sin \frac{n\pi z}{L} dz$$

$$+ \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{N} U_n \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu \right) \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z}{L} dz$$

$$+ \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{N} V_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \Delta(z) \sin \frac{n\pi z}{L} dz$$

$$= \frac{2}{L} E_n \sum_{n=1}^{N} U_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z}{L} dz$$
(10)

Pamietając, że stany studni są ortogonalne:

$$\frac{2}{L} \int_{0}^{L} \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z}{L} dz = \delta_{nm} \tag{11}$$

oraz:

$$\int_{0}^{L} \sin \frac{m\pi z}{L} \left(-\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \frac{d^{2}}{dz^{2}} \right) \sin \frac{n\pi z}{L} dz = E_{n} \delta_{nm} = \frac{\hbar^{2} n^{2} k^{2}}{2m_{e} L^{2}} \delta_{nm}$$
 (12)

otrzymujemy:

$$\frac{\hbar^{2} m^{2} k^{2}}{2m_{e} L^{2}} U_{m} + \left(\frac{\hbar^{2} k^{2}}{2m_{e}} - \mu\right) U_{m} + \sum_{n=1}^{N} V_{n} \int_{0}^{L} \sin \frac{m\pi z}{L} \Delta(z) \sin \frac{n\pi z}{L} dz$$

$$= E_{m} U_{m} \tag{13}$$

Analogicznie dla drugiego równania:

$$-\frac{\hbar^{2}m^{2}k^{2}}{2m_{e}L^{2}}V_{m} - \left(\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu\right)V_{m} + \sum_{n=1}^{N}U_{n}\int_{0}^{L}\sin\frac{m\pi z}{L}\Delta(z)\sin\frac{n\pi z}{L}dz$$

$$= E_{m}V_{m}$$
(14)

Równania (13) i (14) możemy zapisać w postaci macierzowej:

$$\begin{pmatrix} \xi_{1} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu & 0 & \dots & 0 & 0 & \Delta_{11} & \Delta_{12} & \dots & \Delta_{1N-1} & \Delta_{1N} \\ 0 & \xi_{2} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu & \ddots & \ddots & 0 & \Delta_{21} & \Delta_{22} & \dots & \Delta_{2N-1} & \Delta_{2N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \xi_{N-1} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu & 0 & \Delta_{N-11} & \Delta_{N-12} & \dots & \Delta_{N-1N-1} & \Delta_{N-1N} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \xi_{N} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu & \Delta_{N1} & \Delta_{N2} & \dots & \Delta_{NN-1} & \Delta_{NN} \\ \Delta_{11} & \Delta_{12} & \dots & \Delta_{1N-1} & \Delta_{1N} & -\xi_{1} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} + \mu & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Delta_{N-11} & \Delta_{N-12} & \dots & \Delta_{N-1N-1} & \Delta_{N-1N} & 0 & \ddots & \ddots & -\xi_{N-1} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} + \mu & 0 \\ \Delta_{N1} & \Delta_{N2} & \dots & \Delta_{NN-1} & \frac{2g}{8NN} & 0 & 0 & \dots & 0 & -\xi_{N} - \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} + \mu \end{pmatrix}$$

gdzie
$$\Delta_{ij} = \int_0^L sin \frac{i\pi z}{L} \Delta(z) sin \frac{j\pi z}{L} dz$$
, $\xi_i = \frac{i^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e L^2}$

Jest to układ równań $2N\times 2N$, który możemy uprościć przy założeniu $\Delta_{ij}=\delta_{ij}\Delta_{ii}$ (przybliżenie Andersona) otrzymując N równań 2×2 o postaci:

$$\begin{pmatrix} \xi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & \Delta_{ii} \\ \Delta_{ii} & -\xi_i - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_i \\ V_i \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} U_i \\ V_i \end{pmatrix}$$
(16)

Następnie rozwiązujemy problem własny 2×2 z powyższego równania:

$$\begin{vmatrix} \xi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu - E & \Delta_i \\ \Delta_i & -\xi_i - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu - E \end{vmatrix} = 0$$
(17)

Otrzymujemy wartości własne energii równe:

$$E_{i} = \sqrt{\left(\xi_{i} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu\right) + \Delta_{i}^{2}}$$
 (18)

gdzie: $\Delta_i = \Delta_{ii} = \int_0^L sin \frac{i\pi z}{L} \Delta(z) sin \frac{i\pi z}{L} dz$

Możemy także wyznaczyć iloczyn $U_i \cdot V_i$, który przyda nam się w dalszej części obliczeń:

$$U_i \cdot V_i = \frac{\Delta_i}{2\sqrt{\left(\xi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu\right) + \Delta_i^2}} \tag{19}$$

Wartość przerwy nadprzewodzącej dana jest wzorem:

$$\Delta = g \sum_{j} U_j(\vec{r}) \cdot V_j^*(\vec{r}) \left(1 - 2f(E_j) \right)$$
(20)

gdzie: g – stała sprzężenia elektron-fonon, $f(E_j)$ – rozkład Fermiego-Diraca:

$$f(E_j) = \frac{1}{1 + exp\left(\frac{E_j - \mu}{k_B T}\right)}$$
(21)

Sumowanie w równaniu (20) odbywa się po stanach, których energia $E_j \in (-\hbar\omega_D, \ \hbar\omega_D)$, gdzie ω_D – częstotliwość Debye'a.

Następnie j z równania (20) możemy rozpisać na składowe $j=\{k_x,k_y,i\}$ (gdzie k_x i k_y to wektory falowe odpowiednio w kierunku x i y) otrzymując równanie w postaci trzech sum:

$$\Delta = \frac{g}{L_x L_y} \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{i} e^{ik_x x} e^{ik_y x} e^{-ik_x x} e^{-ik_y x} U_i(z) V_i^*(z) (1 - 2f(E_i))$$
(22)

Zapisując sumę po wektorze falowym jako całkę ($\sum_{k} = \frac{L}{2\pi} \int dk$) mamy:

$$\Delta = \frac{g}{4\pi^2} \int dk_x \int dk_y \sum_i U_i(z) V_i^*(z) \left(1 - 2f(E_i)\right)$$
(23)

Przechodzimy na współrzędne biegunowe (k jest jakobianem):

$$\Delta = \frac{g}{2\pi} \int dk \ k \sum_{i} U_i(z) V_i^*(z) \left(1 - 2f(E_i)\right) \tag{24}$$

Następnie wstawiając $U_i(z)$, $V_i(z)$ z równania (7) oraz (19):

$$\Delta = \frac{g}{2\pi} \int dk \, k \sum_{i} \frac{\Delta_{i}}{2\sqrt{\left(\xi_{i} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu\right) + \Delta_{i}^{2}}} \, \varphi_{i}^{2}(z) \left(1 - 2f(E_{i})\right) \tag{25}$$

Mnożymy obustronnie przez $\varphi_j^2(z)$ i całkujemy $\int_0^L dz$:

$$\int_{0}^{L} \varphi_{j}(z) \Delta \varphi_{j}(z) dz
= \frac{g}{2\pi} \int dk \, k \sum_{i} \int_{0}^{L} \varphi_{i}^{2}(z) \varphi_{j}^{2}(z) dz \frac{\Delta_{i}}{2\sqrt{\left(\xi_{i} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}} - \mu\right) + \Delta_{i}^{2}}} \left(1 - 2f(E_{i})\right)^{(26)}$$

Zapisując jeszcze w miejsce całki po dz symbol C_{ij} ($C_{ij}=\int_0^L \varphi_i^{\ 2}(z)\varphi_j^{\ 2}(z)dz$) otrzymujemy ostateczną postać równania na przerwę nadprzewodzącą, które posłuży do obliczeń numerycznych:

$$\Delta_{j} = \frac{g}{2\pi} \int dk \, k \sum_{i} C_{ij} \frac{\Delta_{i}}{2E_{i}} \left(1 - 2f(E_{i}) \right) \tag{27}$$

3. Obliczenia numeryczne i ich wyniki

4. Podsumowanie

Bibliografia

- [1] T. C. J. Blatt J. M., "Phys. Rev. Lett. 10, 332," 2006.
- [2] Z. Y. F. B. X. Y. H. T. Z. T. Z. Z. L. X. Z. W. G. W. E. G. N. Q. Q. Z. Q. J. F. Z. Z. X. X. Q. K. Guo Y., "Science 306, 1915," 2004.
- [3] Q. S. C. M. Y. S. C. K. Eom D., "Phys. Rev. Lett. 96, 027005," 2006.
- [4] T. Zhang, P. Cheng, W. J. Li, Y. J. Sun, X. G. Wang, G. Zhu, K. He, L. L. Wang, X. C. Ma, X. Chen, Y. Y. Wang, Y. Liu, L. H. Q, J. F. Jia i Q. K. Xue, "Nat. Phys. 6, 104," 2010.
- [5] M. M. Özer, J. R. Thompson i H. H. Weitering, "Nat. Phys. 2, 173," 2006.
- [6] M. M. Özer, Y. Jia, Z. Zhang, J. R. Thompson i H. H. Weitering, "Science 316, 1594," 2007.
- [7] Z. T. i. in., "Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111)," *Nature Physics 6, 104,* 2010.
- [8] N.-M. E. i. in., "Enhanced superconductivity in atomically thin TaS2," *Nature Communications 7, 11043, 2016.*
- [9] [Online]. Available: https://pl.wikipedia.org/wiki/Teoria_BCS. [Data uzyskania dostępu: 20 08 2016].
- [10] F. M. G., Proximity effects in superconducting spin-valve structures, Leiden: Leiden University, 2010.
- [11] M. D. C. F. M. P. A. A. Shanenko, "Oscillations of the superconductiing temperature induced by quantum well states in thin metallic films," *Phys. Rev. B* 75, 014519, 2007.

Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat nanowarstwy	7
Rysunek 2. Funkcje falowe nieskończonej studni potencjału	8