



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 pracę dyplomową wykonałem osobiście i samodzielnie i nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

.....

(czytelny podpis)

Opinia Promotora:

Opinia Recenzenta:

*Składam serdeczne podziękowania
dr inż. Pawłowi Wójcikowi
za olbrzymią cierpliwość oraz pomoc
przy tworzeniu niniejszej pracy*

Spis treści

1.	Wprowadzenie.....	7
1.1.	Wstęp	7
1.2.	Cel pracy	8
2.	Informacje teoretyczne	9
2.1.	Równanie Bogoliubova-de Gennes.....	9
2.2.	Przygotowanie równania BdG do obliczeń numerycznych	10
3.	Obliczenia numeryczne i ich wyniki	16
3.1.	Wykonanie programu	16
3.2.	Potencjał chemiczny	16
3.3.	Przerwa nadprzewodząca	18
3.4.	Temperatura krytyczna	22
3.5.	Inne metale.....	24
3.6.	Porównanie parametrów	25
3.7.	Porównanie jakościowe z eksperymentem.....	26
3.8.	Porównanie ilościowe z eksperymentem	28
4.	Podsumowanie	30

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, nanodruły 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 istnienia 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 podpasz parabolicznych, których energia wzrasta wraz ze zmniejszającą się grubością warstwy. Teoria przewiduje, że za każdym razem, gdy dno podpasza 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 TaS_2 . 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

W niniejszej pracy została zbadana możliwość wykorzystania równania Bogoliubova-de Gennes w celu otrzymania oscylacji temperatury krytycznej w cienkich warstwach metalicznych. Na początku zostały wykonane obliczenia analityczne przekształcające równanie Bogoliubova-de Gennes do postaci dogodnej dla obliczeń numerycznych. Następnie za jego pomocą dokonano symulacji przerwy nadprzewodzącej w funkcji grubości nanowarstw. Symulacje przeprowadzano dla różnych temperatur co umożliwiło otrzymanie temperatury krytycznej metali. Zbadano też wpływ kilku parametrów równania na wyniki obliczeń, a na samym końcu wyniki porównano jakościowo oraz ilościowo z rzeczywistymi eksperymentami.

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:

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

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 powierzchnię i skończoną grubość L jak to zostało przedstawione na rys. 1:



Rysunek 1. Schemat nanowarstwy

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

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

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

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

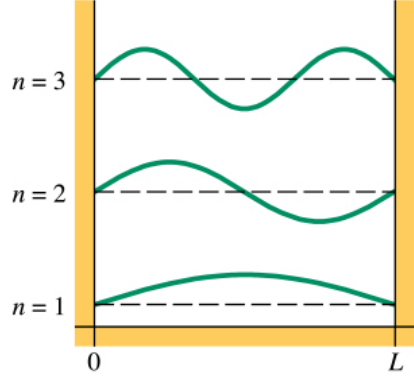
$$\begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & \Delta(z) \\ \Delta^*(z) & \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_i(z) \\ V_i(z) \end{pmatrix} = E_i \begin{pmatrix} U_i(z) \\ V_i(z) \end{pmatrix}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

gdzie $k^2 = k_x^2 + k_y^2$

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

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

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



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:

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

Równanie to wstawiamy do (4) otrzymując dwa równania:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu \right) \sum_{n=1}^N U_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} + \Delta(z) \sum_{n=1}^N V_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} \\ & = E_n \sum_{n=1}^N U_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu \right) \sum_{n=1}^N V_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} + \Delta^*(z) \sum_{n=1}^N U_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} \\ & = E_n \sum_{n=1}^N V_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} \end{aligned} \quad (9)$$

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

$$\begin{aligned}
& \frac{2}{L} \sum_{n=1}^N U_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \right) \sin \frac{n\pi z}{L} dz \\
& + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^N U_n \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu \right) \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z}{L} dz \\
& + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^N V_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \Delta(z) \sin \frac{n\pi z}{L} dz \\
& = \frac{2}{L} E_n \sum_{n=1}^N U_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \sin \frac{n\pi z}{L} dz
\end{aligned} \tag{10}$$

Pamiętając, 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:

$$\int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \right) \sin \frac{n\pi z}{L} dz = E_n \delta_{nm} = \frac{\hbar^2 n^2 k^2}{2m_e L^2} \delta_{nm} \tag{12}$$

otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar^2 m^2 k^2}{2m_e L^2} U_m + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu \right) U_m + \sum_{n=1}^N V_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \Delta(z) \sin \frac{n\pi z}{L} dz \\
& = E_m U_m
\end{aligned} \tag{13}$$

Analogicznie dla drugiego równania:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2 m^2 k^2}{2m_e L^2} V_m - \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu \right) V_m + \sum_{n=1}^N U_n \int_0^L \sin \frac{m\pi z}{L} \Delta(z) \sin \frac{n\pi z}{L} dz \\
& = E_m V_m
\end{aligned} \tag{14}$$

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

$$\begin{pmatrix} \xi_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & 0 & \dots & 0 & 0 & \Delta_{11} & \Delta_{12} & \dots & \Delta_{1N-1} & \Delta_{1N} \\ 0 & \xi_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & \ddots & \ddots & 0 & \Delta_{21} & \Delta_{22} & \dots & \Delta_{2N-1} & \Delta_{2N} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \xi_{N-1} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & 0 & \Delta_{N-11} & \Delta_{N-12} & \dots & \Delta_{N-1N-1} & \Delta_{N-1N} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \xi_N + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu & \Delta_{N1} & \Delta_{N2} & \dots & \Delta_{NN-1} & \Delta_{NN} \\ \Delta_{11} & \Delta_{12} & \dots & \Delta_{1N-1} & \Delta_{1N} & -\xi_1 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \Delta_{21} & \Delta_{22} & \dots & \Delta_{2N-1} & \Delta_{2N} & 0 & -\xi_2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \Delta_{N-11} & \Delta_{N-12} & \dots & \Delta_{N-1N-1} & \Delta_{N-1N} & 0 & \ddots & \ddots & -\xi_{N-1} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu & 0 \\ \Delta_{N1} & \Delta_{N2} & \dots & \Delta_{NN-1} & \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_{NN}} & 0 & 0 & \dots & 0 & -\xi_N - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \\ U_{N-1} \\ U_N \\ V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_{N-1} \\ V_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \\ U_{N-1} \\ U_N \\ V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_{N-1} \\ V_N \end{pmatrix} \quad (15)$$

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:

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

Następnie rozwiązujemy problem własny 2×2 z powyższego równania:

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

Otrzymujemy wartości własne energii równe:

$$E_i = \sqrt{\left(\xi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu \right)^2 + \Delta_i^2} \quad (18)$$

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:

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

Wartość przerwy nadprzewodzącej dana jest wzorem:

$$\Delta = g \sum_j U_j(\vec{r}) \cdot V_j^*(\vec{r}) (1 - 2f(E_j)) \quad (20)$$

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

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

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:

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

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

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

Przechodzimy na współrzędne biegunowe (k jest jakobianem):

$$\Delta = \frac{g}{2\pi} \int dk k \sum_i U_i(z) V_i^*(z) (1 - 2f(E_i)) \quad (24)$$

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

$$\Delta = \frac{g}{2\pi} \int dk k \sum_i \frac{\Delta_i}{2\sqrt{\left(\xi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu\right) + \Delta_i^2}} \varphi_i^2(z) (1 - 2f(E_i)) \quad (25)$$

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

$$\begin{aligned}
& \int_0^L \varphi_j(z) \Delta \varphi_j(z) dz \\
&= \frac{g}{2\pi} \int dk k \sum_i \int_0^L \varphi_i^2(z) \varphi_j^2(z) dz \frac{\Delta_i}{2\sqrt{\left(\xi_i + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu\right) + \Delta_i^2}} (1 - 2f(E_i)) \quad (26)
\end{aligned}$$

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 posłużą do obliczeń numerycznych:

$$\Delta_j = \frac{g}{2\pi} \int dk k \sum_i C_{ij} \frac{\Delta_i}{2E_i} (1 - 2f(E_i)) \quad (27)$$

3. Obliczenia numeryczne i ich wyniki

3.1. Wykonanie programu

Program do wykonania obliczeń numerycznych został napisany w języku C ze względu na jego wysoką wydajność. Jego głównym zadaniem było numeryczne rozwiązanie równania samozgodnego (27) z parametrami jakie zostały wypisane w tabeli 1, na podstawie, których widać zaletę z korzystania z jednostek atomowych jakie zostały w programie użyte. Obliczenia przeprowadzane były też dla kilku różnych metali, więc program miał możliwość czytania plików konfiguracyjnych z ich parametrami z tabeli 2.

Tabela 1. Parametry programu

Wielkość	Wartość w jednostkach SI	Wartość w jednostkach atomowych
m_e	$9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	1
\hbar	$6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	1
k_B	$1,3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	$3,1668 \cdot 10^{-6} \frac{\hbar^2}{\text{K} \cdot m_e \cdot a_0^2}$
Δ_0	$4,0054 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 0,25 \text{ meV}$	$9,1873 \cdot 10^{-6} \frac{\hbar^2}{m_e \cdot a_0^2}$
dk	$5 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 0,0005 \text{ nm}$	$9,4486 \cdot 10^{-3} a_0$
dz	$5 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 0,005 \text{ nm}$	$9,4486 \cdot 10^{-2} a_0$

Tabela 2. Parametry metali

Symbol metalu	Energia Debye'a $E_D [\text{meV}]$	$gN_{bulk}(0)$	$T_c [\text{K}]$
<i>Al</i>	32,31	0,18	1,20
<i>Cd</i>	14,13	0,18	0,52
<i>Pb</i>	8,27	0,39	7,20
<i>Sn</i>	10,20	0,25	3,72

3.2. Potencjał chemiczny

Do obliczeń jak to widać w równaniu (27) potrzebujemy wartości potencjału chemicznego μ . Dla temperatur bliskich zeru (czyli takich z jakimi będziemy mieli do czynienia w tej pracy) potencjał chemiczny można utożsamiać z energią Fermiego, która

jest energią graniczną dla stanów fermionowych. Stany o energii niższej są zajęte przez fermiony, a stany o energii wyższej są wolne [11].

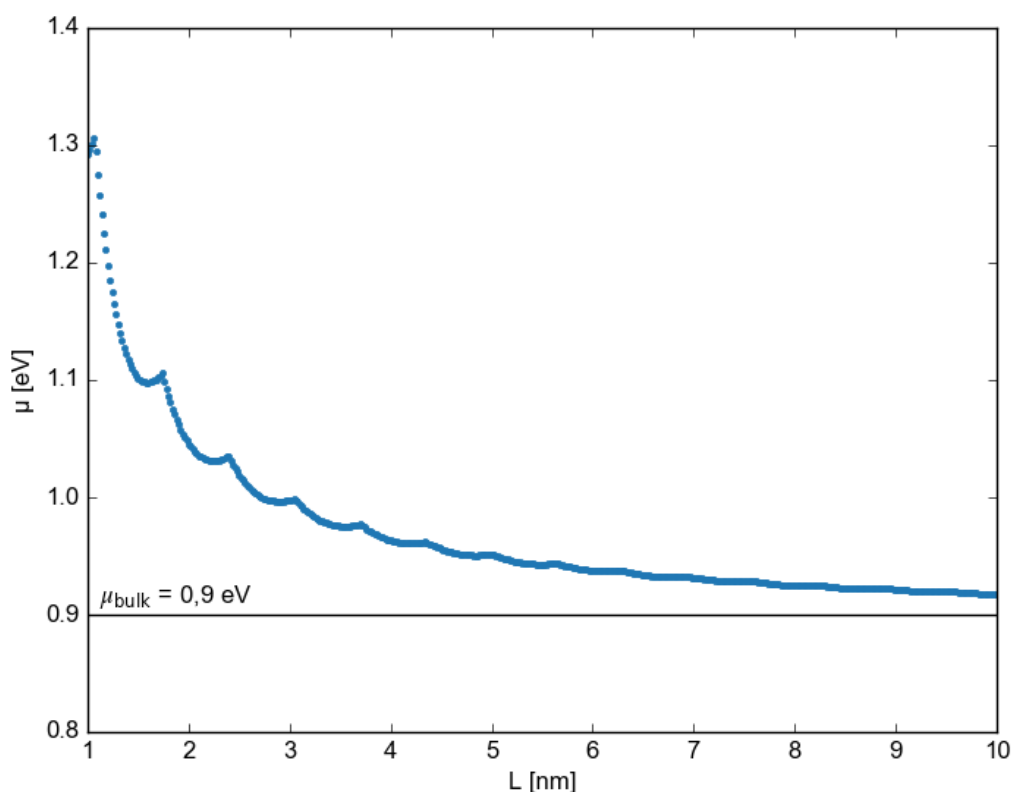
Dla metali makroskopowych wartość tego potencjału przyjęto $\mu_{bulk} = 0,9 \text{ eV}$. Jednak nie można założyć, że taką samą wartość będą miały nanowarstwy jedynie koncentracja elektronów powinna być na podobnym poziomie i dlatego na podstawie μ_{bulk} obliczono koncentrację elektronów z modelu trójwymiarowego gazu doskonałego:

$$n_e = \int_0^\infty \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{E}}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right)} dE$$

i otrzymano wartość $3,88 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$. Następnie przy założeniu stałej koncentracji elektronów wykorzystując równanie:

$$n_e = \frac{1}{\pi L^2} \int dk k \sum_i \int_0^L dz \left(|U_i(z)|^2 f(E_i) + |V_i^*(z)|^2 (1 - f(E_i)) \right)$$

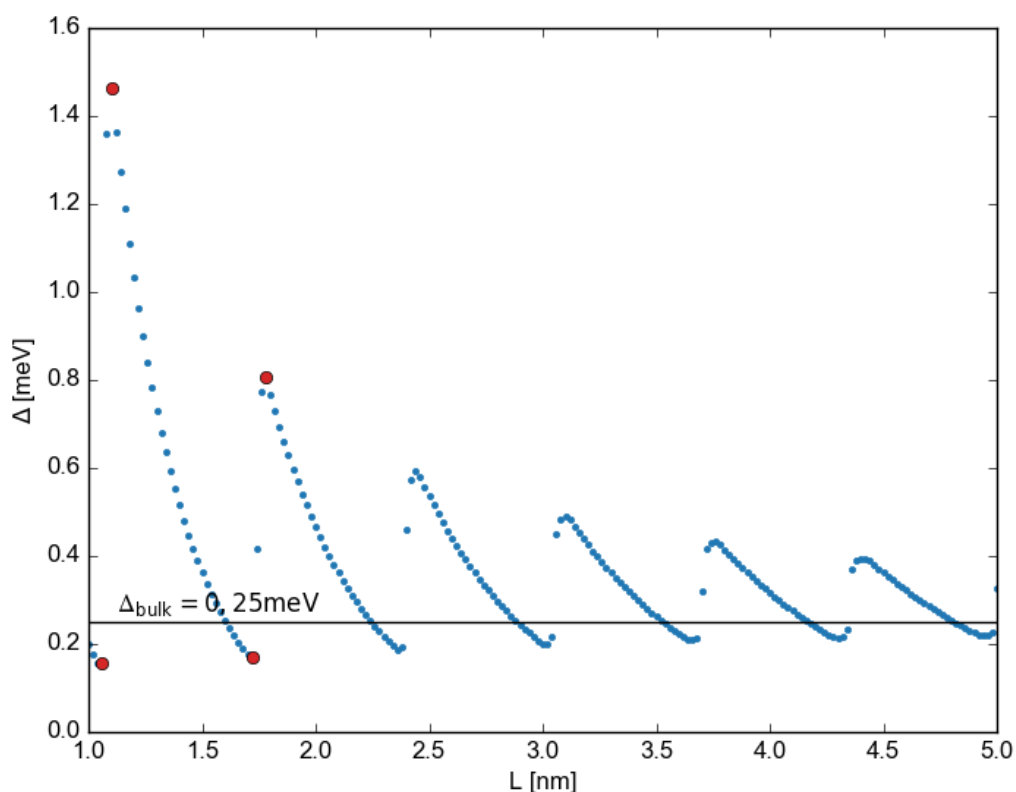
oraz korzystając z metody bisekcji obliczano wartość potencjału chemicznego odpowiadającego stałej koncentracji elektronów dla odpowiednich grubości nanowarstw metalicznych. Wyniki obliczeń zaprezentowano na rys. 3. Widać, że wraz ze wzrostem grubości nanowarstwy potencjał chemiczny maleje z małymi skokami aż do osiągnięcia wartości $\mu_{bulk} = 0,9 \text{ eV}$ jaką się otrzymuje dla materiałów makroskopowych.



Rysunek 3. Wartość potencjału chemicznego μ od grubości nanowarstwy L

3.3. Przerwa nadprzewodząca

Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ otrzymano z równania (27). Jest to równanie samozgodne, które rozwiązuje się poprzez zadanie jakichś początkowych wartości dla przerwy nadprzewodzącej, a następnie wstawienie ich do tego równania i w ten sposób otrzymujemy nowe wartości Δ . Robimy to tak długo aż wartości kolejnych Δ przestaną się nam w istotny sposób zmieniać (w programie tę zmianę ustalono na poziomie 10^{-7} eV). Obliczenia te przeprowadzono dla glinu, przyjmując parametry z tabeli 2 i licząc od grubości nanowarstwy równej 1 nm do 5 nm z krokiem 0,02 nm i w temperaturze 0,1 K. Wyniki przedstawiono na rys. 4:

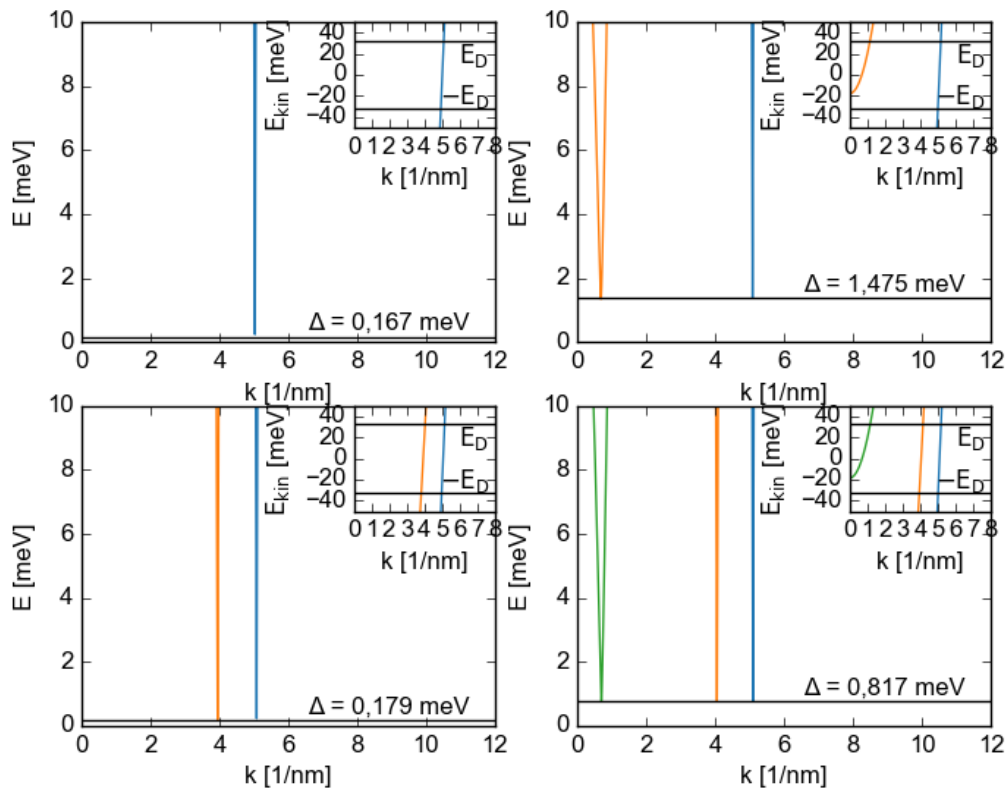


Rysunek 4. Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L

Zostały otrzymane oscylacje wartości przerwy nadprzewodzącej o amplitudzie zmniejszającej się wraz ze wzrostem grubości nanowarstwy. Wartość ta dąży do $\Delta_{bulk} = 0,25 \text{ eV}$ zaznaczonej na rysunku 4 dla warstwy glinu o grubości makroskopowej. Oscylacje te dla małych grubości mają dużą wartość w porównaniu do Δ_{bulk} np. dla grubości $L = 1,1 \text{ nm}$ wartość przerwy nadprzewodzącej jest blisko 6-krotnie wyższa od Δ_{bulk} .

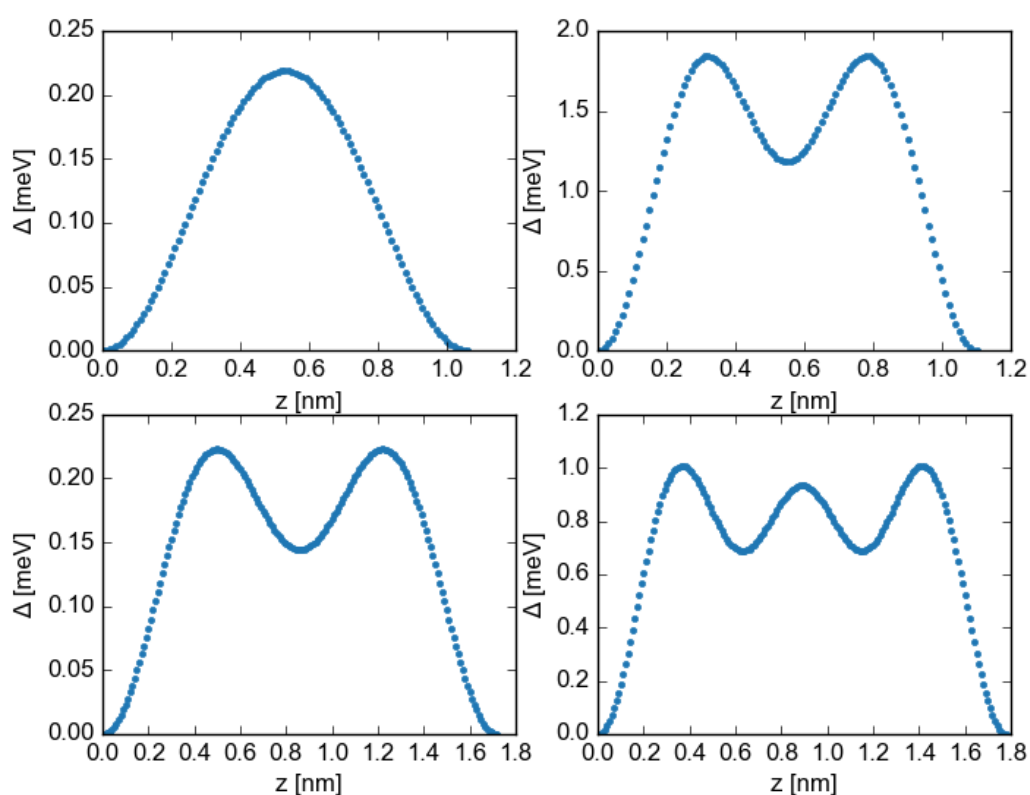
W nadprzewodnictwie pary Coopera tworzone są przez elektrony o energiach bliskich poziomowi Fermiego, a ta bliskość jest określona przez energię Debye'a $E_D = \hbar\omega_D$. W modelu elektronów swobodnych jeśli grubość warstwy stanie się porównywalna z długością fali elektronu to z powodu ograniczenia ruchu elektronu sfera Fermiego przekształci się w układ parabolicznych podpasm, których energia się zwiększa wraz z zmniejszeniem grubości warstwy. Jeśli jakieś podpasmo znajdzie się w przedziale energii Debye'a $[-E_D, E_D]$ to spowoduje wzrost liczby stanów mogących tworzyć pary Coopera, a tym samym wzrost wartości przerwy nadprzewodzącej. Na rysunku 4 kolorem czerwonym

zaznaczono cztery punkty odpowiadające różnym grubościom nanowarstw: dwa z nich (dla $L = 1,06 \text{ nm}$ i $L = 1,72 \text{ nm}$) leżą w dołkach poniżej Δ_{bulk} , a dwa (dla $L = 1,10 \text{ nm}$ i $L = 1,78 \text{ nm}$) na samych szczytach. Dla tych punktów na rysunku 5 narysowano relacje dyspersji energii nadprzewodzącej E oraz energii kinetycznej E_{kin} względem wektora falowego k . Na rysunku 5(a), które odpowiada minimum wartości przerwy nadprzewodzącej widzimy tylko wykres dla jednego podpasma. Sytuacja zmienia się na rysunku 5(b) gdzie dołącza drugie podpasmo, którego dno wpada w przedział energii Debye'a $[-E_D, E_D]$ (na wykresie w rogu) co powoduje nagły wzrost liczby par Coopera obserwowany jako pik wartości przerwy nadprzewodzącej dla grubości $L = 1,10 \text{ nm}$. Analogicznie można przeanalizować rysunek 5(c) odpowiadający jednemu z minimum przerwy nadprzewodzącej – na wykresie nie widać dna podpasma oraz rys. 5(d) gdzie dno jest widoczne i tym samym mamy skok wartości Δ .



Rysunek 5. Relacje dyspersji przedstawiające energie nadprzewodzące E (główne wykresy) oraz energie kinetyczne E_{kin} (wykresy w prawych górnych rogach) w zależności od wektora falowego k dla nanowarstw o grubości: (a) $1,06 \text{ nm}$, (b) $1,10 \text{ nm}$, (c) $1,72 \text{ nm}$ oraz (d) $1,78 \text{ nm}$

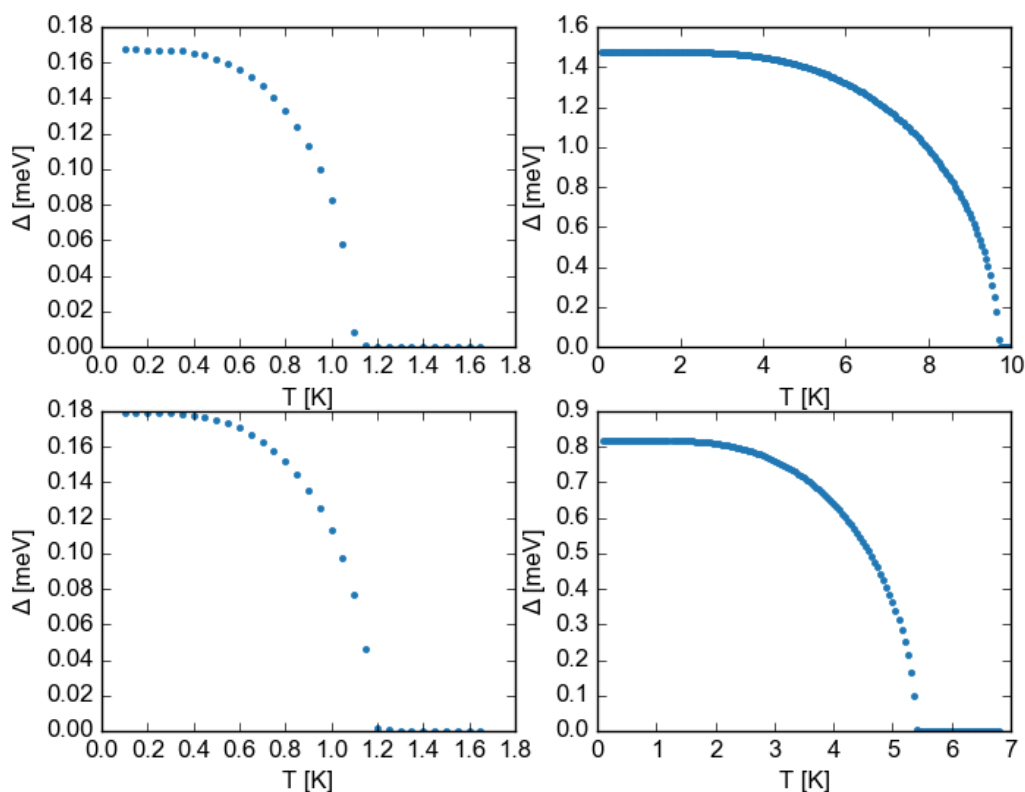
Rysunek 6 przedstawia rozkład wartości przerwy nadprzewodzącej Δ wzdłuż osi „z” będącej grubością nanowarstwy dla nanowarstw o grubościach takich jak na poprzednim wykresie, na którym widać, że $\Delta(z)$ jest funkcją oscylującą i ma symetrię gęstości elektronowej w studni potencjału. Na rys. 6(a) mamy tylko stan podstawowy studni potencjału, który bierze udział w nadprzewodnictwie, a na rysunkach 6(b) oraz 6(c) do niego dołącza następny stan, a na rysunku 6(d) widać już trzy stany. Można też zauważyć, że na rysunkach z tą samą liczbą stanów (b i d) wraz ze wzrostem grubości nanowarstwy okres oscylacji się zwiększa, a ich amplituda się zmniejsza.



Rysunek 6. Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ wzdłuż osi będącej grubością warstwy dla nanowarstw o grubości: (a) 1,06 nm, (b) 1,10 nm, (c) 1,72 nm oraz (d) 1,78 nm

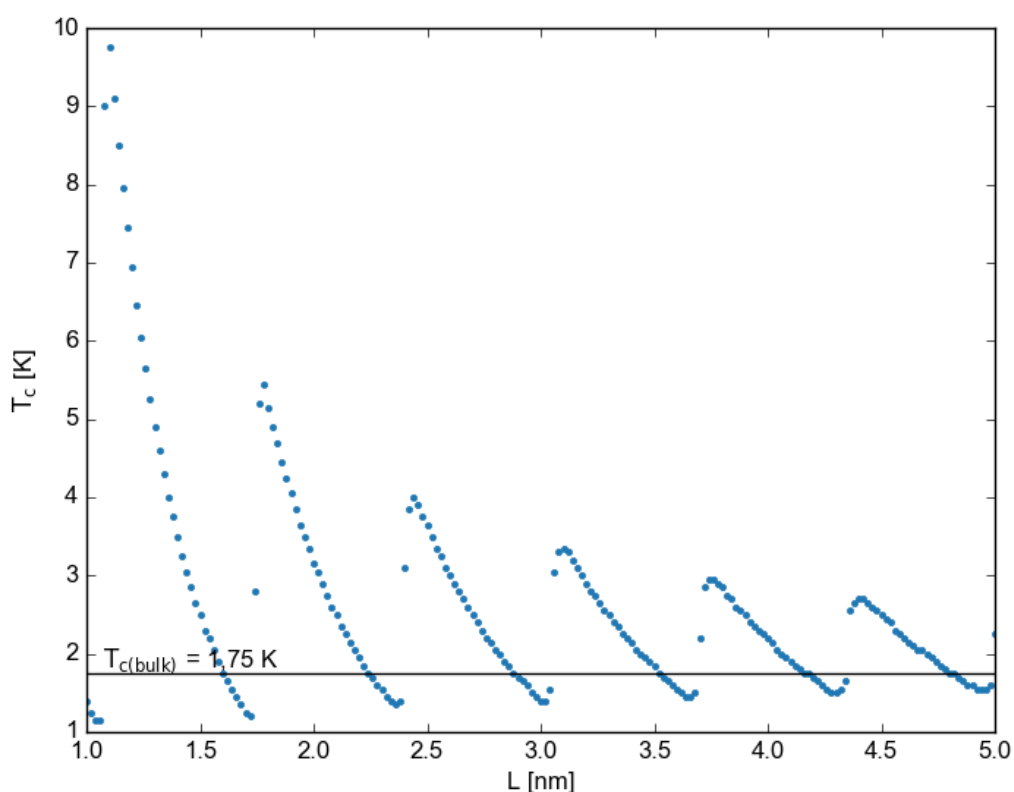
3.4. Temperatura krytyczna

Obliczenia wartości przerwy nadprzewodzącej Δ przeprowadzono także w różnych temperaturach od $0,1\text{ K}$ do kilkunastu K z krokiem $0,05\text{ K}$. Wyniki dla grubości warstw: $1,06\text{ nm}$, $1,10\text{ nm}$, $1,72\text{ nm}$ oraz $1,78\text{ nm}$ przedstawiono na rysunku 7:



Rysunek 7. Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ od temperatury T dla nanowarstw o grubości: (a) $1,06\text{ nm}$, (b) $1,10\text{ nm}$, (c) $1,72\text{ nm}$ oraz (d) $1,78\text{ nm}$

Wraz ze wzrostem temperatury wartość przerwy nadprzewodzącej Δ spada aż do osiągnięcia wartości bliskich 0 meV . Dla tak niskich wartości nadprzewodnictwo zanika, więc temperatura temu odpowiadająca jest temperaturą krytyczną T_c . Wykres T_c dla wszystkich badanych grubości warstw przedstawiono na rysunku 8:

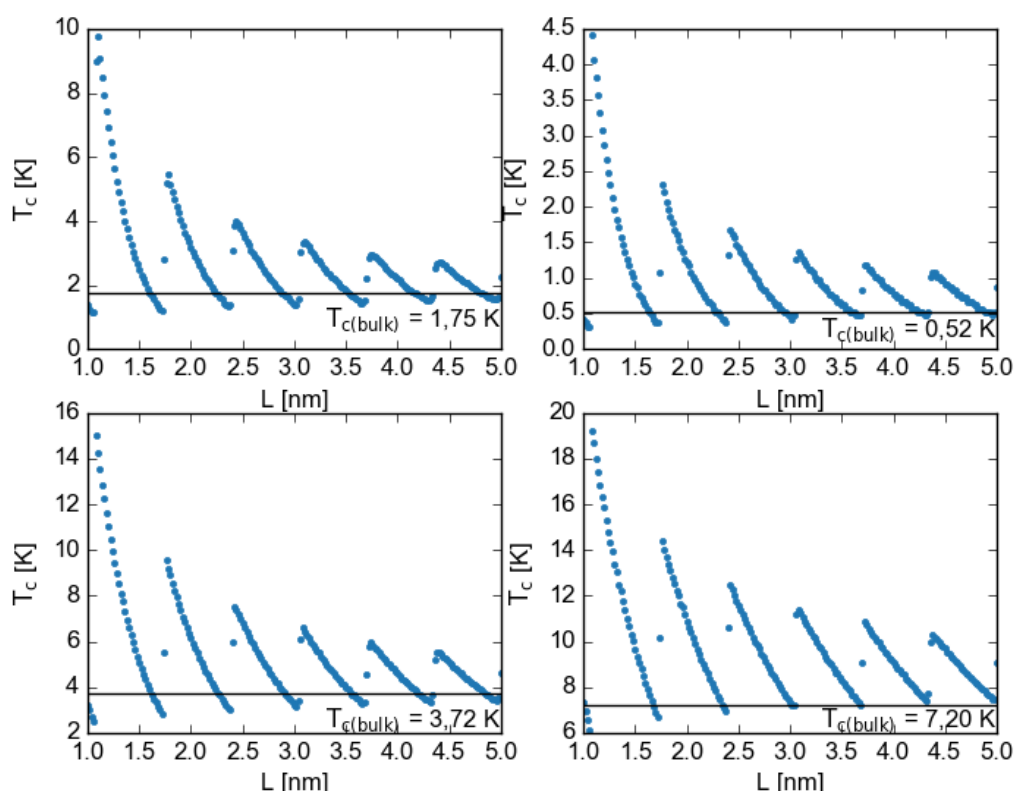


Rysunek 8. Wykres temperatury krytycznej T_c od grubości nanowarstwy L

Otrzymano wykres analogiczny do wykresu przerwy nadprzewodzącej z rys. 4. Minimum wartości przerwy nadprzewodzącej Δ odpowiadają minima wartości T_c , a maksimum – maksima. Tak samo oscylacje zanikają wraz ze wzrostem grubości nanowarstwy. Na wykresie zaznaczono także $T_{c(bulk)} = 1,75$ K co jest wartością temperatury krytycznej dla glinu o grubości makroskopowej, do której wykres powinien się zbiegać wraz ze wzrostem grubości L . Patrząc na wykres można także zauważyć, że wytwarzając nanowarstwy glinu o grubości $L = 1,10$ nm można by było z wielokrotnie wartość T_c osiągając $T_c = 9,70$ K.

3.5. Inne metale

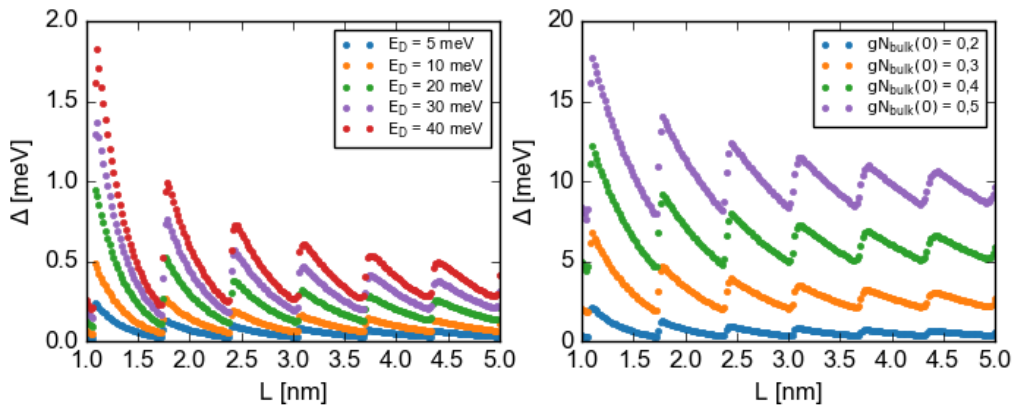
Korzystając z tabeli 2 przeprowadzono także symulacje dla innych metali tj. kadmu, cyny oraz ołowiu i wyniki prezentujące wykresy temperatur krytycznych od grubości nanowarstw przedstawiono na rys. 9. Na wszystkich wykresach otrzymano gasnące oscylacje, które zbliżają się do wartości bliskich makroskopowym temperaturom krytycznym $T_{c(bulk)}$. Największe wzmocnienie temperatury krytycznej zaobserwowano dla kadmu równe $4,55\text{ K}$ w porównaniu do $T_{c(bulk)} = 0,52\text{ K}$ dla grubości $L = 1,08\text{ nm}$, natomiast najwyższe bezwzględne temperatury krytyczne osiągnięto dla ołowiu (rys. 9(b)), gdzie dla grubości $L = 1,08\text{ nm}$ temperatura krytyczna wyniosła $19,65\text{ K}$. Nic więc dziwnego, że nanowarstwy ołowiowe używane są w eksperymentach badających tego typu oscylacje o czym wspomniano we wstępie na przykładzie prac [2] [3] [4] [5] [6].



Rysunek 9. Wykres temperatury krytycznej T_c od grubości nanowarstwy L dla metali: (a) Al , (b) Cd , (c) Sn oraz (d) Pb

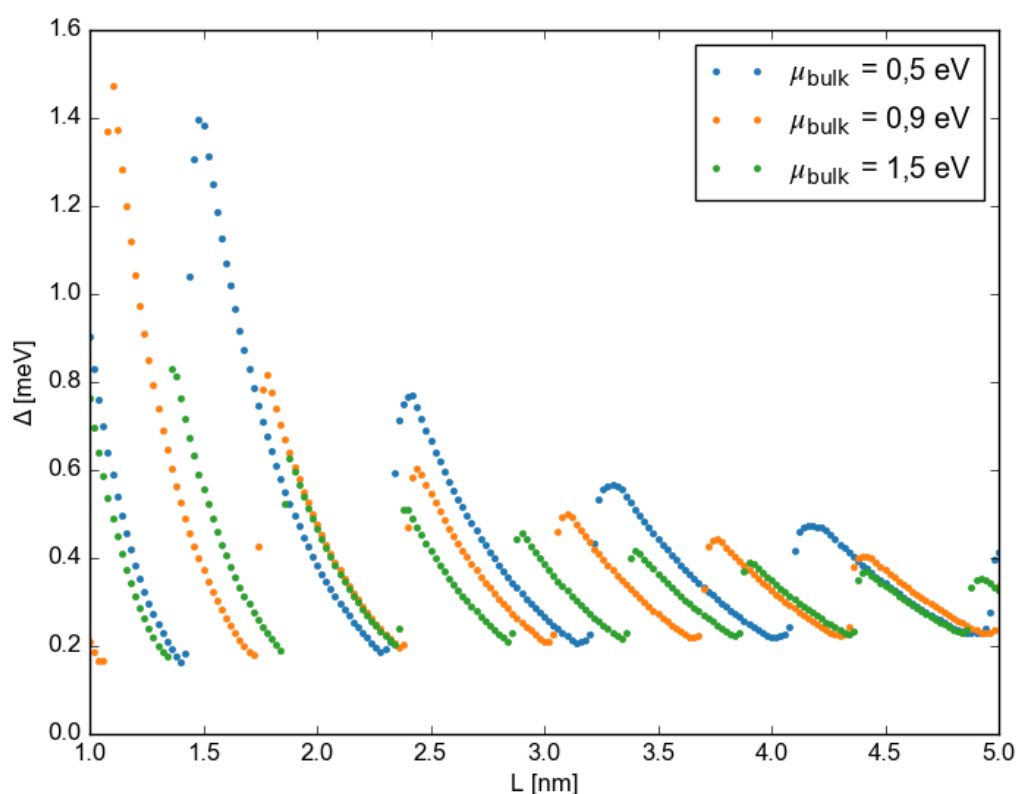
3.6. Porównanie parametrów

Sprawdzono też zachowanie przerwy nadprzewodzącej Δ względem energii Debye'a (rys. 10(a)) oraz stałej sprzężenia elektron – fonon (rys. 10(b)). Zwiększenie obu parametrów prowadzi do wzrostu bezwzględnej wartości przerwy nadprzewodzącej Δ , jednak względne oscylacje ulegają zmniejszeniu np. na rys. 10(a) dla $E_D = 5 \text{ meV}$ pomiędzy najmniejszą wartością Δ , a największą jest 12-krotna różnica, a dla $E_D = 40 \text{ meV}$ jest ok. 9-krotna. Jeszcze bardziej to widać na przykładzie stałej sprzężenia elektron – fonon: dla $gN_{bulk}(0) = 0,2$ otrzymano 7-krotne wzmocnienie, a dla $gN_{bulk}(0) = 0,5$ już tylko ok. 2-krotne. Jest to potwierdzone też na rys. 9 gdzie kadm posiadający niskie E_D oraz $gN_{bulk}(0)$ w porównaniu z resztą metali wykazuje najmocniejsze względne wzmocnienie.



Rysunek 10. Wykres przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L dla różnych wartości parametrów: (a) E_D oraz (b) $gN_{bulk}(0)$

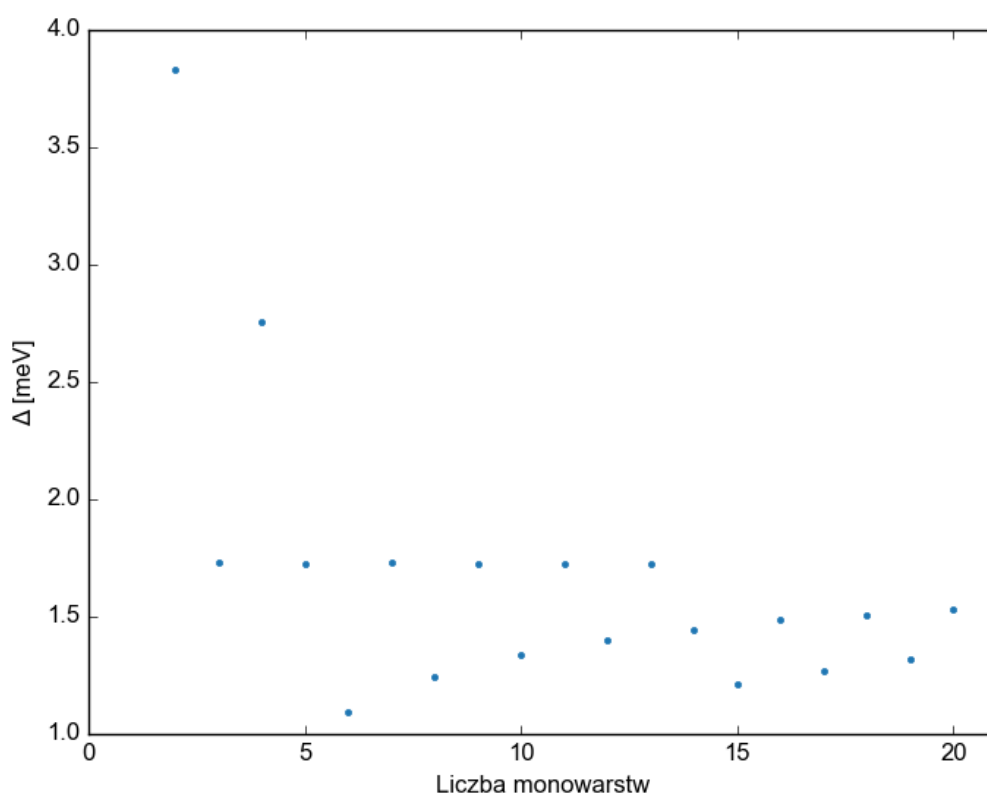
Innym parametrem mającym wpływ na wyniki obliczeń jest potencjał chemiczny μ_{bulk} , który sprawdzono przeprowadzając symulacje dla trzech różnych wartości i wyniki przedstawiono na rys. 11. Okazuje się, że jego zmiana nie wpływa znacząco ani na wartość bezwzględną przerwy nadprzewodzącej Δ , ani amplitudę jej oscylacji. Zmienia się natomiast okres oscylacji, który spada wraz ze wzrostem μ_{bulk} .



Rysunek 11. Wykres przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L dla różnych wartości potencjału chemicznego μ_{bulk}

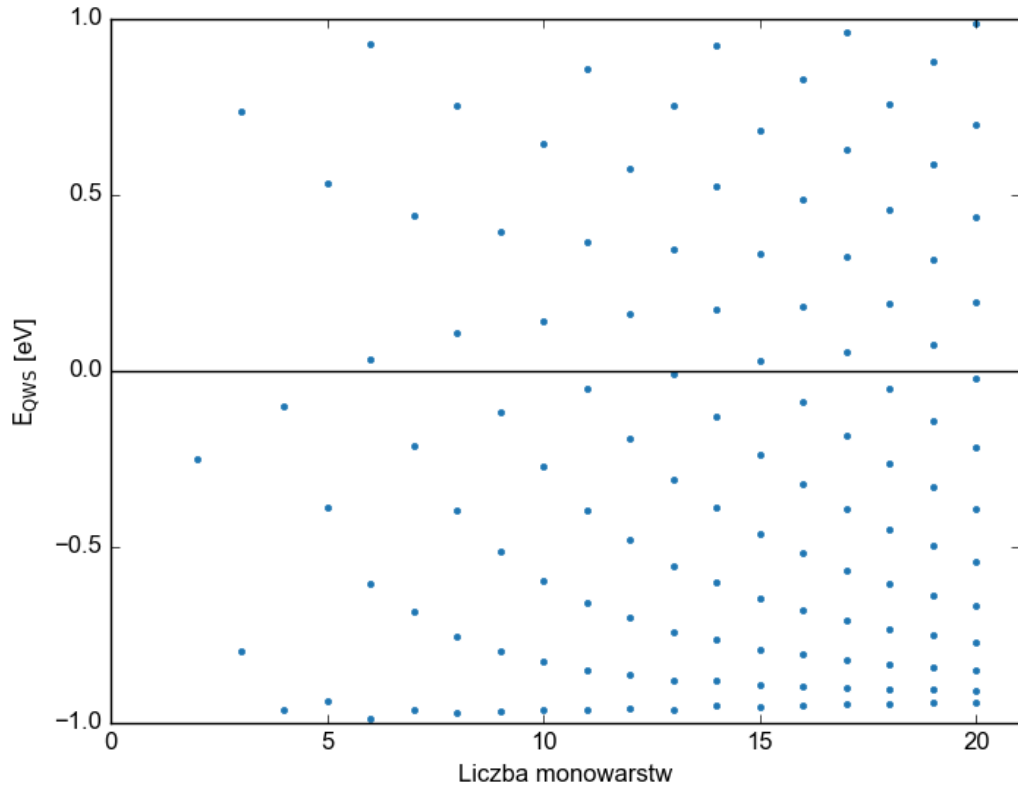
3.7. Porównanie jakościowe z eksperymentem

W poprzednich podrozdziałach prezentowano wyniki obliczeń dla nanowarstw o różnych grubościach z krokiem $dL = 0,02 \text{ nm}$. Jednak w rzeczywistych eksperymentach nie jest możliwe otrzymanie nanowarstw o dowolnej grubości, ze względu określoną grubość jednej monowarstwy metalu. W tym podrozdziale założono grubość jednej monowarstwy ołowiu równą $1 \text{ ML} = 0,286 \text{ nm}$ i wyniki obliczeń przedstawiono w formie wykresu wartości przerwy nadprzewodzącej Δ w funkcji liczby ML na rys. 12:



Rysunek 12. Wykres przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L dla rzeczywistych grubości monowarstw Pb

Można zaobserwować, że w przedziale od 2 do 4 ML nanowarstwy o parzystej liczbie ML osiągają wyższe wartości przerwy nadprzewodzącej Δ , następnie do 13 ML następuje zmiana i większą wartość Δ mają nanowarstwy składające się z nieparzystej liczby ML i analogicznie od 14 ML sytuacja ponownie się zmienia. Zostało to zauważone w eksperymentach [3] [4] [5] [6], w których wykazano istnienie oscylacji z okresem dwóch ML ze zmianą co 7 - 9 ML. Efekt ten można wyjaśnić na wykresie energii stanów kwantowych studni potencjału w funkcji liczby ML (rys. 13). Wykres ten został tak przeskalowany, że 0 oznacza energię Fermiego i tylko stany o energii poniżej tego poziomu biorą udział w nadprzewodnictwie w stopniu zależnym bliskości temu poziomowi - im bliżej tym w większym stopniu. Widać, że od 2 do 4 ML bliżej są warstwy parzyste, od 5 do 13 ML – nieparzyste i następnie powyżej 13 ML znowu parzyste co potwierdza wyniki z rys. 12.



Rysunek 13. Wykres energii stanów kwantowych studni potencjału E_{QWS} w funkcji liczby monowarstw

3.8. Porównanie ilościowe z eksperymentem

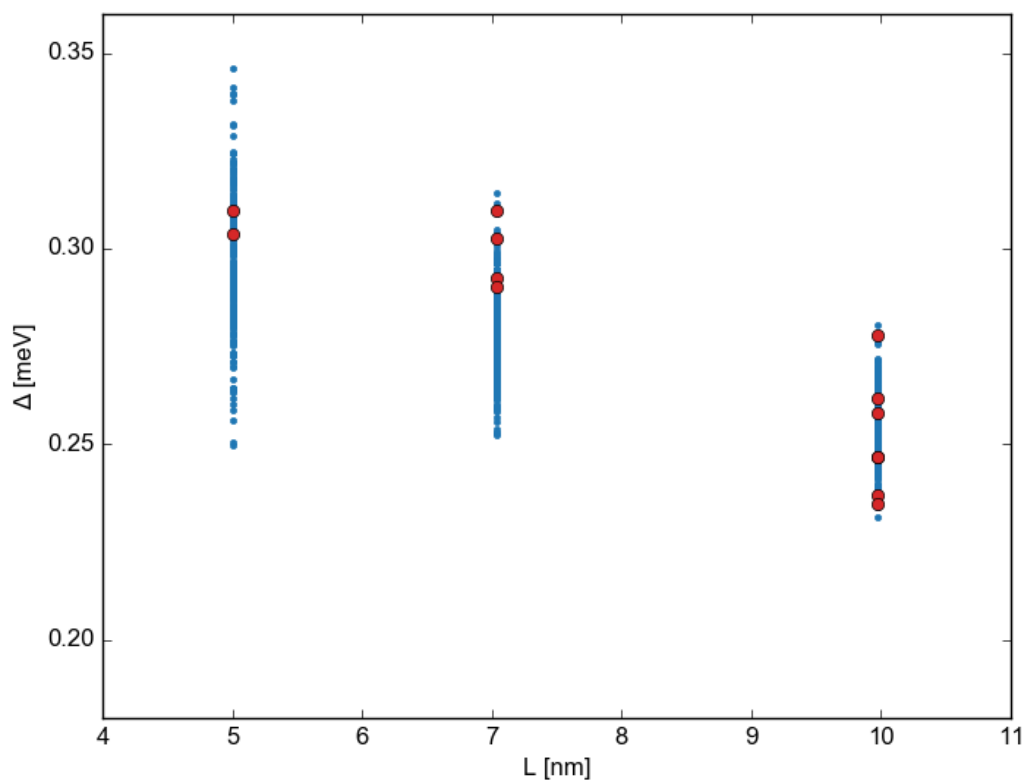
Porównując ilościowo wyniki obliczeń numerycznych z eksperymentem należy wziąć pod uwagę, że wykonywane nanowarstwy nie są idealne i mogą zawierać niejednorodności powierzchni. Do zasymulowania tych niejednorodności posłużono się pracą [12], gdzie są one przybliżone za pomocą zmiany energii kinetycznej elektronów z wzoru:

$$E_{kin} = E_{kin}^0 + \alpha \left| \frac{\partial E_{kin}^0}{\partial L} \right| \delta L$$

gdzie α – liczba losowa z rozkładu jednorodnego z przedziału $[-1, 1]$, δL – zmiana grubości nanowarstwy przyjęta jako równa 1 ML co daje 0,405 nm dla nanowarstw glinu.

Wykorzystując pomiary z pracy [13], w której zmierzono wartości przerwy nadprzewodzącej Δ dla nanowarstw glinu o kilku grubościach wykonano po 500

niezależnych obliczeń dla grubości równych 5 nm , 7 nm oraz 10 nm i wyniki przedstawiono na rys. 14:



Rysunek 14. Porównanie z eksperymentem

Otrzymane wyniki w dobrym stopniu zgadzają się z danymi eksperymentalnymi (zaznaczonymi kolorem czerwonym) co potwierdza, że równania Bogoliubova-de Gennes dobrze odzwierciedlają fizykę związaną z nadprzewodnictwem w cienkich warstwach metalicznych.

4. Podsumowanie

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania równania Bogoliubova-de Gennes w celu otrzymania oscylacji temperatury krytycznej w cienkich warstwach metalicznych. Oscylacje te wynikają z małej grubości takich nanowarstw, która ogranicza ruch elektronów co powoduje rozszczepienie sfery Fermiego z modelu elektronów swobodnych na szereg dyskretnych podpasem parabolicznych. Energia tych podpasem zależy od grubości nanowarstwy i dla pewnych grubości dno podpasma znajdzie się w przedziale energii Debye'a $[-E_D, E_D]$ co powoduje nagły wzrost liczby par Coopera potęgujący efekt nadprzewodnictwa.

Niniejszą pracę rozpoczęto od wykonania przekształceń równania Bogoliubova-de Gennes umożliwiających znaczne przyspieszenie dalszych obliczeń. Następnie zakładając wartość potencjału chemicznego dla metali makroskopowych równą $\mu_{bulk} = 0,9 \text{ eV}$ obliczono w jaki sposób będzie się on zachowywał dla nanowarstw metalicznych. Mając już wartość tego potencjału można było przejść do zasadniczych obliczeń. Numerycznie rozwiązując równanie samozgodne (27) otrzymane z równania Bogoliubova-de Gennes uzyskano zależność wartości przerwy nadprzewodzącej Δ w funkcji grubości warstwy glinu, która okazała się funkcją oscylującą o amplitudzie zmniejszającej się wraz ze wzrostem grubości nanowarstwy i dążącą do $\Delta_{bulk} = 0,25 \text{ eV}$ (rys. 4). Na rys. 5 przedstawiono energie kinetyczne elektronów w postaci parabol, które dla pewnych grubości nanowarstw wpadały w okno energii Debye'a $[-E_D, E_D]$ co wyjaśniało skoki wartości Δ dla tych grubości. Przeprowadzono też symulacje dla różnych temperatur, z których uzyskano rozkład temperatury krytycznej T_c względem grubości otrzymując spodziewane oscylacje. Obliczenia te wykonano dla różnych metali tj. glin, kadm, cyna i ołów prezentując wyniki na wykresach na rys. 9. Najwyższą bezwzględną temperaturę krytyczną osiągnięto dla ołowiu, a największe wzmocnienie względem $T_{c(bulk)}$ (blisko 9-krotne) dla kadmu. Sprawdzono też zachowanie przerwy nadprzewodzącej Δ względem energii Debye'a oraz stałej sprzężenia elektron – fonon (rys. 10), co dowiodło, że zwiększenie któregośkolwiek z tych parametrów prowadzi do wzrostu bezwzględnej wartości Δ oraz zmniejszeniu względnych oscylacji.

Na końcu pracy porównano jakościowo oraz ilościowo wyniki obliczeń względem rzeczywistych eksperymentów. Porównanie jakościowe polegało na otrzymaniu oscylacji z

okresem 2 monowarstw ołowiu opisanych w pracach [3] [4] [5] [6] co udało się na rys. 12 wykorzystując grubość jednej monowarstwy równą $0,286\text{ nm}$. W porównaniu ilościowym dodano efekt niejednorodności powierzchni uwzględniający trudności w wykonywaniu idealnych nanowarstw, a otrzymane wyniki okazały się zgodne z wynikami eksperymentu [13] co też potwierdziło użyteczność równania Bogoliubova-de Gennes.

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] [Online]. Available: https://pl.wikipedia.org/wiki/Potencja%C5%82_chemiczny. [Data uzyskania dostępu: 10 09 2016].
- [12] J. E. Han i V. H. Crespi, „Phys. Rev. B 69, 214526,” 2004.
- [13] N. A. Court, J. A. Ferguson i R. G. Clark, „Supercond. Sci. Technol. 21, 015013,” 2007.
- [14] M. D. C. F. M. P. A. A. Shanenko, „Oscillations of the superconducting temperature induced by quantum well states in thin metallic films,” *Phys. Rev. B* 75, 014519, 2007.

Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat nanowarstwy.....	10
Rysunek 2. Funkcje falowe nieskończonej studni potencjału.....	11
Rysunek 3. Wartość potencjału chemicznego μ od grubości nanowarstwy L	18
Rysunek 4. Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L	19
Rysunek 5. Relacje dyspersji przedstawiające energie nadprzewodzące E (główne wykresy) oraz energie kinetyczne E_{kin} (wykresy w prawych górnych rogach) w zależności od wektora falowego k dla nanowarstw o grubości: (a) 1,06 nm, (b) 1,10 nm, (c) 1,72 nm oraz (d) 1,78 nm	20
Rysunek 6. Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ wzdłuż osi będącej grubością warstwy dla nanowarstw o grubości: (a) 1,06 nm, (b) 1,10 nm, (c) 1,72 nm oraz (d) 1,78 nm	21
Rysunek 7. Wartość przerwy nadprzewodzącej Δ od temperatury T dla nanowarstw o grubości: (a) 1,06 nm, (b) 1,10 nm, (c) 1,72 nm oraz (d) 1,78 nm	22
Rysunek 8. Wykres temperatury krytycznej T_c od grubości nanowarstwy L	23
Rysunek 9. Wykres temperatury krytycznej T_c od grubości nanowarstwy L dla metali: (a) Al, (b) Cd, (c) Sn oraz (d) Pb	24
Rysunek 10. Wykres przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L dla różnych wartości parametrów: (a) ED oraz (b) $gN_{bulk}(0)$	25
Rysunek 11. Wykres przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L dla różnych wartości potencjału chemicznego μ_{bulk}	26
Rysunek 12. Wykres przerwy nadprzewodzącej Δ od grubości nanowarstwy L dla rzeczywistych grubości monowarstw Pb	27
Rysunek 13. Wykres energii stanów kwantowych studni potencjału $EQWS$ w funkcji liczby monowarstw	28
Rysunek 14. Porównanie z eksperymentem	29