

**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)

**Spis treści**

[1. Wprowadzenie 4](#_Toc460694823)

[1.1. Wstęp 4](#_Toc460694824)

[1.2. Cel pracy 5](#_Toc460694825)

[1.3. Zawartość pracy 5](#_Toc460694826)

[2. Informacje teoretyczne 7](#_Toc460694827)

[2.1. Równanie Bogoliubova-de Gennes 7](#_Toc460694828)

[2.2. Przygotowanie równania BdG do obliczeń numerycznych 8](#_Toc460694829)

[3. Obliczenia numeryczne i ich wyniki 14](#_Toc460694830)

[3.1. Wykonanie programu 14](#_Toc460694831)

[3.2. Potencjał chemiczny 14](#_Toc460694832)

[4. Podsumowanie 15](#_Toc460694833)

# Wprowadzenie

## 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 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.

## Cel pracy

Do napisania

## Zawartość pracy

Do napisania

# Informacje teoretyczne

## 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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (1) |

gdzie jest hamiltonianem dla elektronu, – potencjał chemiczny, – parametr porządku, i – elektronowe i dziurowe funkcje falowe, – 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.

## Przygotowanie równania BdG do obliczeń numerycznych

Jako pierwsze przybliżenie zakładamy, że nanowarstwa ma nieskończoną powierzchnię 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:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | (2) | |
|  |  | | (3) |

Następnie zakładając wstawiamy równania (2) i (3) do równania (1) otrzymując:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *(4)* |

gdzie

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:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *(5)* |
|  |  | *(6)* |



**Rysunek 2.** Funkcje falowe nieskończonej studni potencjału

Funkcje własne nieskończonej studni potencjału stanowią bazę zupełną, dlatego możemy zapisać w ich bazie:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *(7)* |

Równanie to wstawiamy do (4) otrzymując dwa równania:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *(8)* |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *(9)* |

Mnożymy obie strony równań przez i całkujemy po :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (10) |

Pamiętając, że stany studni są ortogonalne:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (11) |

oraz:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (12) |

otrzymujemy:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (13) |

Analogicznie dla drugiego równania:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (14) |

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

)

gdzie ,

Jest to układ równań , który możemy uprościć przy założeniu (przybliżenie Andersona) otrzymując równań o postaci:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (16) |

Następnie rozwiązujemy problem własny z powyższego równania:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (17) |

Otrzymujemy wartości własne energii równe:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (18) |

gdzie:

Możemy także wyznaczyć iloczyn , który przyda nam się w dalszej części obliczeń:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (19) |

Wartość przerwy nadprzewodzącej dana jest wzorem:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (20) |

gdzie: – stała sprzężenia elektron-fonon, – rozkład Fermiego-Diraca:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (21) |

Sumowanie w równaniu (20) odbywa się po stanach, których energia , gdzie – częstotliwość Debye’a.

Następnie z równania (20) możemy rozpisać na składowe (gdzie i to wektory falowe odpowiednio w kierunku i ) otrzymując równanie w postaci trzech sum:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (22) |

Zapisując sumę po wektorze falowym jako całkę () mamy:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (23) |

Przechodzimy na współrzędne biegunowe ( jest jakobianem):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (24) |

Następnie wstawiając z równania *(7)* oraz (19):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (25) |

Mnożymy obustronnie przez i całkujemy :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (26) |

Zapisując jeszcze w miejsce całki po symbol () otrzymujemy ostateczną postać równania na przerwę nadprzewodzącą, które posłuży do obliczeń numerycznych:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | (27) |

# Obliczenia numeryczne i ich wyniki

## Wykonanie programu

Program do wykonania obliczeń numerycznych został napisany w języku C ze względu na jego wysoką wydajność. Jako że obliczenia były wykonywane na wielkościach atomowych to w programie użyto jednostek atomowych. Jego głównym zadaniem było numeryczne rozwiązanie równania samozgodnego (27). Całki we wzorze zostały policzone metodą prostokątów z krokiem i . Użyte parametry programu zostały wypisane w tabeli 1:

- dane pobierano z pliku

|  |  |
| --- | --- |
| Wielkość | Wartość w j. a. |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

|  |  |
| --- | --- |
| Al | 1,75 |
| Cd | 0,52 |
| Pb | 7,2 |
| Sn | 3,72 |

Wszystkie wykresy w pracy zostały wykonane przy pomocy języka Python z wykorzystaniem biblioteki matplotlib.

## Potencjał chemiczny

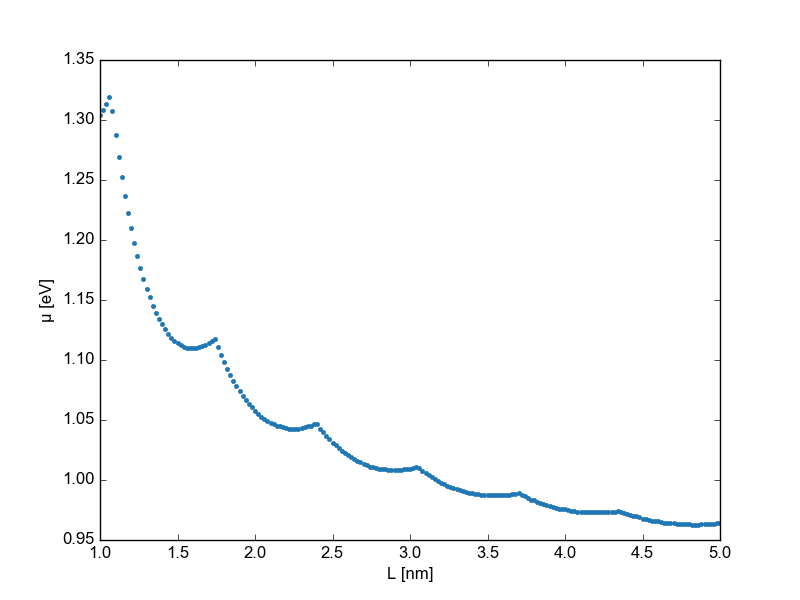
Do obliczeń jak to widać w równaniu (xxx) potrzebujemy wartości potencjału chemicznego. Dla temperatur bliskich zeru (czyli takich z jakimi będziemy mieli do czynienia w tej pracy) potencjał chemiczny można utożsamiać z energią Fermiego, która jest energią graniczną dla stanów fermionowych. Stany o energii niższej są zajęte przez fermiony, a stany o energii wyższej są wolne. (<https://pl.wikipedia.org/wiki/Potencja%C5%82_chemiczny>)

Wartość tego potencjału została otrzymana w następujący sposób:

- najpierw obliczono koncentrację elektronów w modelu trójwymiarowym gazu doskonałego ze wzoru:

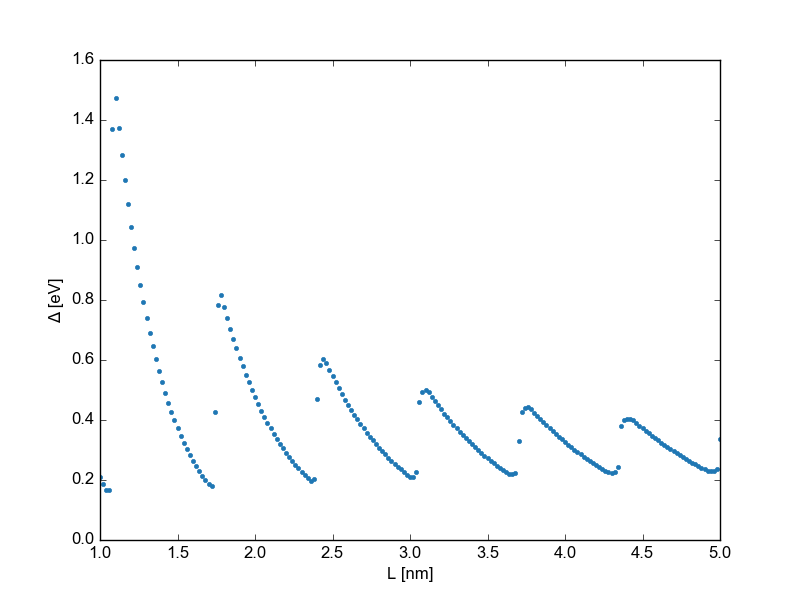
i otrzymano wartość

- następnie ze wzoru (xxx) korzystając z metody bisekcji obliczano wartość potencjału chemicznego odpowiadającego danej koncentracji elektronów dla odpowiednich grubości nanowarstw metalicznych. Wyniki zaprezentowano na rys. xxx. Widać, że wraz ze wzrostem grubości nanowarstwy potencjał chemiczny maleje aż do osiągnięcia wartości „bulk” jaką się otrzymuje dla materiałów makroskopowych. Na wykresie widoczne są też małe oscylacje wartości potencjału chemicznego z jakimi będziemy też się spotykać na następnych wykresach.



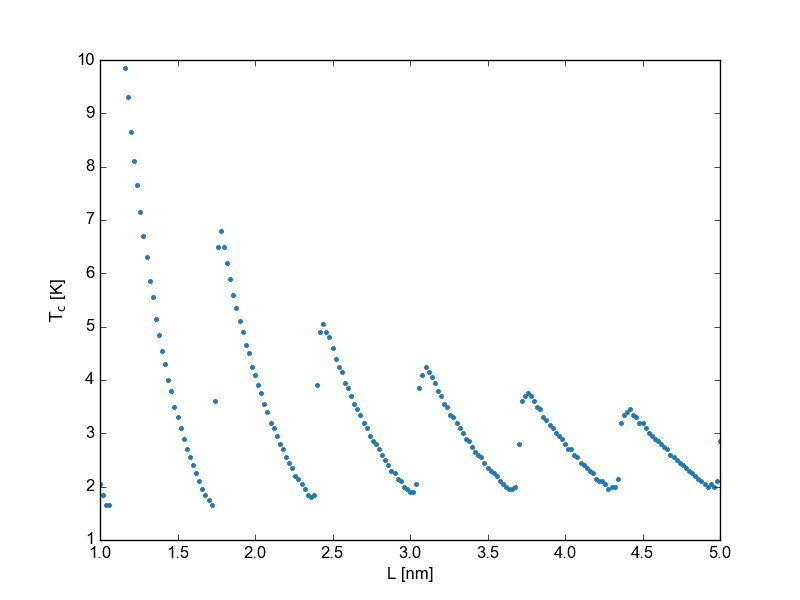
## Przerwa nadprzewodząca

Równanie to rozwiązuje się poprzez zadanie jakiejś początkowych wartości dla przerwy nadprzewodzącej , wstawiamy do równania i otrzymujemy nowe wartości . Robimy to tak długo aż wartości kolejnych przestaną się nam w istotny sposób zmieniać (w programie tę zmianę ustalono na poziomie .



Tu wykresy dyspersji, delta od z

## Temperatura krytyczna



Tu wykresy delta od T

## Inne metale

## Porównanie parametrów

## Rzeczywista siatka

## Porównanie z eksperymentem

# 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 8](#_Toc456996315)

[**Rysunek 2.** Funkcje falowe nieskończonej studni potencjału 9](#_Toc456996316)