

國立臺灣大學理學院物理學系

碩士論文

Department of Physics

College of Science

National Taiwan University

Master's Thesis



磊晶碲化銻薄膜之成長與超導碲化銻/鈮多層膜之電磁傳輸特
性之研究

Growth of epitaxial Sb_2Te_3 thin films and magnetotransport
properties of superconducting $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ multilayers

洪浩哲

Hao-Zhe Hong

指導教授：王立民 博士

Advisor: Li-Min Wang, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

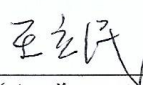
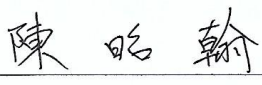
磊晶碲化銻薄膜之成長與超導碲化銻/鈮多層膜之電磁
傳輸特性之研究

Growth of epitaxial Sb_2Te_3 thin films and magnetotransport
properties of superconducting
 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ multilayer

本論文係洪浩哲 R10222072 在國立臺灣大學物理學系完成之碩士學位論文，於民國 113 年 7 月 1 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department of Physics on 2024/7/1 have examined a Master's thesis entitled above presented by Hao-Zhe Hong R10222072 candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

		
(指導教授 Advisor)		

_____	_____	_____
_____	_____	_____

致謝

在實驗室的時間大約三年半左右，很感謝一路上許多人的幫助，不管是學長、同屆的同學或是助理壹男，都給我在實驗與數據等大大小小的幫助，也感謝老師給我一個機會進實驗室學習，在實驗室中學習了許多的技能，最後感謝我的家人支持我完成學業。



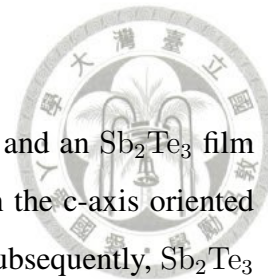
摘要



在本研究中，首先 Sb_2Te_3 靶材中加入額外之 Te 粉末，並以磁控濺鍍之方式製作 Sb_2Te_3 薄膜，成功製作出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，其 c 軸長度為 $30.473 \text{ \AA}$ 。之後製做 $\text{Sb}_2\text{Te}_3 / \text{Nb} / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 三層薄膜與單層 Nb 薄膜進行磁性量測，在量測其磁化率時，觀察到在零磁冷時，三層薄膜會有明顯之順磁性效應，而在量測磁化強度與外加磁場關係圖時，在三層薄膜與單層薄膜接觀測到在下臨界磁場與上臨界磁場之間，若溫度遠小於 T_c 時，其曲線會有類似於震盪之現象，因此推論是渦旋生了改變，並引入順磁性邁斯納效應，成功解釋其機制。此外量測此兩樣品之磁滯曲線時，觀測到與一般超導體之磁滯曲線完全不同之現象，其磁滯曲線有兩個波峰，將磁滯曲線轉換成臨界電流密度時，發現兩樣品之臨界電流密度皆有先據烈增大而後衰減之現象，為解釋此現象引入 Second Peak Effect(SPE)，發現上下臨界磁場之間有一臨界磁場(H_g)，將渦旋分成固相及液相，在外加磁場接近上臨界磁場時，渦旋會經歷相變的過程，因此造成釘扎力的增強，連帶影響了臨界電流密度與磁滯曲線，而本研究的數據與 Second Peak Effect 互相吻合，並製作此兩樣品之相圖。本研究也同時量測了微分電導，並比較了三層薄膜樣品、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3 / \text{Nb}$ 雙層薄膜樣品與 $\text{Sb}_2\text{Te}_3 / \text{NbSe}_2$ 樣品，分別量測在不同磁場與溫度下之超導能隙，並計算三種樣品在 BCS 理論下的超導能隙與 Nb 超導能隙之理論值來相互比較。

關鍵字：拓撲超導體、順磁性邁斯納效應、第二波峰效應、渦旋、微分電導

Abstract



In this study, additional Te powder was added to the Sb_2Te_3 target, and an Sb_2Te_3 film was produced via magnetron sputtering. An epitaxial Sb_2Te_3 film with the c-axis oriented upward was successfully fabricated, with a c-axis length of 30.473 Å. Subsequently, Sb_2Te_3 / Nb / Sb_2Te_3 three-layer films and single-layer Nb films were prepared for magnetic measurements. The magnetic susceptibility measurements revealed a pronounced paramagnetic effect in the three-layer film at zero magnetic field cooling. When examining the relationship between magnetization intensity and external magnetic field, a phenomenon resembling oscillation was observed in the three-layer film between the lower and upper critical magnetic fields when the temperature was significantly below T_c . This behavior suggests changes in vortex dynamics and the introduction of the paramagnetic Meissner effect, which successfully explains its mechanism. Additionally, the hysteresis curves of these two samples exhibited a distinctly different pattern compared to those of conventional superconductors, displaying two peaks. When these hysteresis curves were converted into critical current densities, it was found that the critical current density initially increased and then decreased. This behavior can be explained by the Second Peak Effect (SPE). It was observed that there is a critical magnetic field (H_g) between the upper and lower critical magnetic fields, which separates the vortex into solid and liquid phases. As the external magnetic field approaches the upper critical magnetic field, the vortex undergoes a phase transition, leading to an increase in the pinning force, which in turn affects the critical current density and hysteresis curve. The data in this study align with the Second Peak Effect, and phase diagrams for the two samples were constructed. Furthermore, differential conductance measurements were performed on the three-layer film, Sb_2Te_3 / Nb bilayer films, and Sb_2Te_3 / NbSe₂ samples. The superconducting energy gap was assessed under varying magnetic fields and temperatures, and the experimental results were compared with the theoretical superconducting energy gap for Nb according to BCS theory.

Keywords : Topological superconductor ; Paramagnetic Meissner Effect ; Second Peak Effect ; vortex ; differential conductance

目次



口試委員會審定書	i
致謝	ii
摘要	iii
Abstract	iv
圖次	viii
Chapter1 序論	1
1.1 超導發展	1
1.1.1 超導歷史	1
1.1.2 拓撲絕緣體之發現	2
1.1.3 拓撲超導體之應用	3
1.1.4 拓撲超導體之製作	3
1.2 Sb_2Te_3 (碲化銻)之結構與拓撲特性	4
1.2.1 Sb_2Te_3 之結構	4
1.2.2 Sb_2Te_3 之拓撲特性	4
1.2.3 Te 對 Sb_2Te_3 之磊晶薄膜影響	5
1.3 鈮(Nb)簡介	6
1.3.1 鈮(Nb)結構	6
1.3.2 鈮(Nb)超導特性	6
1.4 拓撲絕緣體簡介	7
1.5 研究動機	8
Chapter2 理論與背景簡介	9
2.1 超導特性	9
2.1.1 零電阻現象	9
2.1.2 邁斯納效應(Meissner effect)	9
2.1.3 臨界磁場(critical magnetic field)	11



2.1.4	臨界電流(critical current)	11
2.2	超導理論	12
2.2.1	倫敦穿透深度(London penetration depth)	12
2.2.2	二流體模型(Two-fluid model)	14
2.2.3	Pippard 理論	19
2.3	Ginzburg-Landau 理論	21
2.3.1	二級相變理論與GL方程式	21
2.3.2	特徵長度 $\lambda(T)$ 與 $\xi(T)$	22
2.3.3	以 GL 參量(κ)分類I類與II類超導	23
2.4	第二類超導體(type II superconductor)	25
2.4.1	第二類超導體之臨界磁場	25
2.4.2	渦旋態(vortex state)	26
2.4.3	順磁性邁斯納效應(Paramagnetic Meissner effect)	27
2.4.4	臨界電流密度(critical current density)與比恩模型(Beam model)	29
2.5	微分電導	32
2.5.1	微分電導之量測	32
2.5.2	超導之微分電導	33
2.5.3	微分電導公式	34
Chapter3 實驗方法		36
3.1	量測系統	36
3.1.1	磁控濺鍍與腔體構造	36
3.1.2	X 射線繞射儀(XRD)	37
3.1.3	SQUID 量測系統	39
3.2	實驗流程	40
3.3	實驗中實際測量微分電導之方法	44
Chapter4 實驗量測結果與討論		45
4.1	薄膜成長	45
4.1.1	多晶薄膜	45
4.1.2	磊晶 Sb_2Te_3 薄膜	48

4.1.3	$\text{Sb}_2\text{Te}_3 / \text{Nb}$ 多層膜製作	49
4.2	磁性量測	51
4.2.1	M-T 量測結果	51
4.2.2	$M - H$ 圖與臨界磁場	55
4.2.3	特徵長度 $\lambda(T)$ 與 $\xi(T)$	62
4.2.4	磁滯曲線與臨界電流密度(J_c)	67
4.3	電性量測之微分電導	71
4.3.1	微分電導計算方式	71
4.3.2	微分電導與溫度關係	72
4.3.3	微分電導與磁場關係	75
4.3.4	微分電導分析討論	77
Chapter5 結論		78
reference		80



圖次



Figure 1.1	超導轉變溫度(T_c)隨時間發展關係圖[4]	1
Figure 1.2	Bi_2Te_3 之 ARPES 圖[6]	2
Figure 1.3	Bi_2Te_3 / FeTe 異質結構圖[11]	2
Figure 1.4	(a) $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 參雜拓撲超導[12] (b) 拓撲超導薄膜示意圖[13]	3
Figure 1.5	Sb_2Te_3 之結構[14]	4
Figure 1.6	(a) $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{NbSe}_2$ STM 圖 (b) 不同層數零偏壓電導峰[15]	5
Figure 1.8	Sb_2Te_3 多晶 XRD[16]	5
Figure 1.9	Sb_2Te_3 磊晶 XRD[17]	5
Figure 1.9	體心立方結構[18]	6
Figure 1.10	Nb M-H關係圖[19]	6
Figure 1.11	拓撲絕緣體能帶反轉[23]	7
Figure 2.1	YBCO電阻(R)-溫度(T)關係圖[24]	9
Figure 2.2	超導體與理想導體磁冷(FC)與零磁冷(ZFC)之差別[25]	10
Figure 2.3	$\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 之臨界磁場對溫度關係圖[27]	11
Figure 2.4	磁場進入超導內部後情形[28]	13
Figure 2.5	穿透深度隨磁場之變化[30]	19
Figure 2.6	相干長度示意圖[32]	23
Figure 2.7	κ 分類一二類超導[34]	24
Figure 2.8	一類與二類超導之臨界磁場[35]	25
Figure 2.9	超導磁通渦旋示意圖[36]	26
Figure 2.10	接近 T_c 與遠低於 T_c 之渦旋示意圖	27
Figure 2.11	Al 之 M-H 圖[37]	28
Figure 2.12	(a) 在不同角動量下自由能對磁場關係圖 (b) 在不同角動量下磁 化強度對磁場關係圖[40]	29
Figure 2.13	Bean model 示意圖[43]	31
Figure 2.14	掃描穿隧顯微鏡(STM)工作原理[44]	32
Figure 2.15	超導 I-V curve 與 dI/dV -V 示意圖 [45]	33
Figure 2.17	$\beta - \text{PdBi}_2$ 微分電導隨溫度變化圖[47]	34

Figure 2.18	NbSe ₂ 微分電導隨磁場變化圖[48]	34
Figure 3.1	磁控濺鍍原理示意圖 [52]	36
Figure 3.2	鍍膜腔體構造示意圖	37
Figure 3.3	布拉格繞射圖 [55]	38
Figure 3.4	(a) MPMS2 系統 (b) MPMS3 系統	39
Figure 3.5	實驗流程圖	40
Figure 3.6	Sb ₂ Te ₃ 靶材燒製時間圖	41
Figure 3.7	燒製完成後之 Sb ₂ Te ₃ XRD 圖	42
Figure 3.8	(a) 微分電導量測方式 (b) 利用穿隧式電子顯微鏡照出實際銀膠點在樣品位置圖[12]	44
Figure 3.9	微分電導量測示意圖	44
Figure 4.1	固定退火溫度在330°C 在不同鍍膜溫度下 Sb ₂ Te ₃ XRD 圖	45
Figure 4.2	各鍍膜溫度下 Sb ₂ Te ₃ 之 c 軸長度	46
Figure 4.3	固定鍍膜溫度在250°C 並改變退火溫度 Sb ₂ Te ₃ XRD 圖	47
Figure 4.4	固定鍍膜溫度在210°C 並改變退火溫度 Sb ₂ Te ₃ XRD 圖	47
Figure 4.5	鍍膜溫度123°C 與161°C 之 Sb ₂ Te ₃ XRD 圖比較	49
Figure 4.6	Sb ₂ Te ₃ / Nb 多層膜樣品示意圖	50
Figure 4.7	Sb ₂ Te ₃ / Nb / Sb ₂ Te ₃ 三層膜之 XRD 圖	50
Figure 4.8	$M - T$ 圖取 T_c 方法示意圖	52
Figure 4.9	(a) 樣品 S _{SNS} 之 $M - T$ 圖 (b) 樣品 S _{Nb} 之 $M - T$ 圖。	52
Figure 4.10	(a) 樣品 S _{SNS} 之 $\chi - T$ 圖 (b) 樣品 S _{Nb} 之 $\chi - T$ 圖	53
Figure 4.11	NbSe ₂ 順磁性邁斯納效應[39]	54
Figure 4.12	(a) H_{c1} 訂定法 (b) H_{c2} 訂定法	55
Figure 4.13	(a) 樣品 S _{SNS} 隨溫度變化 $M - H$ 圖 (b) 樣品 S _{Nb} 隨溫度變化 $M - H$ 圖	55
Figure 4.14	樣品 S _{SNS} 小範圍磁場各溫度下 $M - H$ 圖	56
Figure 4.15	樣品 S _{Nb} 小範圍磁場各溫度下 $M - H$ 圖	57
Figure 4.16	樣品 S _{SNS} 在大磁場之順磁性效應隨溫度變化 $M - H$ 圖	58
Figure 4.17	樣品 S _{Nb} 在大磁場之順磁性效應隨溫度變化 $M - H$ 圖	58
Figure 4.18	樣品 S _{SNS} $H_{c1} - T$ 圖	59



Figure 4.19	樣品 S_{Nb} $H_{c1} - T$ 圖	60
Figure 4.20	H_{c2} 取值示意圖	60
Figure 4.21	樣品 S_{SNS} 之 $H_{c2} - T$ 圖	61
Figure 4.22	樣品 S_{Nb} 之 $H_{c2} - T$ 圖	62
Figure 4.23	樣品 S_{SNS} 之 $\xi - T$ 圖	63
Figure 4.24	樣品 S_{Nb} 之 $\xi - T$ 圖	64
Figure 4.25	樣品 S_{SNS} 之 $\lambda - T$ 圖	65
Figure 4.26	樣品 S_{Nb} 之 $\lambda - T$ 圖	66
Figure 4.27	(a) 樣品 S_{SNS} 之磁滯曲線 (b) 樣品 S_{Nb} 之磁滯曲線	67
Figure 4.28	(a) 樣品 S_{SNS} 之 $J_c - H$ 圖 (b) 樣品 S_{Nb} 之 $J_c - H$ 圖	67
Figure 4.29	二類超導體新相圖[63]	68
Figure 4.30	渦旋相變圖[64]	69
Figure 4.31	H_{SMP} 與 H_{irr} 之定義	69
Figure 4.32	樣品 S_{SNS} 之相圖	70
Figure 4.33	樣品 S_{Nb} 之相圖	70
Figure 4.34	微分方法	71
Figure 4.35	樣品 S_{SNS} 之微分電導隨溫度變化圖	72
Figure 4.36	樣品 S_{STNb} 之微分電導隨溫度變化圖	72
Figure 4.37	樣品 S_{SNS} 2.1 K 微分電導圖	73
Figure 4.38	樣品 S_{STNb} 2.1 K 微分電導圖	73
Figure 4.39	樣品 S_{SNS} 之 $\Delta(T) - T$	74
Figure 4.40	樣品 S_{STNb} 之 $\Delta(T) - T$	74
Figure 4.41	樣品 S_{STNb} 在 2.1 K 改變磁場微分電導圖	75
Figure 4.42	樣品 S_{STNS} 在 2.1 K 改變磁場微分電導圖	75
Figure 4.43	樣品 S_{STNb} 在 2.1 K 之 $\Delta(H) - H$	76
Figure 4.44	樣品 S_{STNS} 在 2.1 K 之 $\Delta(H) - H$	76
Figure 4.45	樣品 S_{STNS} 在 2.1 K 之改變磁場微分電導放大圖	77



Chapter1 序論

1.1 超導發展

1.1.1 超導歷史

在 20 世紀初，人類第一次將氦氣液化，自此開啓了低溫量測的時代。1911 年，荷蘭科學家昂內斯(kamerlingh-Onnes)使用液態氦量測汞(Hg)時，發現當溫度降至 4.2 K 時，其電阻完全降至零[1]，他將其稱之為超導態，至此開啓超導物理的時代。1933 年，邁斯納(W. Meissner)和奧克森菲爾德(R. Ochsenfeld)發現將鉛(Pb)放入磁場中冷卻，當其從正常態轉為超導態時，磁力線會全部被其排出至超導體之外，而無法通過超導體，呈現完全抗磁，此現象稱為邁斯納效應(Meissner effect)[2]。1957 年,巴丁(John Bardeen)、庫柏(Leon Cooper)、施里弗(John Robert Schrieffer)提 BCS 理論[3]。此理論是指金屬中之自旋與動量相反之電子可以形成庫柏電子對，此電子對可在晶格中無損耗運動，繼而產生超導電流。此理論解釋了超導之物理現象。而在 1911 年超導體問世之後，人們認為超導之超導轉變溫度(T_c)是無法超過 30 K，將 T_c 超過 30 K 之超導體定義為高溫超導，直到 1986 年，科學家們發現陶瓷性金屬氧化物可以做為超導體，而在隔年 1987 年由吳茂昆團隊製作出之鈣鉕銅氧(YBCO)，達到其 T_c 在 90 K 以上，繼而開啓高溫超導體之時代。而高溫超導的問世，也改變了科學家，以往只能依賴液氦量測之限制，其高達 90 K，甚至是以上的超導轉變溫度，意味著液氦量測超導體的時代來臨。而 Figure 1.1 為超導體之 T_c 隨著時間發展關係圖。

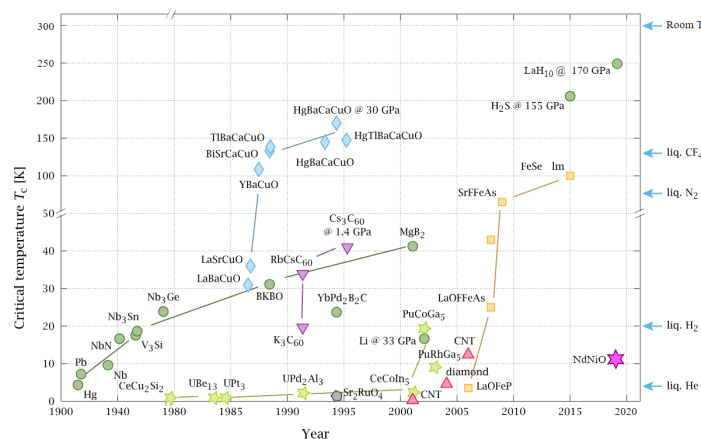


Figure 1.1: 超導轉變溫度(T_c)隨時間發展關係圖[4]

1.1.2 拓撲絕緣體之發現

在碲化汞/碲化鎢量子阱中，受拓撲保護之邊緣態被預言[5]，而在隔年2007年被實驗所證實[6]，而第一個被觀察到的三維拓撲絕緣體為 Bi_2Te_3 [7]，此實驗利用角分辨光電子譜(ARPES)來觀察 Bi_2Te_3 之能帶結構，發現 Bi_2Te_3 具有拓撲絕緣體特有之拓撲表面態，因而確認了 Bi_2Te_3 為拓撲絕緣體材料，而後不只 Bi_2Te_3 ，在 Sb_2Te_3 與 Bi_2Se_3 中，都發現了拓撲表面態[8]，Figure 1.2為 Bi_2Te_3 之 ARPES 圖。

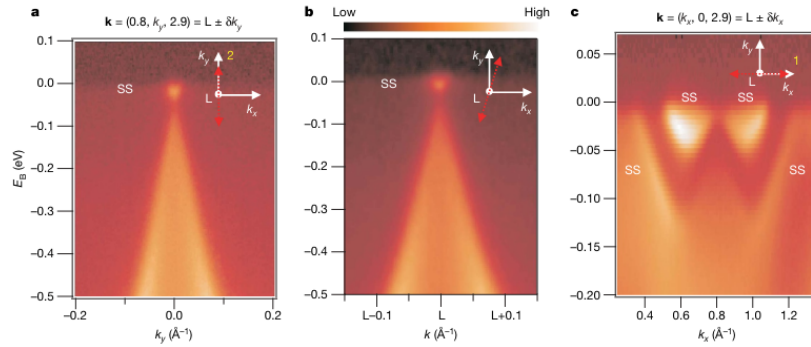


Figure 1.2: Bi_2Te_3 之 ARPES 圖[6]

而拓撲絕緣體的發現為超導體開啓了另一扇大門，人們發現拓撲絕緣體與超導體可以做出所謂的拓撲超導體，而拓撲超導體被預言可觀察到馬約拉納費米子(Majorana fermion)[9]，而拓撲絕緣體之研究也包括了超導鄰近效應之研究，觀察拓撲絕緣體與超導之間的界面特性[10]，以及拓撲絕緣體與鐵基超導之異質結構[11]，也是近年來之熱門研究題材，因此拓撲絕緣體之發現對超導的研究有極大的意義。

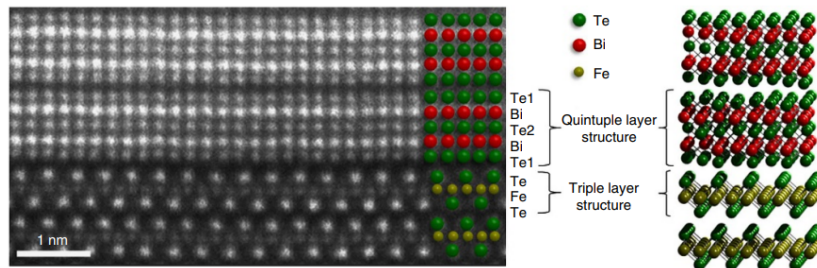


Figure 1.3: Bi_2Te_3 / FeTe 異質結構圖[11]

1.1.3 拓撲超導體之應用

Google、IBM 等公司採用超導迴路技術,在超導迴路中注入微波訊號來回振蕩的超導電流受微波激發進入量子疊加態。英特爾等公司則專注於矽量子點技術(silicon quantum dots),在矽量子點中注入電子,使其成為「人造原子」,再通過微波控制電子的疊加態。微軟, Bell Labs 等則採用拓撲量子比特(topological qubits)技術,當電子通過具有異質結結構的二維電子系統的異質結界面時,會激發出準粒子(quasiparticle),例如在拓撲絕緣體和 s-wave 超導體的界面處會激發出馬約拉納費米子(Majoranafermion, MF)。MF 是一種非阿貝爾任意子(nonabelian anyons),遵循非阿貝爾統計(nonabelian statistics),其反粒子就是它本身。當 MF 沿著界面處不同物質的邊緣運動時,其產生的交叉路線(braiding paths)可以用來做為 qubit。由於 braiding paths 具有拓撲性,受到拓撲保護(topologically protected),且 MF 本身呈現電中性,因此其在本質上就不易受外界環境的干擾,在未來高穩定性量子計算中具有重要的應用價值。

1.1.4 拓撲超導體之製作

拓撲超導體之製作有以下幾種方式,而其中最常用之方式為以下兩種:

1. 鄰近效應: 將拓撲絕緣體鍍在一 s-wave 之超導體上,因鄰近效應,其界面會形成超導態,而理論預測此界面可觀測到 Majoranafermion。
2. 參雜: 在拓撲絕緣體中參入超導體,使其成為拓撲超導體[12]。

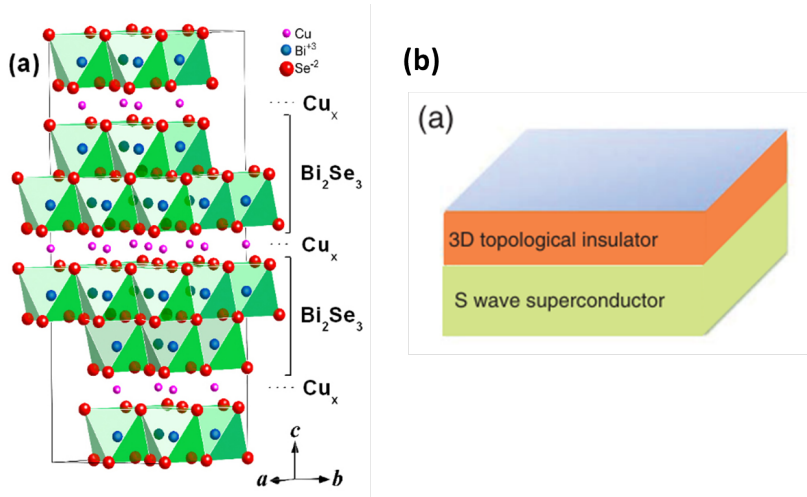


Figure 1.4: (a) $Cu_xBi_2Se_3$ 參雜拓撲超導[12] (b) 拓撲超導薄膜示意圖[13]

1.2 Sb_2Te_3 (碲化銻)之結構與拓撲特性

1.2.1 Sb_2Te_3 之結構

Sb_2Te_3 是在近幾年的研究中化銻為近期研究拓撲相關之熱門材料，在Figure 1.5 中可以得知為一六方晶系結構[14]，其 a 軸長度等於 b 軸，其長度為 0.4256 nm，c 軸長度 3.0435 nm。在Figure 1.5 中，我們可以看出 Sb_2Te_3 此材料為一層狀之結構，由上到下分別為 Te-Sb-Te-Sb-Te 之五元組所組成。

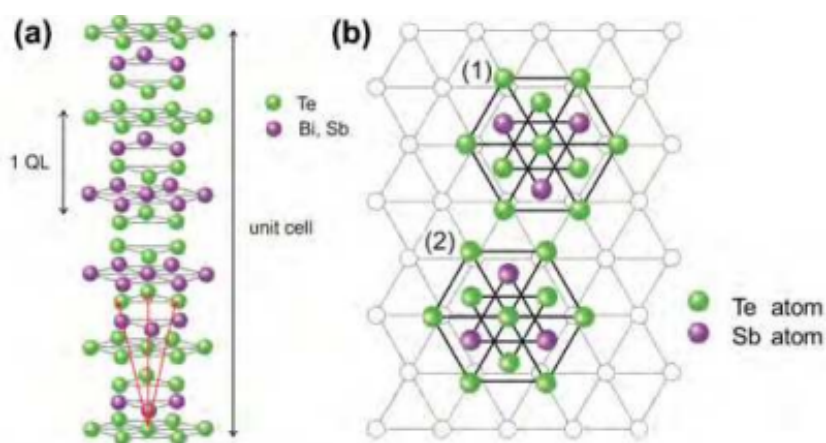


Figure 1.5: Sb_2Te_3 之結構[14]

1.2.2 Sb_2Te_3 之拓撲特性

Sb_2Te_3 之一系列材料，如 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 皆為近年來之拓撲超導熱門研究方向，而有關於拓撲絕緣體之研究，其重點在於馬約拉納費米子(Majorana fermion)，其方法為利用拓撲超導體之異質結構，以薄膜為例，若在一 s-wave 之超導上鍍上一層拓撲絕緣體，將會因鄰近效應(proximity effect)，使拓撲絕緣體/超導之介面形成 p-wave 超導，而馬拉約納費米子(Majorana fermion)，其本身即為自身之反粒子，因此當其出現即會湮滅，然而若藉由拓撲超導這樣的方式，可使粒子被束縛在相距甚遠之邊緣或缺陷處，因而避免其相互湮滅從而觀察到，如北京清華大學團隊[11]，Figure 1.6(a)顯示他們在 NbSe_2 上先鍍上一層 Bi，再在其上鍍上不同層數之 Bi_2Se_3 ，Figure 1.6(b)中利用 STM 量測超導渦旋中心之零偏壓電導峰，藉此觀測是否有馬約拉納費米子(Majorana fermion)之存在，但礙於解析度之問題，不論純 NbSe_2 ，

抑或是加上不同厚度之 Bi_2Se_3 ，都皆有峰值，因此無法分辨其差異。

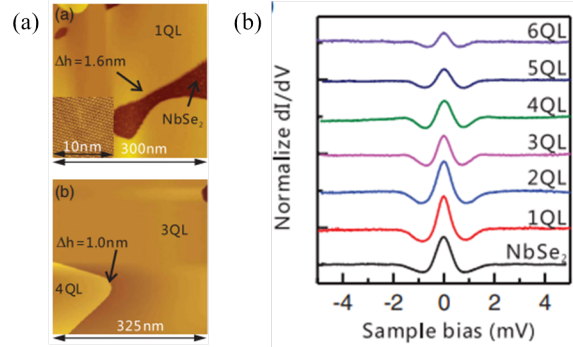


Figure 1.6: (a) $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{NbSe}_2$ STM 圖 (b) 不同層數零偏壓電導峰[15]

1.2.3 Te 對 Sb_2Te_3 之磊晶薄膜影響

Te 在鍍膜中非常容易有逸散等情況出現，因而造成 Sb_2Te_3 薄膜在成長時，因 Te 之逸散而造成 Sb_2Te_3 在堆疊時會出現缺位等缺陷型成多晶薄膜，而這推論來自於下兩張圖，Figure 1.8 為 Sb_2Te_3 之 XRD，可以看到不論何種鍍膜溫度， Sb_2Te_3 都為多晶之薄膜，而在這篇論文中只使用了 Sb_2Te_3 靶材[16]，Figure 1.9 同樣為 Sb_2Te_3 之 XRD，但可以看到在 400°C 時， Sb_2Te_3 為 c 軸朝上之磊晶薄膜[17]，而在這篇論文中使用了 Sb_2Te_3 靶材與 Te 靶材，兩種靶材進行共鍍(co-sputtering)，補充 Te 的缺失，使 Sb_2Te_3 可以很好的堆疊，因此推論出 Te 在濺鍍的過程會產生逸散。

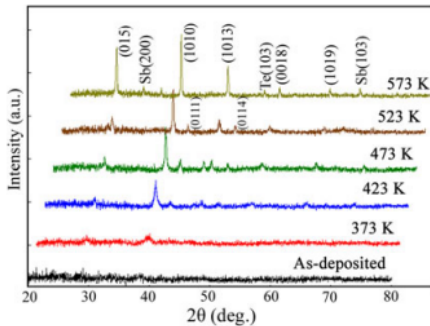


Figure 1.8: Sb_2Te_3 多晶 XRD[16]

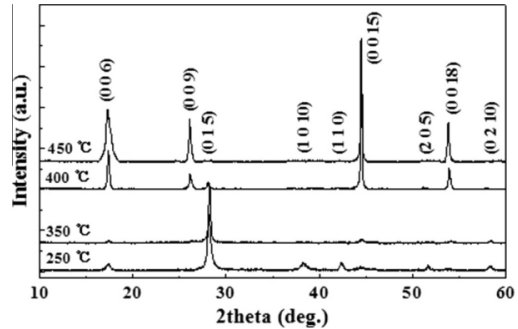


Figure 1.9: Sb_2Te_3 磊晶 XRD[17]

1.3 鈮(Nb)簡介

1.3.1 鈮(Nb)結構

鈮(Nb)是一研究已久之金屬超導體，其塊材之超導轉變溫度(T_c)為9.2 K，從Figure 1.9可看出其結構為體心立方，即其 a、b、c 三軸等長，長度為0.392 nm，其 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [18]

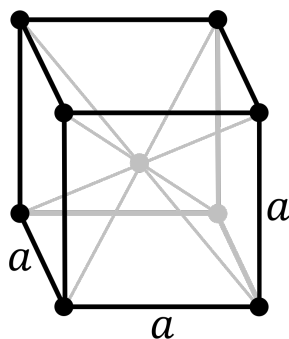


Figure 1.9: 體心立方結構[18]

1.3.2 鈮(Nb)超導特性

Nb 也是一二類超導體[19]，Figure 1.10中可看出，Nb 有下臨界磁場(H_{c1})與上臨界磁場(H_{c2})，也是一 s-wave 超導[20][21]。

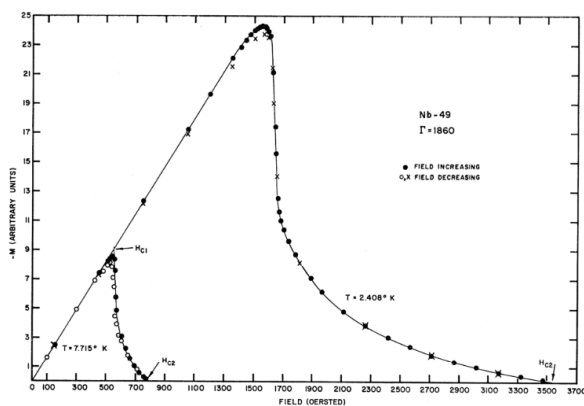


Figure 1.10: Nb M-H關係圖[19]

1.4 拓撲絕緣體簡介

拓撲絕緣體為近年來之熱門研究題材，拓撲一詞取自數學，而在物理上所謂拓撲的洞是在動量空間中，能帶反轉(energy band inverse)所造成的，Figure 1.11顯示能帶反轉之過程，以 Bi_2Se_3 為例，此材料之導帶也就是圖中之紅線，是 Bi 之軌域所貢獻，而價帶則是由 Se 之軌域所貢獻，然而因拓撲絕緣體表面之特性，使得材料之價帶與導帶交錯，形成圖中 (b) 的結果，接著當發生強自旋軌道耦合(SOC)時，價帶與導帶會有各自的軌域交換，使其形成一個窄能隙之絕緣體，如圖中 (c) 的結果，而能帶反轉會使價帶與導帶形成節點，也就是狄拉克錐形(Dirac cone)，因而形成可使電子通過之表面態(surface state)，而拓撲材料之表面態十分的牢固，受到時間反演對稱(time reversal symmetry)的保護，並不會受到微擾之影響而被破壞[22]。一般會使用拓撲不變量(topological invariant number)來區分能帶之拓撲。

$$n = \sum \frac{1}{2\pi} \int d^2k \bar{\omega}_k \quad (1.4.1)$$

$\bar{\omega}_k$ 是貝里曲率(Berry curvature)，當能帶反轉時，如上述所說會產生奇點，因而產生非零之貝里曲率，進而有整數 n ，一般之絕緣體，因沒有發生能帶反轉，因此沒有產生奇點 $n = 0$ ，而非零整數 n 則代表拓撲絕緣體。

而拓撲絕緣體與一般絕緣體最直接的不同之處在於是否允許電子通過，三維拓撲絕緣體允許電子從表面通過，而內部絕緣，而二維拓撲絕緣體則是允許電子從邊緣通過。

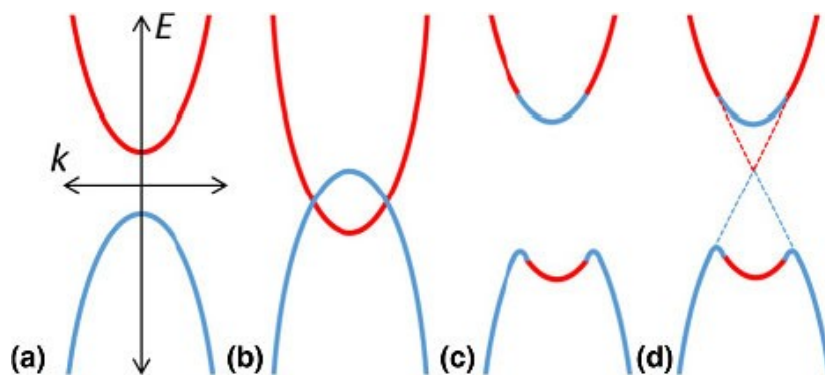


Figure 1.11: 拓撲絕緣體能帶反轉[23]

1.5 研究動機

Sb_2Te_3 在近年來因與 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 等材料，皆為拓撲絕緣體，因此一直都是熱門之拓撲超導研究材料，而在本研究中，對於其拓撲性質以及製作出拓撲超導後之電磁傳輸特性，皆是非常感興趣之方向。然而要做出拓撲超導首先要先製作出高品質之薄膜，因此本研究之首要目標為濺鍍出高品質之磊晶 c 軸朝上 Sb_2Te_3 薄膜。而後以 Nb 做為比較之對象，利用鄰近效應所產生之拓撲超導體，製作 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 多層膜，並量測 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 多層膜與 Nb 單層膜，比較其在磁性量測上之差異，而後在電性量測的部分，以 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 多層膜與 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ ，量測其微分電導，藉此比較以不同之超導作為基底，其 LDOS 之間有何差異，以及比較 BCS 理論中之超導能隙，並其望藉由鄰近效應觀測到 Majoranafermion。

Chapter2 理論與背景簡介



2.1 超導特性

2.1.1 零電阻現象

當超導體之溫度降至某特定值時，其電阻會降至零，此稱之為零電阻現象，此溫度稱之為臨界溫度(critical Temperature T_c)。Figure 2.1為鈾銀銅氧(YBCO)薄膜之電阻(R)-溫度(T)關係圖[24]。

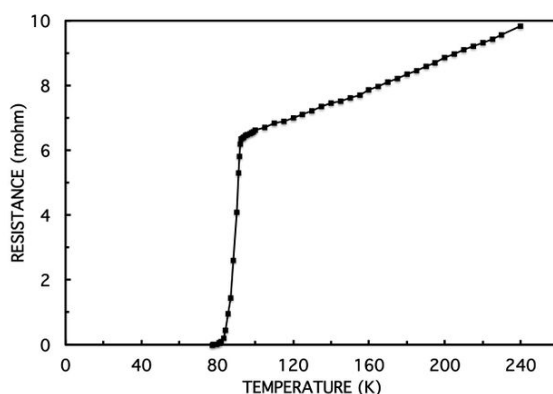


Figure 2.1: YBCO電阻(R)-溫度(T)關係圖[24]

我們可以看到當 YBCO 從正常態轉變為超導態時(當電阻有明顯轉折之處)，此轉折處我們稱之為超導起始溫度(T_c^{onset})，而當超導之電阻完全降至零時，我們稱此溫度為零電阻溫度(T_c^{zero})，仔細觀察可以發現這條線並非一條鉛垂線，而是斜直線，這代表電阻並非是瞬間降至零，而是有一過渡的過程，而這兩個溫度之差則稱之為超導轉變寬度(ΔT)，此寬度反映出了超導品質之好壞，一般而言，純度越高之超導樣品，此寬度會越窄，反之越寬。而一般來說，我們所取的臨界溫度(T_c)，為此寬度一半之溫度。

2.1.2 邁斯納效應(Meissner effect)

除零電阻現象，判斷某一材料是否為超導體的另一依據即為邁斯納效應(Meissner effect)，當超導體在正常態時，意即其溫度在臨界溫度之上，若對其外加一磁場，此時磁力線是可以穿透過超導體內部，但若超導體轉變為超導態時，此外加磁場會被

完全排出至超導體外部，此時超導體內部磁場則為零，表示出超導體是抗磁性，此效應即為邁斯納效應(Meissner effect)，是1933年，邁斯納 (W. Meissner) 和奧克森菲爾德(R.Ochsenfeld)對圓柱形超導鉛外加磁場下發現的。

邁斯納效應之原理為，當超導體被施予外加磁場時，與一般導體一樣根據冷次定律，會產生一感應電流阻止其相對運動，但一般導體具有電阻，因此其感應電流很快便會消散，但超導體之電阻為零，因此其感應電流不會消散，而會繼續流動，此電流稱之為屏蔽電流，因此產生之磁場會與外部磁場抵銷，保持超導體內部之磁場為零，因此我們稱超導體為完全抗磁性，但這並不說明超導體為一理想導體。

理想導體與超導體有所不同，若超導體為理想導體，在無外加磁場下降至其臨界溫度，再加入磁場，此時超導依然是抗磁性的，但若在超導體在正常態時就加入磁場，接著降至其臨界溫度，此時將外加磁場移除，則內部之磁場不為零，這很明顯與實驗是有所矛盾的，因此超導體並非理想導體，對超導體而言，不論是先加磁場在降溫，還是降溫在加磁場，其內部之磁通量皆為零，這現象可以在Figure 2.2中明顯看到[25]

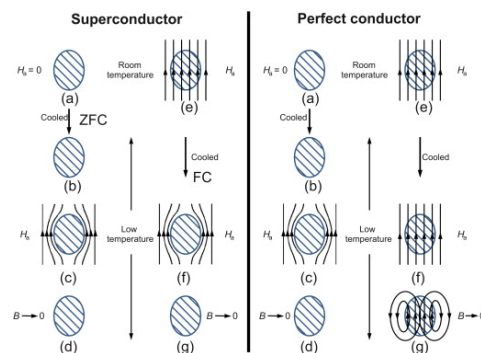


Figure 2.2: 超導體與理想導體磁冷(FC)與零磁冷(ZFC)之差別[25]

然而若超導體真為完全抗磁性，則其電導率為無限大，而電流密度也將變為無限大，顯然是不可能的，因此超導體並非完全抗磁性，而是磁場從超導體表面穿透至其內部時，會呈現指數型衰減，此現象為1935年倫敦兄弟(Fritz London、Heinz London)提出的倫敦方程式[26]，而當外加磁場之大小超過超導體所能承受之限度，其抗磁性也會完全消失，此現象稱之為臨界磁場，將在下一小節介紹。

2.1.3 臨界磁場(critical magnetic field)

Onnes 發現若他對一超導體施加一足夠大之外加磁場，此時超導體之超導態就被破壞，回到正常態，其零電阻現象消失，此磁場就被稱之為臨界磁場(critical magnetic field H_c)，不同之材料其臨界磁場也不同，而臨界磁場也會隨著溫度的改變而變化，其關係式為：

$$H_c = H_c(0) \cdot [1 - (\frac{T}{T_c})^2] \quad (2.1.1)$$

其中代表在 0 K 時之臨界磁場，此方程式之推導將於二流體模型那節再作介紹。Figure 2.3 為 $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 之臨界磁場對溫度關係圖[27]

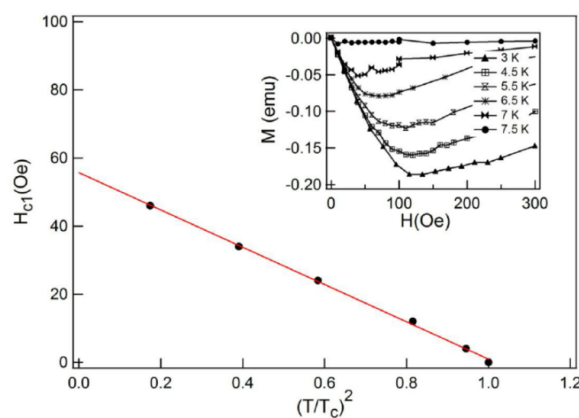


Figure 2.3: $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 之臨界磁場對溫度關係圖[27]

2.1.4 臨界電流(critical current)

超導體之電阻為零，當電流通過時，並部會發熱，因此 Onnes 認為超導體可以承受大電流，但當電流超過超導體所能承受之極限，此時與臨界磁場相同，超導態被破壞，而回到正常態，此電流稱之為臨界電流(critical current, I_c)，而一般我們會使用臨界電流密度(critical current density, J_c)。



2.2 超導理論

2.2.1 倫敦穿透深度(London penetration depth)

1935年，倫敦兄弟(Fritz London、Heinz London)將馬克士威爾方程式針對超導體進行修正，提出倫敦方程式。一般而言，材料遵守著歐姆定律，其電流與電場成正比，然而超導之電阻為零，顯然，超導體是不具有線性關係，因此倫敦兄弟將超導電子想像成均勻受外在電場之真空電子模型來分析，因此我們可以寫出電子之運動方程電流密度為：

$$\begin{cases} m \frac{d\vec{v}_s}{dt} = -e\vec{E} \\ \vec{J}_s = -en_s\vec{v}_s \end{cases} \quad (2.2.1)$$

接著對式 (2.2.1)對時間做微分可得：

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = -en_s \frac{d\vec{v}_s}{dt} \quad (2.2.2)$$

最後將式 (2.2.1)帶入式 (2.2.2)得：

$$\frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} = \frac{e^2 n_s}{m} \vec{E} \quad (2.2.3)$$

此式為倫敦第一方程式。要得到倫敦第二方程式，我們將式 (2.2.3)取旋度得：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \vec{J}_s) = \frac{e^2 n_s}{m}(\nabla \times \vec{E}) \quad (2.2.4)$$

將馬克士威爾第三方程式代入式 (2.2.4)可得：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \vec{J}_s) = -\frac{e^2 n_s}{m} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \vec{J}_s + \frac{e^2 n_s}{m} \vec{B}) = 0 \quad (2.2.6)$$

而此式對時間微分為零，因此必為括弧內之式子必等於一常數，而倫敦兄弟從邁斯納效應中得知，等號左側之第一項即感應電流所產生之磁場，而第二項為磁場，因此此常數必須要為零才具有物理意義，得：



$$(\nabla \times \vec{J}_s + \frac{e^2 n_s}{m} \vec{B}) = C \quad (2.2.7)$$

$$\nabla \times \vec{J}_s = -\frac{e^2 n_s}{m} \vec{B} \quad (2.2.8)$$

此方程式即倫敦第二方程式，接著我們將安培定律再對其取旋度，將其代入至式 (2.2.8)，取兩次旋度可得下列式子：

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B} = -\frac{e^2 n_s \mu_0}{m} \vec{B} \quad (2.2.9)$$

又磁場之散度為零，因此最後可得：

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{e^2 n_s \mu_0}{m} \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (2.2.10)$$

因此，此方程式之解若只考慮 x 方向為：

$$B(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (2.2.11)$$

而 λ_L 即為倫敦穿透深度，若超過此深度其磁場可幾乎視為零，在Figure 2.4可以看到磁場進入超導體後，其衰減程度[28]，因此我們就可以得知超導體並非完全的抗磁性，而是在其表面會留有磁場。

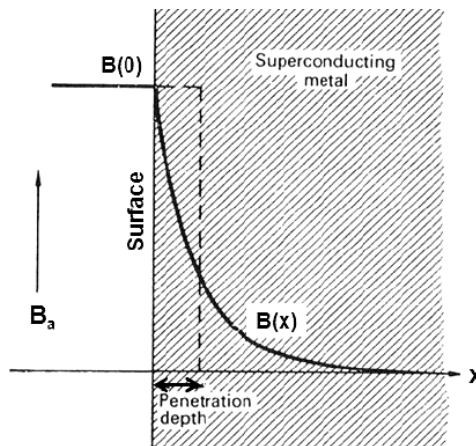


Figure 2.4: 磁場進入超導內部後情形[28]



2.2.2 二流體模型(Two-fluid model)

二流體模型(Two-fluid model)是由1934年荷蘭物理學家戈特(C.J.Gorter)和卡西米爾(H.B.G.Casimir)建立的模型[29]，其假設為：

1. 將電子分為正常態電子 (n_n) 與超導態電子 (n_s)，而當超導體從正常態轉變為超導態時，超導體之電流是由這兩種載子所貢獻的，(n 為總電子密度)。
2. 超導電子佔總數之比值為有序度 $\omega = \frac{n_s}{n}$ 。
3. 正常電子會受到晶格干擾散射，而超導電子則可不受阻自由移動。

因此在有外加磁場下之 Gibbs 自由能可寫成：

$$G = U - TS + PV - \mu_0 H_a M \quad (2.2.12)$$

當溫度與壓力不變時，式 (2.2.12) 可寫成：

$$dG = dU - TdS + PdV - \mu_0 M dH_a \quad (2.2.13)$$

對其積分，對超導體而言，其磁化強度(M)會與外加磁場強度等大反向，因此可得：

$$\begin{cases} G(H_a) - G(0) = -\mu \int M dH_a \\ g_s(T, H_a) = g_s(0) + \mu \int \frac{H_a}{V} dH_a \\ g_s(T, H_a) = g_s(T, 0) + \frac{\mu}{2} H_a^2 \end{cases} \quad (2.2.14)$$

而對於正常態，磁場對其之影響微乎其微，因此正常態之自由能可視為磁場之常數函數，因而在臨界磁場附近之正常態之自由能與無外加磁場之正常態自由能相等，又因在臨界磁場超導態將回到正常態，因此在臨界磁場之超導態自由能與無外加磁場之正常態自由能也相等，我們可寫成下式：

$$g_n(T, H_c) = g_n(T, 0) = g_s(T, H_c) = g_s(T, 0) + \frac{\mu}{2} H_c^2 \quad (2.2.15)$$

因而我們可以得到下列此式：

$$H_c(T) = \sqrt{\frac{2}{\mu_0} [g_n(T, 0) - g_s(T, 0)]} \quad (2.2.16)$$

上式即臨界磁場之公式，但我們需要將此式轉換成只有溫度之方程式，接下來將從超導體之熵(entropy)與比熱容入手，假設壓力、外加磁場不變，而溫度為變化量，因此其 Gibbs 自由能可寫為：

$$s = -\frac{\partial g}{\partial T} = s_n(T, 0) - s_s(T, 0) = -\frac{\partial}{\partial T}(g_n - g_s) \quad (2.2.17)$$

其中正常態與超導態 Gibbs 自由能之差即式 (2.2.16)，將其代入式 (2.2.17) 可得：

$$s_n(T, 0) - s_s(T, 0) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \right) = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (2.2.18)$$

接下來我們將利用式 (2.2.18) 與比熱容求出臨界磁場對溫度公式，在實驗上超導態之比熱容($\frac{c_s}{v}$)與正常態之比熱容($\frac{c_n}{v}$)如下式：

$$\begin{cases} \frac{c_n}{v} = \gamma T + bT^3 = T \frac{\partial s_n}{\partial T} \\ \frac{c_s}{v} = BT^3 = T \frac{\partial s_s}{\partial T} \end{cases} \quad (2.2.19)$$

我們將再對式 (2.2.19) 做積分可得：

$$\begin{cases} \frac{s_n}{v} = \gamma T + \frac{1}{3} bT^3 \\ \frac{s_s}{v} = \frac{1}{3} BT^3 \end{cases} \quad (2.2.20)$$

將兩式相減，可以將式 (2.2.20) 代入替換掉正常態與超導態之亂度差，可得：

$$-\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} = \gamma T + \frac{1}{3} (b - B) T^3 \quad (2.2.21)$$



當溫度在臨界溫度時，臨界磁場零，因此可得：

$$\frac{1}{3}(B - b) = \frac{\gamma}{T_c^2} \quad (2.2.22)$$

將式 (2.2.22) 代入式 (2.2.21)，再對其積分得：

$$H_c^2(T) = \frac{\gamma}{\mu_0} \left(\frac{T^4}{2T_c^2} - T^2 \right) + H_c^2(0) \quad (2.2.23)$$

又當在臨界溫度時，臨界磁場為零，可得：

$$\gamma = \frac{2\mu_0 H_c^2(0)}{T_c^2} \quad (2.2.24)$$

將式 (2.2.24) 代入式 (2.2.23)，就可得到臨界磁場對溫度之關係式：

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.2.25)$$

得到上述臨界磁場之關係式後，我們可以去計算二流體模型中，有序度對溫度關係式，首先我們先定義有序度(ω)，此值代表超導電子佔總電子數之比例，其表達方式為：

$$\begin{cases} \omega = \frac{n_s}{n} = 1, & T = 0K \\ 1 - \omega = \frac{n_n}{n} = 0, & T \geq T_c \end{cases} \quad (2.2.26)$$

從式 (2.2.26) 中我們可以去判斷，其熱力學之函數與有序度應為一線性關係，其 Gibbs 自由能可寫為：

$$g_s(T) = \omega \cdot g_s(0) + (1 - \omega)g_n(T) \quad (2.2.27)$$

因此在平衡態時，上式對有序度之微分應為零，可得：

$$\left(\frac{\partial g_s}{\partial \omega} \right)_T = 0 \Rightarrow g_n(T) = g_s(0) \quad (2.2.28)$$

但式 (2.2.28) 明顯不合理，在 0 K 時超導態之 Gibbs 自由能不可能與正常態之 Gibbs



自由能相等，因此為解決此不合理之處，我們將式 (2.2.28)修正為一非線性形式，因此其平衡態就變為式 (2.2.29)，並可得出有序度之值：



$$\begin{cases} g_s(T) = \omega \cdot g_s(0) + (1 - \omega)^r g_n(T) \\ g_s(0) = r(1 - \omega)^{r-1} g_n(T) \\ \omega = 1 - \left(\frac{g_s(0)}{r g_n(T)} \right)^{\frac{1}{r-1}} \end{cases} \quad (2.2.29)$$

而我們假設若正常態電子之比熱容僅精確至一次項，可得：

$$\begin{cases} s_n(T) = \int \frac{c_n}{T} \cdot dT = \gamma T \\ s_n = -\frac{\partial g_n}{\partial T} \Rightarrow g_n(T) = g_n(0) - \int c_n dT = g_n(0) - \frac{1}{2} \gamma T^2 \end{cases} \quad (2.2.30)$$

將式 (2.2.15)與式 (2.2.30)代入式 (2.2.29)，可得：

$$\omega = 1 - \left(\frac{g_n(0) - \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(0)}{r(g_n(0) - \frac{1}{2} \gamma T^2)} \right)^{\frac{1}{r-1}} \quad (2.2.31)$$

當溫度在0k 時，唯有正常態 Gibbs 自由能為零，且 $r < 1$ ，才能保證參序量為1，此時有序度為：

$$\omega = 1 - \left(\frac{\mu_0 H_c^2(0)}{r \gamma T^2} \right)^{\frac{1}{r-1}} \quad (2.2.32)$$

又當於臨界溫度時，有序度為0，且要符合式下式：

$$r \gamma T_c^2 = \mu_0 H_c^2(0) \quad (2.2.33)$$

將式 (2.2.33)與式 (2.2.24)對比可得 $r = \frac{1}{2}$ ，最後有序度之值，為：

$$\begin{cases} \omega = \frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \\ 1 - \omega = \frac{n_n}{n} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \end{cases} \quad (2.2.34)$$

最後我們可將式 (2.2.34) 代入倫敦穿透深度，可得到：

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n \omega e^2}} \quad (2.2.35)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2 (1 - (\frac{T}{T_c})^4)}} \quad (2.2.36)$$

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right], \quad \lambda_L(0) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}} \quad (2.2.37)$$

二流體模型藉由熱力學分析，使我們得到超導體之臨界磁場隨溫度變化關係式，與超導與正常態電子對溫度關係圖，並且將倫敦穿透深度變為對溫度之關係式，二流體模型雖能解釋一些超導現象，但此模型仍是不成熟的，如二類超導等是無法利用二流體模型解釋。



2.2.3 Pippard 理論

倫敦方程式給出了式 (2.2.8)，若我們將磁場用向量勢($\vec{A}$)代替，並取其散度為零，得：

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{B} \quad (2.2.38)$$

$$\mu_0 \lambda_L^2 \vec{J}_s + \vec{A} = 0 \quad (2.2.39)$$

式 (2.2.39)說明電流密度與向量勢在局域上為一線性關係，意即空間中某一處之電流密度取決於該處之向量勢，倫敦方程式最終得到磁場穿透進超導體之穿透深度，並由二流體模型得到此穿透深度與溫度之關係式，但在實驗上得知倫敦穿透深度還與平均自由徑(l)跟外磁場相關，且實驗上得到之穿透深度也遠小於理論值，這些倫敦理論都無法解釋，Pippard 在量測錫(Sn)時，Figure 2.5中發現穿透深度隨磁場之變化不超過3%。

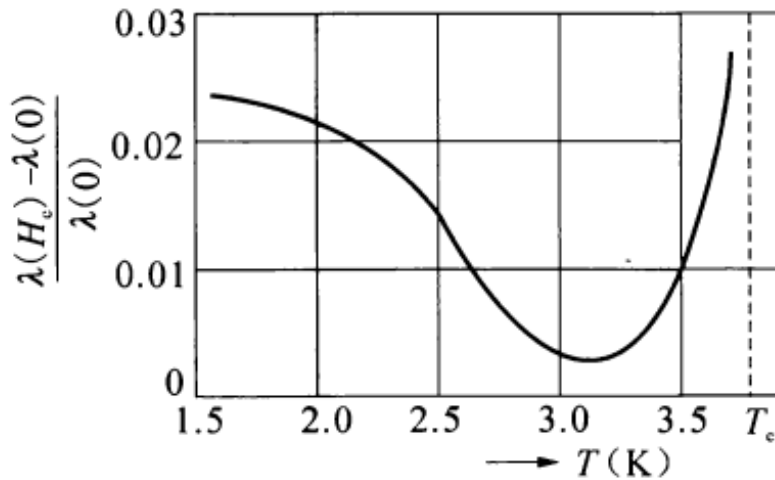


Figure 2.5: 穿透深度隨磁場之變化[30]

因此我們從穿透深度之相對變化出發，磁場從 $\vec{H}_a$ 至 $\vec{H}_a = \vec{H}_c$ 之定義為：

$$\epsilon(\vec{H}_a) = \frac{\lambda(\vec{H}_a) - \lambda(0)}{\lambda(0)}, \quad \epsilon(\vec{H}_c) = 3\% \quad (2.2.40)$$

Pippard 認為 $\lambda(\vec{H}_a)$ 之變化是由磁場之變化而造成有序度(ω)改變，即 $n_s(\vec{H}_a) = \omega(\vec{H}_a)n_s(0)$ ，而 $\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0\omega_s(0)e^2}}$ ，因此可得到下式：

$$\frac{\lambda_L(\vec{H}_a)}{\lambda(0)} = \left[\frac{\omega(\vec{H}_a)}{\omega(0)} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.2.41)$$

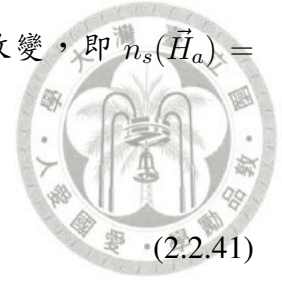
將式 (2.2.40) 代入式 (2.2.41)，得：

$$\frac{\omega(\vec{H}_a)}{\omega(0)} = [1 + \epsilon(\vec{H}_a)]^{-2} \approx 1 - 2\epsilon(\vec{H}_a) \quad (2.2.42)$$

因穿透深度之變化為3%，所以有序度變化約為6%，而若再藉由 Gibbs 自由能去計算熵密度之變化，也約為6%。若我們從另一方面來看倫敦方程式，對其做熱力學之計算，會得到其熵密度之變化量為25%，這不合理之變化量源於在倫敦模型中其有序度與穿透深度皆不變所導致的，因此 Pippard 假設有序度會在某一特定長度上變化，他將此長度稱之為相干長度(the range of coherence ξ_p)，藉由測不準原理給出下列式子：

$$\xi_p = \alpha \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \quad (2.2.43)$$

其中 v_F 是費米速度， α 是數量級為1的可調節參數， k_B 是波茲曼常數。此結果顯示在相干長度範圍內的所有電子都要受向量勢之作用，表明在某處之電流密度不僅受到該處之向量勢 $\vec{A}$ 作用，而是在相干長度內之向量勢作用，這說明電流密度與向量勢為非局域關係，與倫敦方程式給出之結果大相逕庭。





2.3 Ginzburg-Landau 理論

2.3.1 二級相變理論與GL方程式

Landua 提出之二級相變理論，有三個基本假設[31]：

1. 有一有序度(ψ)，在相變時為0。
2. 自由能可展開為 ψ 之多項式。
3. 展開之係數為溫度(T)之函數。

ψ 之意義為超導電子(n_s)之波函數，因此 $|\psi|^2 = n_s$ ，若將 Gibbs 自由能(g_s)展開：

$$g_s = g_n + \alpha|\psi|^2 + \left(\frac{\beta}{2}\right)|\psi|^4 + \dots \quad (2.3.1)$$

若將超導體置於磁場中，需考慮於超導體內部之磁場能密度之貢獻 $\frac{B^2}{2\mu_0}$ ，以及抗磁能 $-\vec{B} \cdot \vec{H}_a$ ，與電子之動能 $\frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\psi - e\vec{A}\psi|^2$ ，因此將式 (2.3.1)修正為：

$$g_s = g_n + \alpha|\psi|^2 + \left(\frac{\beta}{2}\right)|\psi|^4 + \frac{1}{2m}|-i\hbar\nabla\psi - e\vec{A}\psi|^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} - \vec{B} \cdot \vec{H}_a \quad (2.3.2)$$

接著利用變分法 $g + \delta g$ 得到 GL 第一與第二方程式：

$$\begin{cases} \psi \rightarrow \psi + \delta\psi \\ \vec{A} \rightarrow \vec{A} + \delta\vec{A} \end{cases} \quad (2.3.3)$$

因此，GL 方程即為：

$$\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - e\vec{A})^2\psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (2.3.4a)$$

$$\vec{j}_s = \frac{1}{\mu_0}\nabla \times \vec{B} = \frac{-\hbar e}{2im}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^2}{m}|\psi|^2\vec{A} \quad (2.3.4b)$$

式 (2.3.4a)即 GL 第一方程一般寫作 GL I，而式 (2.3.4b)即 GL 第二方程一般寫作 GL II。

2.3.2 特徵長度 $\lambda(T)$ 與 $\xi(T)$

在倫敦理論的章節中，得出了磁場並非完全被排斥在超導體外，而是會穿透，並以隨著深度加深而衰減，此即為倫敦方程中之穿透深度 λ_L ，然而穿透深度也與溫度有關，並非只與材料本身相關，在上一章節時，提到超導之自由能可以用 ψ 來展開，並且有 α 與 β 兩個係數，分別在 T_c 附近展開，可寫為：

$$\alpha(T) = (T - T_c) \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \Big|_{T_c} = \alpha_0(T - T_c) \quad (2.3.5a)$$

$$\beta(T) = \beta(T_c) = \beta_c \quad (2.3.5b)$$

將 GL 方程之自由能微分尋找最小值，可得到：

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta_c} \quad (2.3.6)$$

$$|\psi|^2 \approx 4 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (2.3.7)$$

將倫敦穿透深度之 n_s 替換成 $|\psi|^2$ ，可得：

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 e^2 |\psi|^2}} = \sqrt{\frac{m}{4\mu_0 e^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}} \quad (2.3.8)$$

相干長度($\xi(T)$)同樣也為超導中另一重要之特徵長度，代表在這個尺度下，超導電子之間之相干性，Figure 2.6可看出，當 $x > \xi$ 時，全為超導態，當 $x \ll \xi$ ，有正常態與超導態，而到表面時全為正常態，因此相干長度可說是電子從樣品表面轉變為超導電子之距離，同樣的在不同理論下，相干長度也不相同：

1. Pippard 理論中，Pippard 提出在 ξ_p 這個尺度之下，超導電子彼此之關聯性，但 ξ_p 為常數。
2. 在 GL 理論中，當外磁場 $H \approx 0$ 時，GL 第一方程可寫為：

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = 0 \quad (2.3.9)$$

令 $f = \frac{\psi}{\psi_0}$ ，代入 (2.3.9)，可得到：

$$\frac{\hbar^2}{2m|\alpha|} \nabla^2 f + f - f^3 = 0, \quad \xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|} \quad (2.3.10)$$

此為 GL 理論下之相干長度。

3. 在 BCS 理論中，相干長度是指庫柏電子對(Cooper pair)之範圍，可用 s-wave 近似出其相干長度公式：

$$\xi_{BCS} = \frac{\hbar v_f}{\pi \delta} \quad (2.3.11)$$

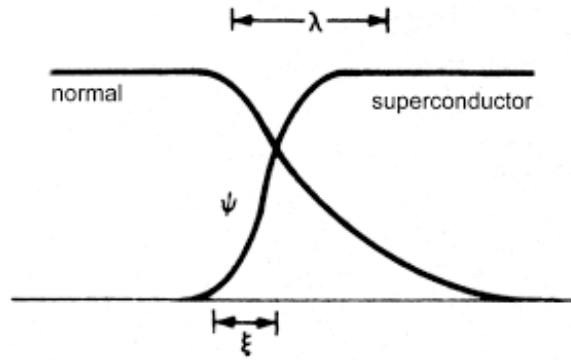


Figure 2.6: 相干長度示意圖[32]

2.3.3 以 GL 參量(κ)分類I類與II類超導

在第2.3.1節中得出了 GL 第一與第二方程式，現考慮在弱磁場中一維方向，GL 方程可寫為：

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \alpha \left(1 + \frac{e^2}{2m\alpha} \vec{A}^2 \right) \psi - \frac{2m}{\hbar^2} \beta \psi^3 = 0 \quad (2.3.12a)$$

$$\frac{d^2 \vec{A}}{dx^2} = \frac{\mu_0 e^2}{m} \psi^2 \vec{A} \quad (2.3.12b)$$

令 $\lambda^2 = \frac{m}{\mu_0 e^2} \psi^2$ ，則式 (2.3.12b) 變為：

$$\nabla^2 \vec{A} = -\vec{j}_s = \frac{1}{\lambda} \vec{A} \quad (2.3.13)$$

λ 即為 GL 穿透深度，接著為了簡化式 (2.3.12a)，可以令：

$$\kappa^2 = \frac{2m^2\beta}{\mu_0 e^2 \hbar^2} \quad (2.3.14)$$

將 $\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m\alpha}$, $\lambda^2(T) = \frac{m}{\mu_0 e^2 \psi^2(T)}$ 與 $\psi^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ 代入式 (2.3.14) 得：

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2.3.15)$$

因此 GL 參量(κ)之定義，就是穿透深度與相干長度之比值，因穿透深度與相干長度皆為長度單位，因此(κ)為一無因次量。Abrikosov 藉由計算界面能 κ 引出一二類超導之分界[33]， $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ 即為零界面能之條件，因此：

第I類超導體： $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ，正界面能

第II類超導體： $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ，負界面能

Abrikosov 藉由 GL 方程之計算，開啓了超導體之新領域，人們發現有另外一種不同於傳統超導體之超導體，I類與II類超導，其物理特性完全不同。

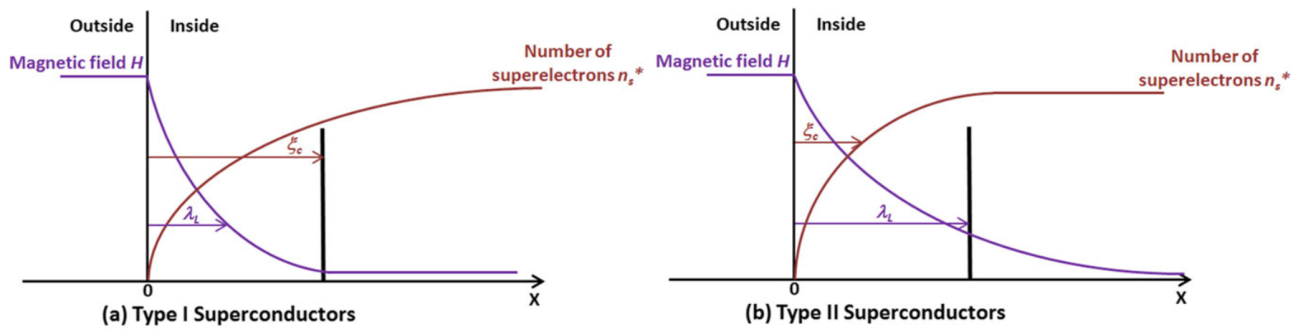


Figure 2.7: κ 分類一二類超導[34]



2.4 第二類超導體(type II superconductor)

2.4.1 第二類超導體之臨界磁場

當磁場進入一類超導體時，超導體會產生一等大反向之磁化強度(M)來抵抗進入之磁場，當磁場逐漸加大直到一臨界值時，超導體之超導將被破壞，從超導態回到正常態，此一臨界值稱之為臨界磁場(H_c)，但人們發現二類超導並非如一類超導一般，二類超導擁有兩個臨界磁場，當磁場一開始進入二類超導體時，同樣會產生一磁矩來抵抗，當達到一臨界值時，超導態並未消失，但磁場依然進入了超導體內部，此臨界磁場稱為下臨界磁場(H_{c1})，直到達到另一個臨界值時，磁場才會破壞超導體之超導性，此臨界磁場稱為上臨界磁場(H_{c2})，在 H_{c1} 之前之狀態稱為邁斯納態(Meissner state)，在 H_{c1} 與 H_{c2} 之間，因磁場與超導同時存在，因此稱為混合態(Mixed state)，可以藉由 GL 方程得出臨界磁場

$$1. \text{ 第I類超導體：有一臨界磁場}(H_c(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda(T)\xi(T)})$$

$$2. \text{ 第II類超導體：有上下臨界磁場}(H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(T)^2}), (H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0 \ln \kappa}{4\pi\lambda(T)^2})$$

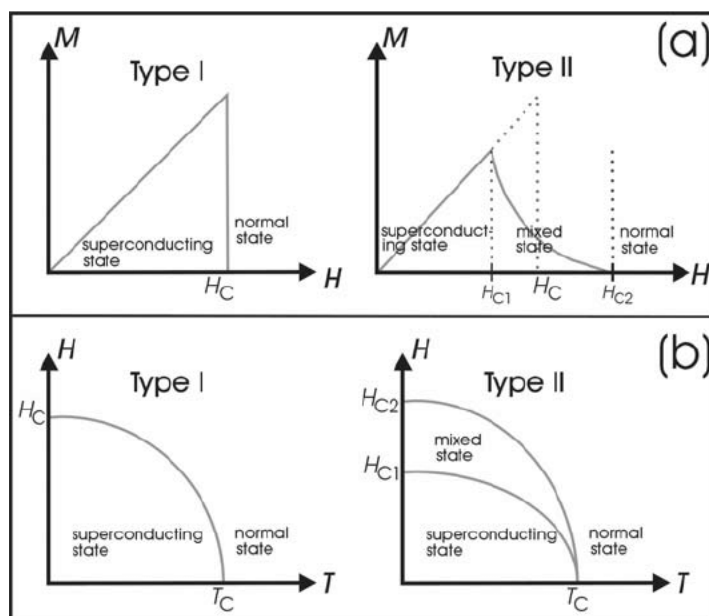


Figure 2.8: 一類與二類超導之臨界磁場[35]



2.4.2 渦旋態(vortex state)

當磁場大於 H_{c1} 時，超導並不會被破壞，磁場會量子化，以磁通量子之形式進入超導體內部：

$$\Phi = n\phi_0, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4.1)$$

這些磁通線將會被超導態所包圍，而磁通線外之超導區中必存在一定分布之環形超導電流，一般將磁通線與其環形電流稱為磁通渦旋，磁通渦旋之大小由穿透深度($\lambda(T)$)以及相干長度($\xi(T)$)所決定，相干長度決定了磁通渦旋核心的大小，而穿透深度決定了周圍區域之磁場強度。可看出單一磁通渦旋之結構，Figure 2.9中可以看出，越靠近渦旋中心，其超導電子密度(n_s)越少，而在渦旋中心歸零，而磁場強度在中心最大，越遠離中心越小，到距離中心 $\lambda(T)$ 時，差不多消失。隨著磁場不斷增加，磁通渦旋也將隨之增加，並且這些磁通渦旋將會規律排列如同晶格，並命名為 Abrikosov vortex lattice。

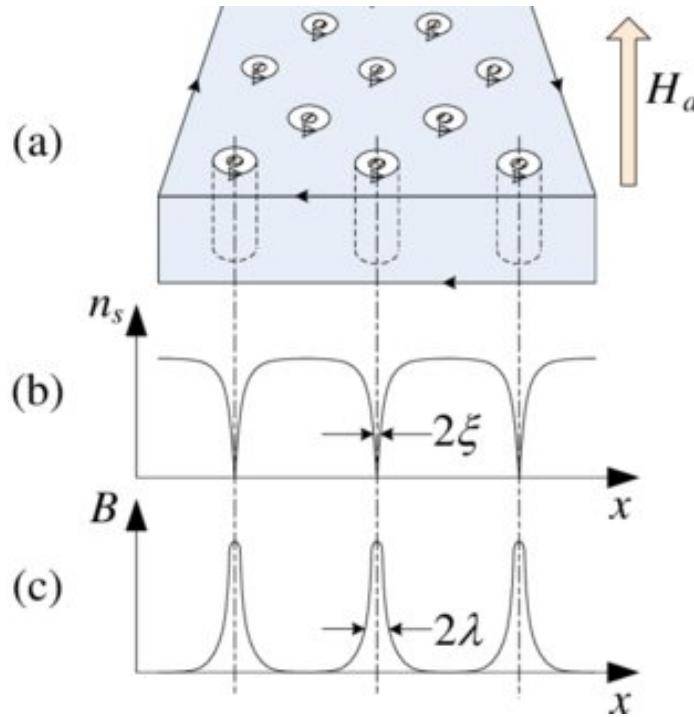


Figure 2.9: 超導磁通渦旋示意圖[36]

2.4.3 順磁性邁斯納效應(Paramagnetic Meissner effect)

一般而言超導體是抗磁性的，但有許多研究指出，如 Nb、Al 等超導體，當磁場加到一定程度時會出現順磁性之現象，在 Paramagnetic Meissner effect in small superconductors、Phase transitions in individual sub-micrometre superconductors 與 The Paramagnetic Meissner Effect (PME) in Metallic Superconductors[37][38][39]等文章中都發現了此效應，在 $T \approx T_c$ 時，磁通渦旋就如一般超導體，如同晶格排列，但當 $T \ll T_c$ 時，這些磁通渦旋將會聚集起來形成巨渦旋(giant vortex)，此時要考慮這兩種情況之磁通量，我們將 $T \approx T_c$ 視為"高溫"，而 $T \ll T_c$ 視為"低溫"，在高溫時，其磁通量可寫為：

$$\Phi_{HT} \approx \Phi_0(L + L^{\frac{1}{2}}), \quad T \approx T_c \quad (2.4.2)$$

其中式(2.4.2)中， L 為渦旋之角動量量子數， Φ_0 為磁通量子，而在低溫之情況，其磁通量除了巨渦旋外，因磁場依然會穿透樣品之邊緣，因此要加上此邊緣之額外磁通量，可寫為：

$$\Phi_{LT} \approx \Phi_0 L + \pi r \lambda H, \quad T \ll T_c \quad (2.4.3)$$

而式(2.4.3)中， r 為樣品之半徑， λ 為穿透深度。

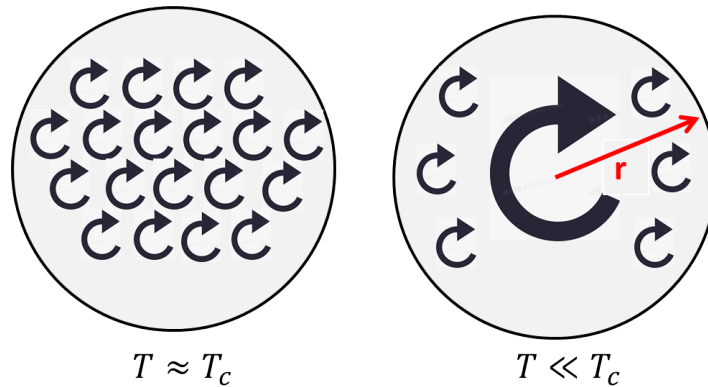


Figure 2.10: 接近 T_c 與遠低於 T_c 之渦旋示意圖

Figure 2.10可以看到，當 $T \approx T_c$ 時，其渦旋就如同一般二類超導體，以渦旋晶格

之方式排列，但當 $T \ll T_c$ 時，如上述所寫，渦旋將聚集成一巨渦旋，但磁場依然會穿透樣品之邊緣，因此除了巨渦旋之磁通量，在樣品之邊緣處也會有渦旋的產生，因此其磁通量即為巨渦旋本身之磁通量加上磁場穿透樣品邊緣所產生之磁通量。我們將 Φ_{HT} 當作基準，當 $\Phi_{LT} > \Phi_{HT}$ 時，就會比在高溫時多出更多的磁通量，因此其磁化強度(M)就會大於零，產生順磁性邁斯納效應，在Figure 2.11為 Al 之順磁性邁斯納效應圖。

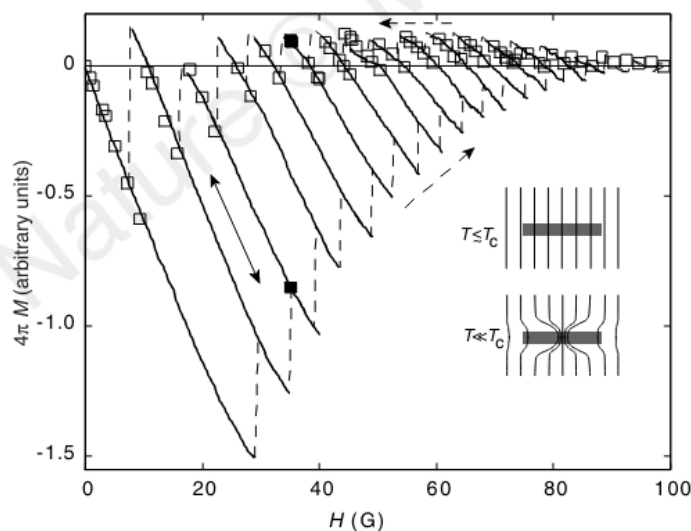


Figure 2.11: Al 之 M-H 圖[37]

但當我們細看Figure 2.11時發現，不只有順磁性邁斯納效應，可以發現中間部分還有震盪，Vortex structure of thin mesoscopic disks with enhanced surface superconductivity 與 Vortex Phase Diagram for Mesoscopic Superconducting Disks[40][41]此兩篇文章利用模擬來分析順磁性邁斯納效應，現考慮一柱座標，GL 方程自然的會包含 θ 方向的部分，而自然的解出與角動量(L)相關之波函數，而那些不斷震盪的區域，就是巨渦旋在不同的角動量之間變換所導致的，而磁化強度(M)與自由能(F)之間的關係為：

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (2.4.4)$$

Figure 2.12 (a)為自由能(F)與磁場(H)關係圖，Figure 2.12 (b)為磁化強度(M)與磁場(H)關係圖，圖上之數字代表不同之角動量，不同之角動量對應不同之自由能，而

自由能微分爲磁化強度，因此不同之角動量又對應不同磁化強度，因此當巨渦漩之角動量量子數改變時，其磁化強度也會同時改變，造成 $M-H$ 圖並非如一般超導體是一平滑曲線，而是會產生許多跳點，看起來會有如同震盪之效果，如Figure 2.12 (b)所示。

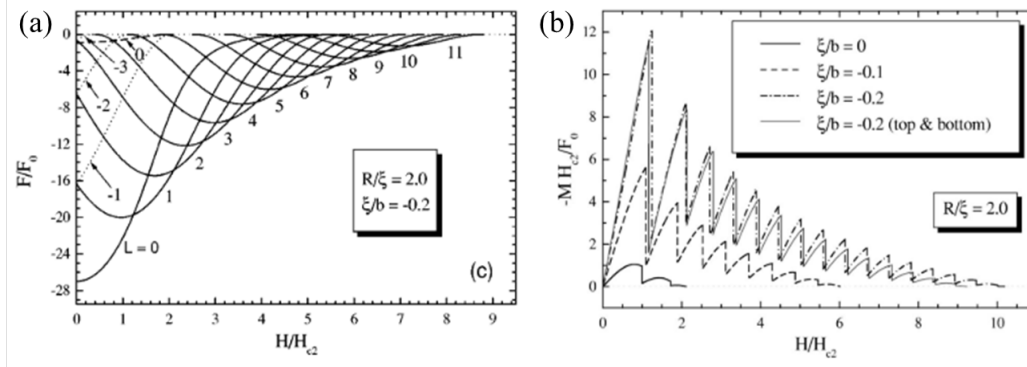


Figure 2.12: (a) 在不同角動量下自由能對磁場關係圖 (b) 在不同角動量下磁化強度對磁場關係圖[40]

2.4.4 臨界電流密度(critical current density)與比恩模型(Bean model)

比恩模型(Bean model)是用來解釋二類超導體的磁化過程所建立之模型，此模型可以解釋超導體被不可逆的磁化過程，所產生的磁化現象[42]，比恩假設爲均勻且各向同性之超導體，現假設一厚度爲 $2a$ 之無限大超導體平板，假設有一外加磁場 B_{app} 平行於此超導體，假設當磁場達到 B^* 時，可進入超導體內部，且磁場是以線性衰減的方式進入超導體內部，其斜率爲 $\mu_0 J_c$ ，因此可寫出：

$$B^* = \mu_0 J_c a \quad (2.4.5)$$

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H \quad (2.4.6)$$

因此可得：

$$\mu_0 M = \langle B \rangle - B_{app} \quad (2.4.7)$$

$\langle B \rangle$ 爲超導體內部之平均場，當磁場進入超導體內部時，超導體會抵抗磁場，

當外加磁場 B_{app} 逐漸增加時，超導體內部之磁場將隨距離之增加而線性衰減，此現象稱之為 Sheilding flux，若將外加磁場 B_{app} 逐漸減小，因感應電流，將在超導體外部產生與原臨界電流 J_c 大小相同方向相反之超導電流，超導體內部將保持原有之磁場分布，此現象稱之為 Trapping flux，因此此兩種情況的超導體內部磁場可寫成下兩式：

$$1. \langle B \rangle = B_{app} - \frac{1}{2}B \text{ (Sheilding flux)}$$

$$2. \langle B \rangle = B_{app} + \frac{1}{2}B \text{ (Trapping flux)}$$

在 Sheilding flux 時，訂其磁化強度為 $M = M_+$ ，而在 Trapping flux 時，訂其磁化強度為 $M = M_-$ ，因此可得：

$$M_+ - M_- = \Delta M = \frac{B^*}{\mu_0} = J_c a \quad (2.4.8)$$

假設樣品半徑為 d ， $a = \frac{d}{2}$ ，代入式 (2.4.8)，可得：

$$J_c = 30 \times \frac{\Delta M}{d} \quad (2.4.9)$$

上述為一維公式，而我們可以將其推廣為二維公式，假設樣品之大小為 $a(\text{cm}) \times b(\text{cm})$ ，則公式為：

$$J_c \left(\frac{A}{\text{cm}^2} \right) = 20 \times \frac{\Delta M}{a \left(1 - \frac{a}{3b} \right)} \left(\frac{\text{emu}/\text{cm}^3}{\text{cm}} \right) \quad (2.4.10)$$

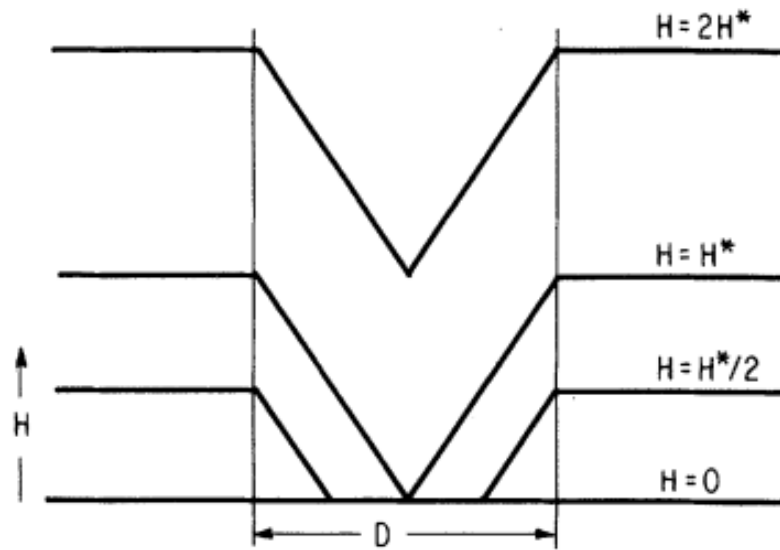


Figure 2.13: Bean model 示意圖[43]

2.5 微分電導

2.5.1 微分電導之量測

很多時候在量測上，需要觀察物體表面之結構，如晶格排列等，其尺度多在原子等級，這時需要利用到掃描穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscope, STM)，其原理是利用量子穿隧效應，使用一微小之探針，使其靠近待測物到約為幾Å至十幾Å之距離，這時給予探針一偏壓(bias)，這時因量子穿隧效應，會使電子從探針上到待測物，產生穿隧電流(scanning current)，Figure 2.14為 STM 之工作原理。

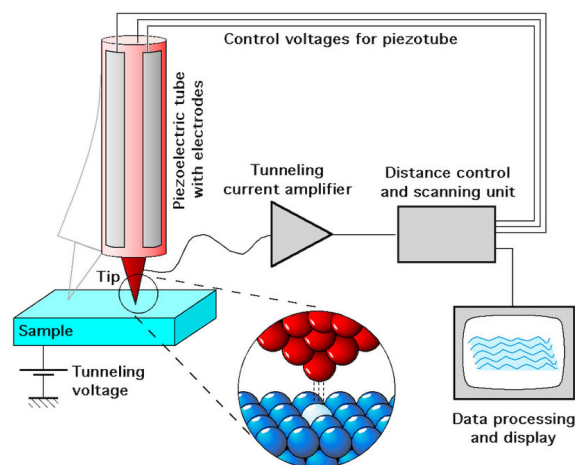


Figure 2.14: 掃描穿隧顯微鏡(STM)工作原理[44]

而 STM 除了可以觀察物體表面結構外，亦可利用穿隧電流分析其電性結構，即微分電導(dI/dV)，穿隧電流與物體之局部狀態密度(local density of state, LDOS)相關，因此可寫做：

$$I = \int LDOS_{sample} dE \quad (2.5.1)$$

將 (2.5.1) 對電壓做微分，可得到：

$$\frac{dI}{dV} = LDOS_{sample} dE \quad (2.5.2)$$

因此量測微分電導，即可得到探針在待測物之區域之局部狀態密度。

2.5.2 超導之微分電導

STM 量測時，並非直接量測微分電導，而是先量測電流(I)對電壓(V)之數據，再藉由程式分析得到微分電導(dI/dV)對電壓(V)之數據，從微分電導的數據上可以直接分析出該項樣品之超導能隙 2Δ ，一般之導體其 I-V curve 是符合歐姆定律，因此為一直線，但超導並不符合歐姆定律，當來到超導能隙時，其 I-V curve 會有一明顯之變化，而將其微分後，會得到兩峰值，其寬度即為超導能隙 2Δ ，如Figure 2.15所示。

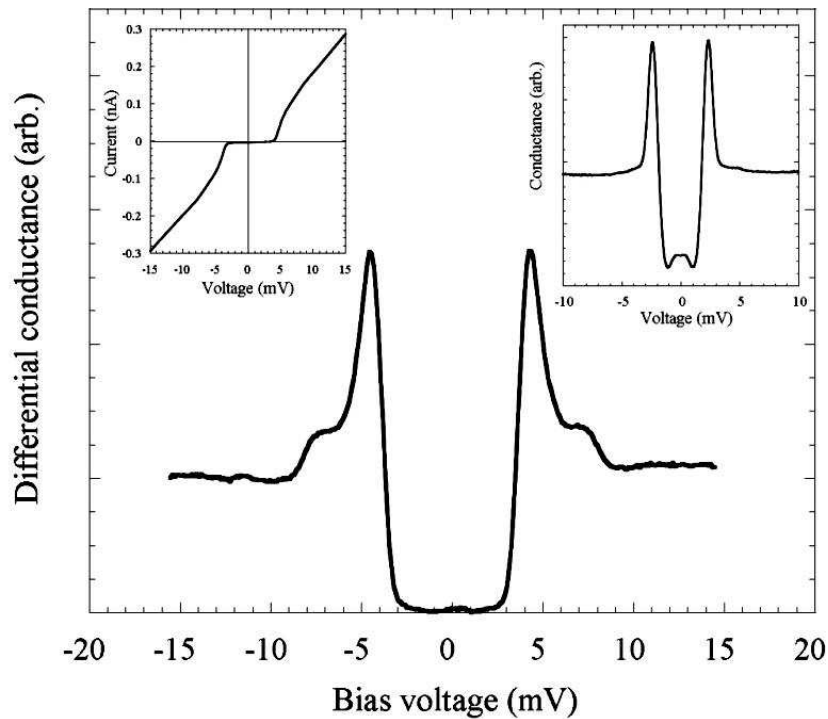


Figure 2.15: 超導 I-V curve 與 dI/dV-V 示意圖 [45]

根據 BCS 理論[46]，庫柏電子對(Cooper pair)是由兩個自旋與動量相反之電子所組成，而超導能隙是指打破庫柏電子對所需之能量 2Δ ，又超導能隙與其材料之 T_c 成正比，其公式可寫為：

$$\Delta = 1.76k_B T_c \quad (2.5.3)$$

然而此公式只適用於一類超導體，對於二類超導或高溫超導體則無法解釋，但很多時候式 (2.5.3) 依然可做為判斷依據，而超導能隙本身也與溫度和磁場有關，當溫度

從低溫向 T_c 靠近時，其超導能隙理論上會逐漸變小，直到達到 T_c 超導能隙完全消失，即回到正常態，同樣的當磁場從0開始往臨界磁場(H_{c2})靠近，超導能隙同樣的也會變小，直到達到 H_{c2} 超導能隙也完全消失，因此微分電導同時也可作為尋找 T_c 與 H_{c2} 的一種手段。

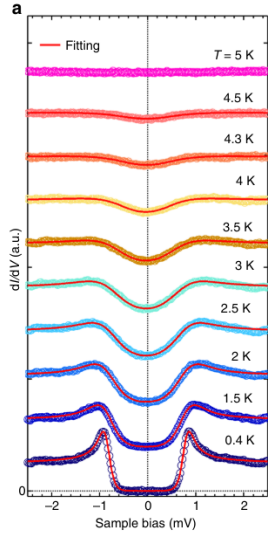


Figure 2.17: $\beta - \text{PdBi}_2$ 微分電導隨溫度變化圖[47]

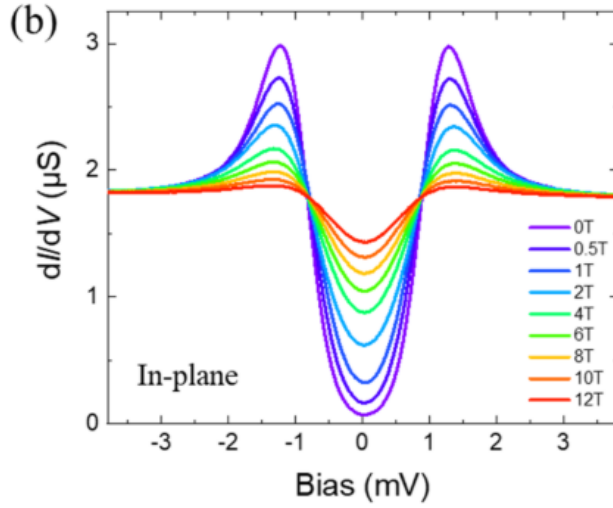


Figure 2.18: NbSe_2 微分電導隨磁場變化圖[48]

2.5.3 微分電導公式

在2.5.1節時，有提到微分電導正比於 LDOS，而我們可以寫出完整之公式，此公式為 Dyne's formula[49][50][51]，可寫為：

$$N(E) = \text{Re} \left[\frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \right] \quad (2.5.4)$$

式 (2.5.4) 中， $N(E)$ 為狀態密度(Density of state)，考慮虛數 $E = E + i\Gamma$ ，上式可寫為：

$$N(E) = \text{Re} \left[\frac{E + i\Gamma}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right] \quad (2.5.5)$$

若再將費米分布考慮進去，最後可得到：

$$\frac{dI}{dV} \propto \int Re \left[\frac{E + i\Gamma}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right] \left(-\frac{\partial f(E + ev)}{\partial E} \right) \quad (2.5.6)$$

Γ 為粒子壽命， E 為能量， Δ 為超導能隙，因此即可利用上述公式來擬合。



Chapter3 實驗方法



3.1 量測系統

3.1.1 磁控濺鍍與腔體構造

本實驗是用磁控濺鍍之方式進行，而磁控濺鍍之原理是在腔體內通入高純氣來達到可產生電漿之工作壓力，接著使用直流/交流之電源供應器，藉由同軸電纜線輸入電壓至濺鍍槍(Sputtering gun)，因氬氣受到高電壓差使其游離成氬離子，產生電漿，因磁控濺鍍之濺鍍槍中裝有永久磁鐵，因此會使靶面產生一額外磁場，使高能量之氬離子轟擊靶面，使靶的原子或分子被轟擊出去，並累積至基板上，此為磁控濺鍍之基本原理。

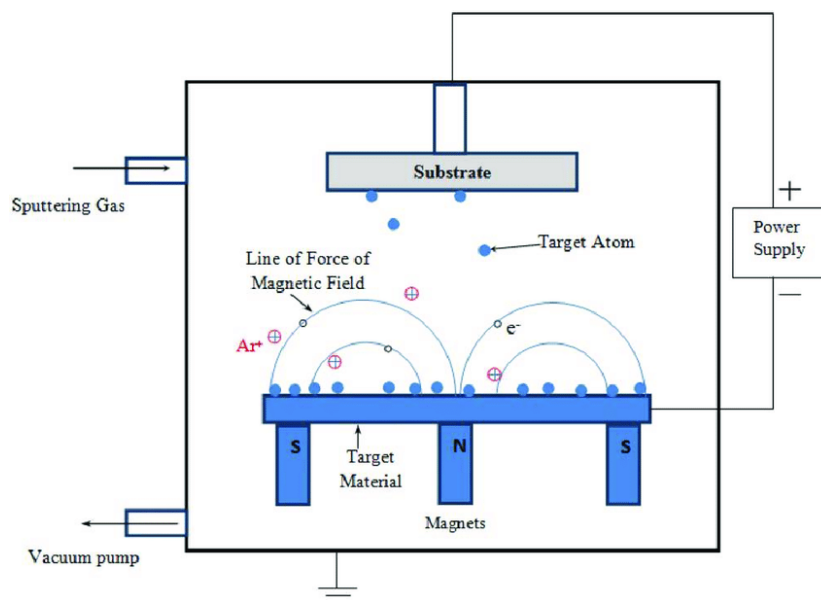


Figure 3.1: 磁控濺鍍原理示意圖 [52]

而在我們的腔體中，是使用 Sb_2Te_3 與 Nb 靶材， Sb_2Te_3 是使用射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputtering)，而 Nb 是使用直流磁控濺鍍(DC Magnetron Sputtering)，此兩種濺鍍是藉由輸入之電壓為直流或交流來分類，這兩種濺鍍方式各有優缺[53]。

1. 直流磁控濺鍍(DC Magnetron Sputtering)：直流磁控濺鍍一般用於金屬靶材，因金屬靶材可導電，而絕緣之靶材因無法導電，當氬離子轟擊靶材時，電荷將會

累積於靶面無法排除，產生電弧(Arc)之現象，當正電荷累積至一定程度時，會阻止氬離子的靠近，因此就無法再繼續濺鍍。

2. 射頻磁控濺鍍(RF Magnetron Sputtering)：射頻磁控濺鍍並不限制靶材的種類，不論金屬靶材、絕緣體靶材等都可以做使用，而因靶材不做限制，在濺鍍槍中會放一片銅片在靶材後方當作電極，而因使用交流電作為電源，因而電壓會不斷正負之間來回變換，而電子又移動的比正離子快速，因此電子會先中和掉靶面所累積之正電荷，而後正電荷又累積，循環往復，因此使用絕緣體靶材濺鍍也可持續進行。

所以，因 Nb 是金屬而 Sb_2Te_3 為絕緣體之靶材，才會分別選用直流磁控濺鍍與射頻磁控濺鍍來進行實驗。而Figure 3.2為鍍膜腔體之構造。

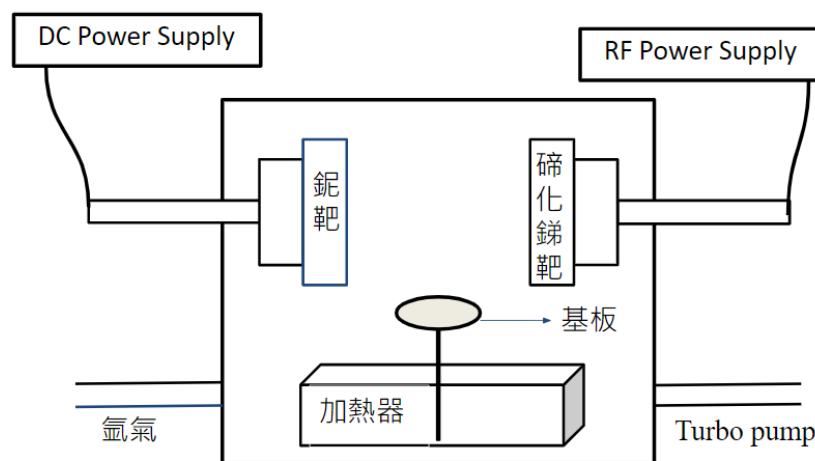


Figure 3.2: 鍍膜腔體構造示意圖

3.1.2 X 射線繞射儀(XRD)

在材料科學領域中，有所謂的晶系，如立方晶系、六方晶系等，以 Nb 為例，Nb 為立方晶系，意即其是以立方體來進行堆疊，而另一重點為米勒指數(Miller index)，記做(hkl)，代表晶體的方向，當晶體在堆疊時，可以有各種方向，以立方晶系為例，(001)代表 c 軸朝上生長，而要確認這些就需要使用到 X 射線繞射儀(XRD)，我們實驗室是使用 Bruker 的 D2 PHASER 型號的 X 光繞射儀來進行的，該儀器使用電

子槍轟擊銅靶來產生 X-ray，藉由布拉格繞射之公式[54]得出此材料之晶格間距，而此公式為：

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.1.1)$$

λ 為 X-ray 之波長，一般會有 $K_{\alpha 1}(\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ 、 $K_{\alpha 2}(\lambda = 1.5444 \text{ \AA})$ 、 $K_{\beta}(\lambda = 1.39221 \text{ \AA})$ ，這幾種波長， θ 為 XRD 圖譜波峰角度之一半， d 為晶格之間距， n 為整數一般取1，當材料放入 XRD 儀器時，會產生一縱軸為強度橫軸為 2θ 之圖譜，每個波峰會對應一個 2θ ，而每個波峰代表此材料之晶格之米勒指數，因此將波峰之角度代入式 (3.1.1)，經過計算可得到 d ，也就是此晶格方向之間距，然而間距還要再換算成晶格常數，而不同的晶系有不同的公式換算，因此藉由換算可得到此材料之晶格常數。而常用的立方晶系與六方晶系間距換算公式為：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.1.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1.3)$$

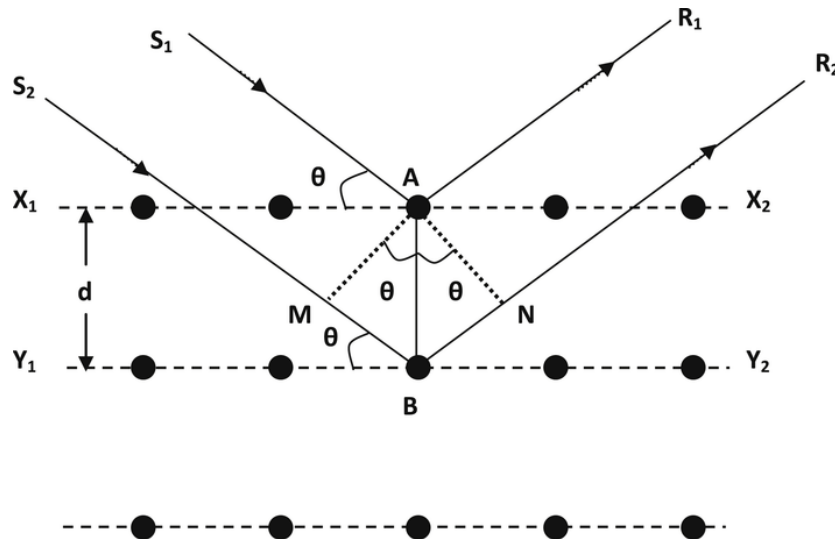


Figure 3.3: 布拉格繞射圖 [55]

3.1.3 SQUID 量測系統

超導量子干涉元件(Superconducting Quantum Interference Device，簡寫SQUID)，是由使用超導約瑟芬結(Josephson junction)所製成之晶片來進行磁性量測的高精密度儀器，通過測量磁通量並轉換成電壓訊號，而此磁感應元件為所知目前可測量最小磁場數量級支元件。在此實驗中的量測是由兩個不同的系統所完成，而此兩種系統皆由 Quantum Design 公司所製造，分別為 MPMS2 與 MPMS3。在進行電性量測時，是使用 MPMS2 系統，此系統由低溫冷卻系統與外接 Keithly 220 電流供應器所組成，低溫系統藉由液氦可達到 2 K 的溫度，而 Keithly 220 電流供應器可提供微安培級別之電流，且使用 Keithly 182 電壓表來精確地測量微弱的電壓。為了防止電子雜訊的干擾，訊號線的外殼皆包上鋁箔紙。

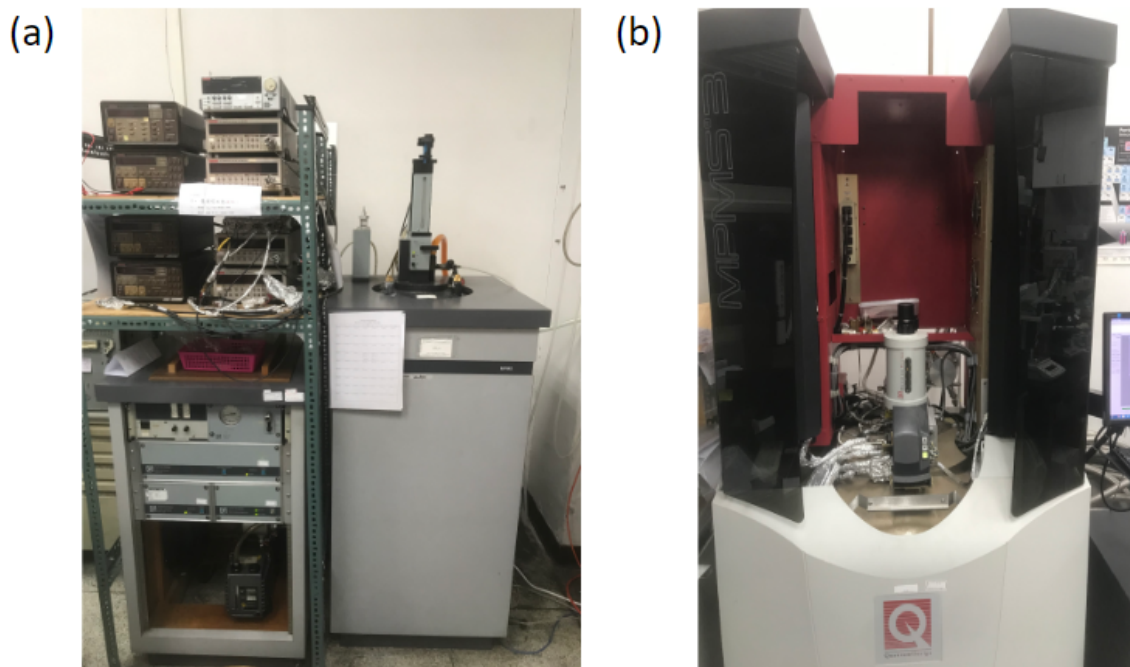


Figure 3.4: (a) MPMS2 系統 (b) MPMS3 系統

3.2 實驗流程

本實驗之目標為做出 c 軸朝上磊晶 Sb_2Te_3 薄膜樣品，而後製作 Sb_2Te_3 / Nb 多層膜樣品，首先要製作 Sb_2Te_3 靶材，鍍 Sb_2Te_3 薄膜，接下來利用 XRD 確認 Sb_2Te_3 薄膜之晶向，若為非晶或多晶膜，則改換條件重新鍍膜，若為磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，則可以開始鍍 Sb_2Te_3 / Nb 之多層膜，而後使用 MPMS3 量測其磁性，再使用 MPMS2 量測其電性。

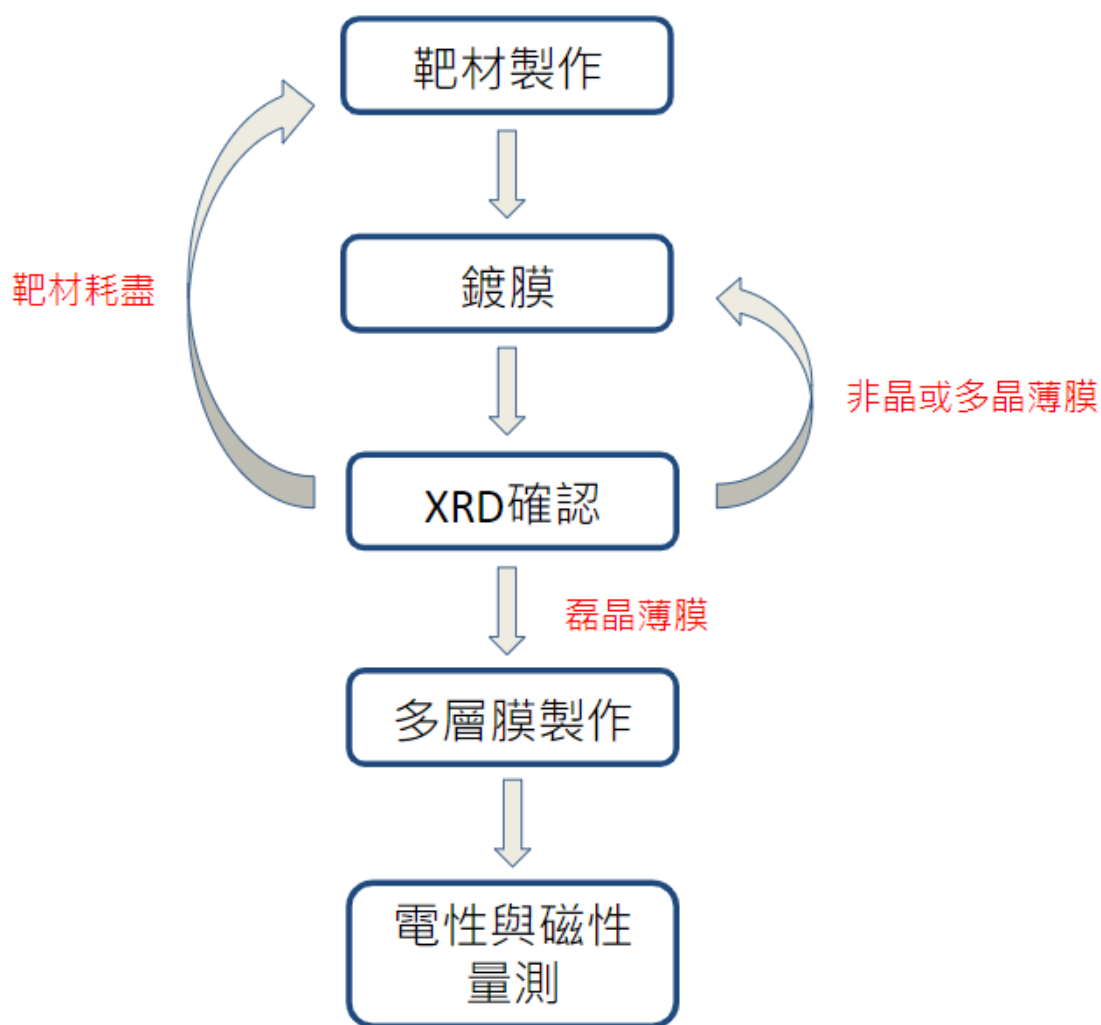


Figure 3.5: 實驗流程圖

Sb_2Te_3 靶材製備流程，此流程是參考[56]此篇論文，流程如下：

1. 將純度99.5%之 Te 粉末與純度98.5%之 Sb 粉末以重量2:3之比例混合均勻。
2. 將混合均勻之粉末封入石英管中。
3. 放入高溫爐中通入氮氣。
4. 以每分鐘 2°C 升溫至 850°C 。
5. 持溫12小時。
6. 以每小時 2°C 降溫至 650°C
7. 自然降溫至室溫。
8. 取出燒製完成之 Sb_2Te_3 結晶，並量測其 XRD。
8. 將 Sb_2Te_3 結晶搗碎至粉末狀，並混入莫耳數比1:1之 Te 粉末。
9. 將混合完成之粉末倒入2吋模具中壓結成塊。
10. 將其放入高溫爐中，並升溫至 300°C ，持續12小時。

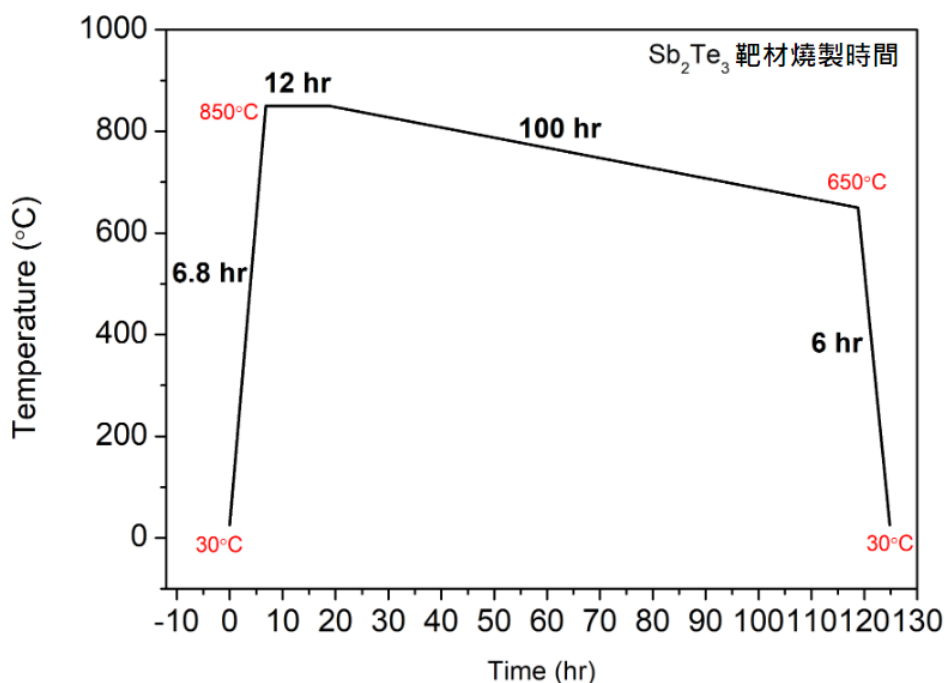


Figure 3.6: Sb_2Te_3 靶材燒製時間圖

在步驟1中，因 Sb 與 Te 之原子量差不多，因此可以直接以重量2: 3之比例混合。而步驟3要通入氮氣的原因是因爲，Sb 與 Te 之熔點皆在600°C 左右，若抽真空時，在燒製的過程石英管破裂，Sb 與 Te 可能會汽化被抽至幫浦中，因此通入氮氣，避免石英管破裂時粉末直接與空氣接觸。而步驟10的目的是爲將 Sb_2Te_3 靶材燒硬。Figure 3.7爲燒製完成後的 Sb_2Te_3 XRD 圖，可以看到燒製完成的 Sb_2Te_3 是磊晶 c 軸朝上。

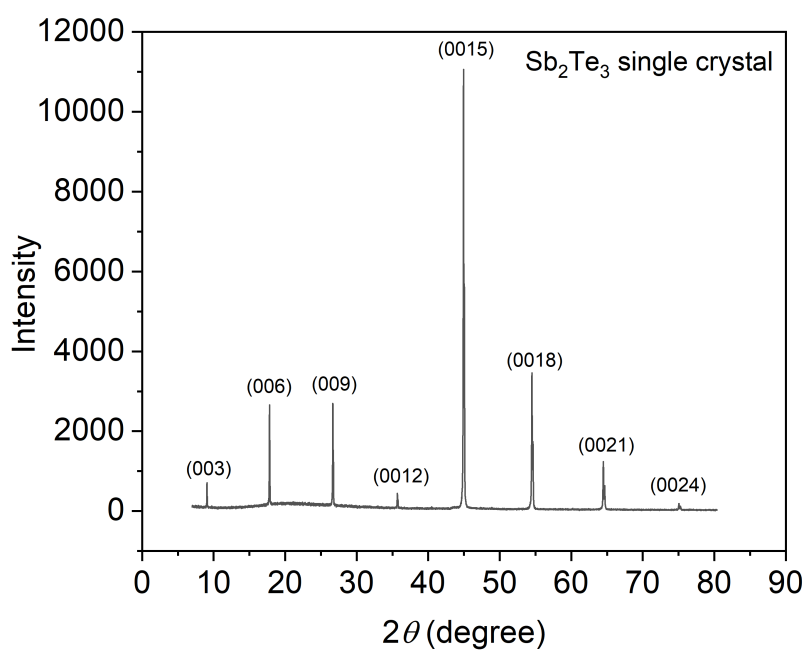


Figure 3.7: 燒製完成後之 Sb_2Te_3 XRD 圖

而在在本實驗中，鍍膜所使用的基板爲 Si(100)，而在鍍膜之前需要將基板清洗乾淨並除去 Si 基板上的氧化層，而 Si(100)基板在清洗的過程中皆使用超音波清洗機，清洗流程如下：

1. 將切下之矽基板泡丙酮，除去因切基板所黏之固定用雙面膠。
2. 泡 DI water 清洗10 min。
3. 泡入1% 之氫氟酸20 min，除去矽基板表面氧化層。
4. 泡 DI water 10 min，除去氫氟酸。



5. 泡入 micro-90 洗滌劑 15 min。
6. 泡入 DI water 10 min，除去洗滌劑。
7. 泡入丙酮 10 min。
8. 泡入甲醇 10 min。
9. 使用氮氣槍將基板吹乾。
10. 盡速放入腔體，避免氧化。

樣品需要量測厚度，而在電性量測時，也需要蝕刻，本實驗中使用的方法為濕蝕刻，而下列為樣濕蝕刻流程：

1. 將樣品固定在自製旋轉塗布機上，將樣品塗上光阻劑(photoresist)。
2. 放入管爐中，加熱至 70°C 持續 20 分鐘，使光阻劑凝固。
3. 放入曝光機並蓋上光罩，曝光 90 秒。
4. 泡入顯影劑，洗去被曝光之部分。顯現出圖案。
5. 再泡入 DI water，洗去殘留之顯影劑。
6. 將樣品放入酸中，將被曝光後的部分蝕刻掉，根據材料的不同，需使用不同種酸， Sb_2Te_3 需使用王水，Nb 則需使用氫氟酸。
7. 再泡入 DI water 中洗去酸。
8. 最後泡入丙酮，將光阻洗去。

最後經由濕蝕刻，可得到與所用光罩相同圖案之薄膜樣品。

3.3 實驗中實際測量微分電導之方法

在2.5章的時候，有提到微分電導的量測方式是利用 STM，但在本實驗中，實際上的微分電導並非使用 STM，而是參考 Topological Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 此篇文章中之方法[12]，Figure 3.8為量測之方式。

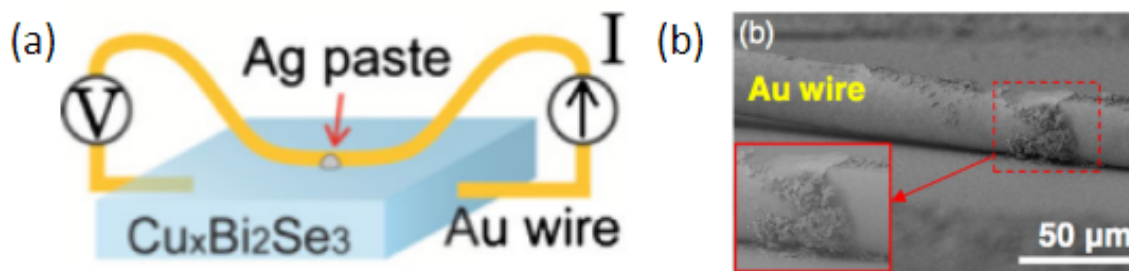


Figure 3.8: (a) 微分電導量測方式 (b) 利用穿隧式電子顯微鏡照出實際銀膠點在樣品位置圖[12]

其方法是將 $20\ \mu\text{m}$ 之金線當作導線來使用，再點上約 $20\ \mu\text{m}$ 之銀膠，將金線黏在欲量測之樣品位置，一端給電流而另一端量測其電壓，使用此方法一樣可以量測到微分電導，無需使用 STM，而在本實驗中，不是使用銀膠，而是用銦(In)來代替銀膠，使用直徑為 $80\ \mu\text{m}$ 之銅線作為導線，用 Keithly 230 電壓供應器給予從 $3\ \text{mV}$ 至 $-3\ \text{mV}$ 之電壓，再利用 Keithly 2611A 電流表量測樣品之電流，Figure 3.9為樣品量測微分電導示意圖。

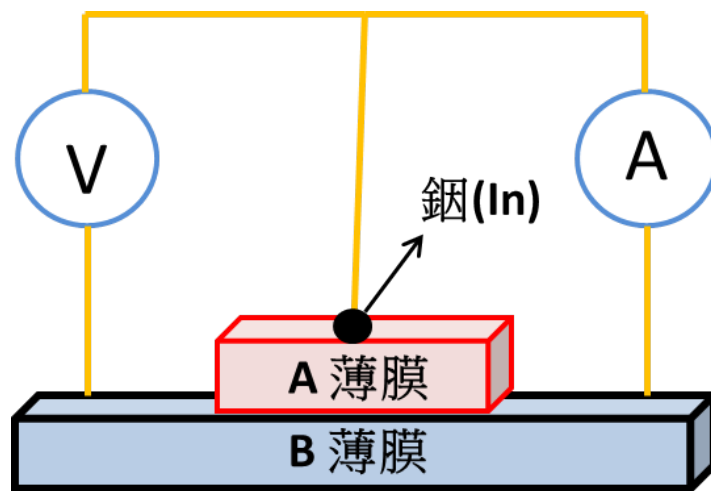


Figure 3.9: 微分電導量測示意圖

Chapter4 實驗量測結果與討論



4.1 薄膜成長

4.1.1 多晶薄膜

在此章節中，將會討論溫度對 Sb_2Te_3 薄膜之影響，以及為何會無法鍍出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜之成因，多晶薄膜所使用之靶材，在製程上並無第8步驟中，額外加入的 Te 粉末，因此靶材只有 Sb_2Te_3 ，鍍膜流程及條件如下：

1. 將腔體之背景壓力抽至 10^{-5} torr。
2. 通入高純氬氣使壓力至 3×10^{-3} torr。
3. 升溫至鍍膜溫度(T_g)，啟動 RF 電源供應器將功率調至 40 W。
4. 結束鍍膜後退火，以每分鐘 4°C 緩慢降至室溫。

在鍍膜中，膜的生長被鍍膜溫度(T_g)、退火、淬火所影響，鍍膜溫度(T_g)是指鍍膜時基板的溫度，退火是指在結束鍍膜後，溫度按照一定的速率降至室溫，在此章節所討論的實驗，改變了 T_g 與退火溫度(T_a)。

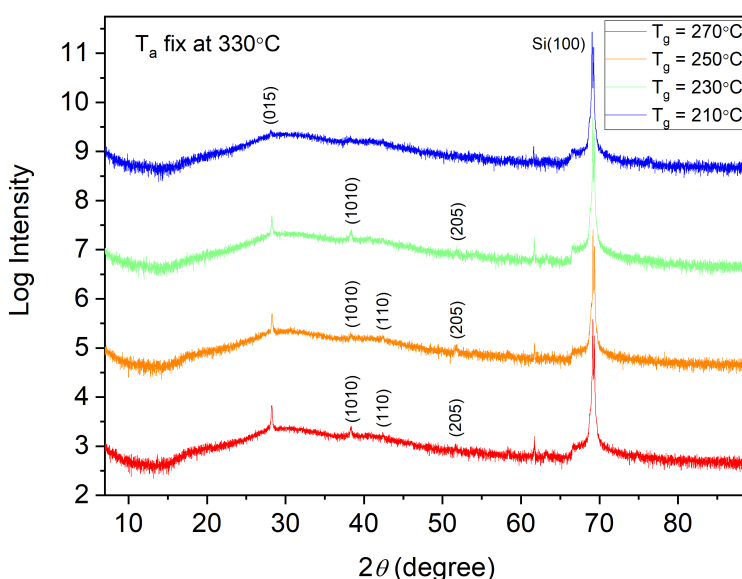


Figure 4.1: 固定退火溫度在 330°C 在不同鍍膜溫度下 Sb_2Te_3 XRD 圖

Figure 4.1 為固定退火溫度在 330°C ，而改變鍍膜溫度從 270°C 至 210°C 之 XRD 圖，可以看出當溫度從 270°C 降至 210°C 時，晶格的排列趨於一致，不再是雜亂的多晶，然而隨溫度降低，(015) 的強度也逐漸變小，當溫度低於 210°C 時，就會變為非晶(amorphous)，接下來用式 (3.1.1) 與式 (3.1.3) 計算其晶格常數，選用(015)與(205)，Figure 4.2 為 Sb_2Te_3 各鍍膜溫度下 c 軸長度。

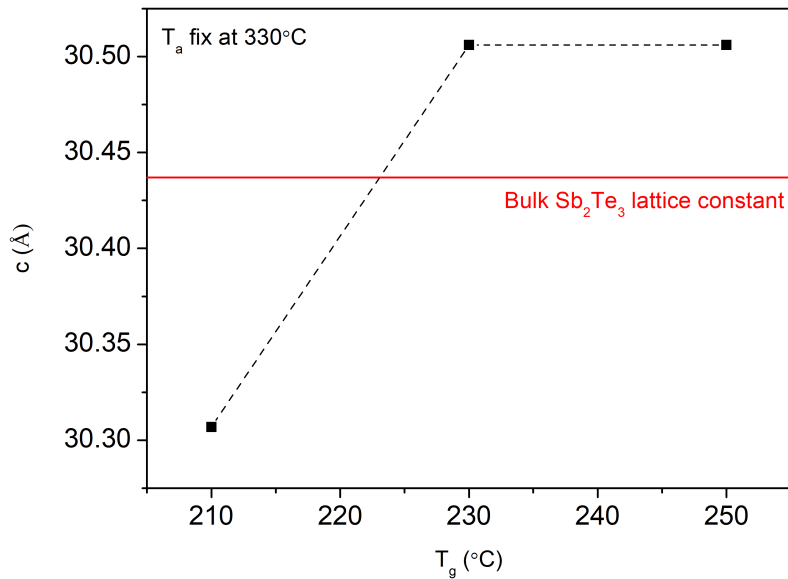


Figure 4.2: 各鍍膜溫度下 Sb_2Te_3 之 c 軸長度

Figure 4.2 中，顯示出當鍍膜溫度升高時， Sb_2Te_3 之 c 軸長度也隨之增大，其 Sb_2Te_3 之 c 軸長度與理論值之誤差約為 0.1%，但改變鍍膜溫度依然不能鍍出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，因此鍍膜溫度或許不是主因，因此將改變條件，將變因從鍍膜溫度改換為退火溫度，將原先在 330°C 退火改變至在 290°C 退火，並固定鍍膜溫度在 250°C ，藉此比較在 330°C 退火與在 290°C 退火其 XRD 圖之區別。

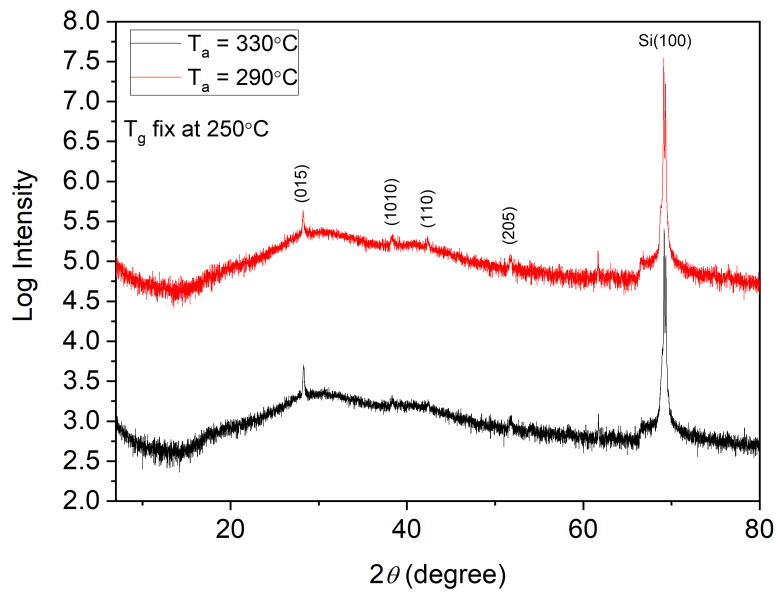


Figure 4.3: 固定鍍膜溫度在 250°C 並改變退火溫度 Sb_2Te_3 XRD 圖

Figure 4.3顯示，不論退火溫度為何，兩者晶向無太大差別，因此將鍍膜溫度從 250°C 改至 210°C ，退火溫度則同樣為 330°C 與 290°C ，來觀察是否有變化。

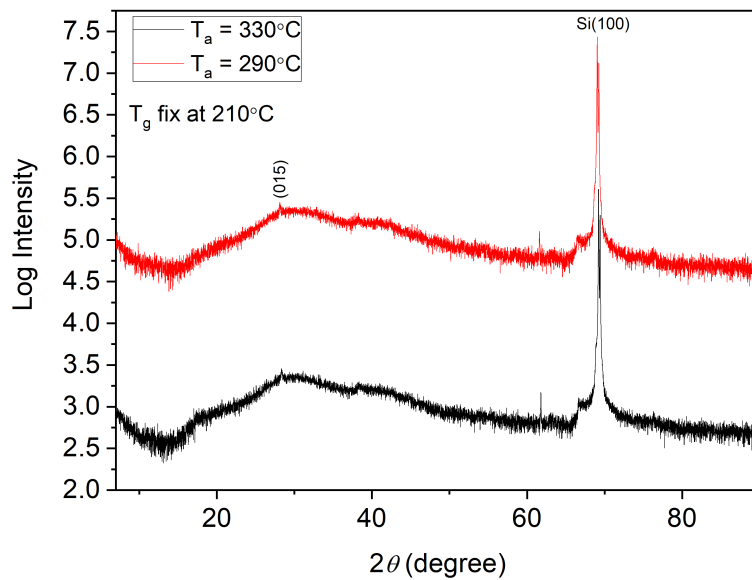


Figure 4.4: 固定鍍膜溫度在 210°C 並改變退火溫度 Sb_2Te_3 XRD 圖

Figure 4.4指出，即便降低鍍膜溫度並改變退火溫度，也無法鍍出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，反倒與Figure 4.1中， 210°C 之 XRD 圖相似，因此退火溫度與鍍膜溫度皆非鍍出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜之條件。在畢業的褚勵丞學長的論文中[57]提到，Te 在鍍膜的過程中容易產生逸散等現象，因此推斷在鍍膜的過程中，因 Te 的缺失導致 Sb_2Te_3 在磊晶的過程中因缺失所產生之缺陷，而無法很好的堆疊，以至於最後產生多晶之薄膜，而在章節1.2.3有提到，其他論文中[17]要做出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，需要 Sb_2Te_3 靶材與 Te 靶材來進行共鍍(co-sputtering)，來補足逸散的 Te 所產生的缺陷，而論文中提及 Sb_2Te_3 靶材與 Te 靶材的鍍膜功率為1:1，但本實驗因受制於鍍膜腔體沒有足夠的空位來多裝上一隻 Te 靶材的濺鍍槍，因此退而求其次，既然功率為1:1，那在製作靶材時額外加入與 Sb_2Te_3 的莫耳數比也為1:1之 Te 粉末，即可做出與上述論文中一樣的效果，所以在下一章節將討論，在 Sb_2Te_3 靶材中加入額外 Te 可否鍍出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜。

4.1.2 磊晶 Sb_2Te_3 薄膜

因改變了鍍膜與退火溫度皆不能鍍出 c 軸朝上磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，因此將在靶材中加入額外之 Te 粉末，如3.2.1節所示之 Sb_2Te_3 燒製流程，此種作法也是有優缺點，優點為不必受制於腔體條件，只需使用一隻濺鍍槍，即可做出其他論文中使用兩隻濺鍍槍的效果，缺點為若莫耳數比1:1的 Sb_2Te_3 與 Te 混合靶材無法鍍出磊晶薄膜，則需更換比例如1:2等，需耗費大量時間與精力在靶材製作上，且因為是混合靶材，其損耗速率會加快，因此不能使用高功率來鍍膜，不過在本實驗中 Sb_2Te_3 與 Te 之莫耳數比為1:1，並沒有在比例上做更動，c 軸朝上磊晶 Sb_2Te_3 薄膜的鍍膜條件如下：

1. 將腔體之背景壓力抽至 10^{-5} torr。
2. 通入高純氬氣使壓力至 3×10^{-3} torr。
3. 升溫至鍍膜溫度 121°C ，啟動 RF 電源供應器將功率調至20 W。
4. 結束鍍膜後，直接關閉熱源，使其溫度自然降溫至室溫。

在4.1.1節中，可以從 XRD 圖中看出，對 Sb_2Te_3 而言，退火並非必需條件，不論退火與否對 Sb_2Te_3 薄膜之生長並無影響，因此在鍍 c 軸朝上磊晶 Sb_2Te_3 薄膜時，並沒有退火，而是類似淬火(Quenching)，直接關閉熱源使其快速自然降溫。鍍膜溫

度(T_g)只用123°C的原因是，對於 Sb_2Te_3 與Te之混合靶材，其薄膜生長對於溫度更加的敏感，當鍍膜溫度升至161°C時， Sb_2Te_3 薄膜就無法生長成磊晶，因此123°C為 Sb_2Te_3 薄膜的最佳生長條件，但也有可能是靶材製作的技術尚不成熟，因此靶材的品質不夠好，連帶影響了 Sb_2Te_3 薄膜的成長條件，Figure 4.5為在123°C與161°C的 Sb_2Te_3 薄膜XRD圖。

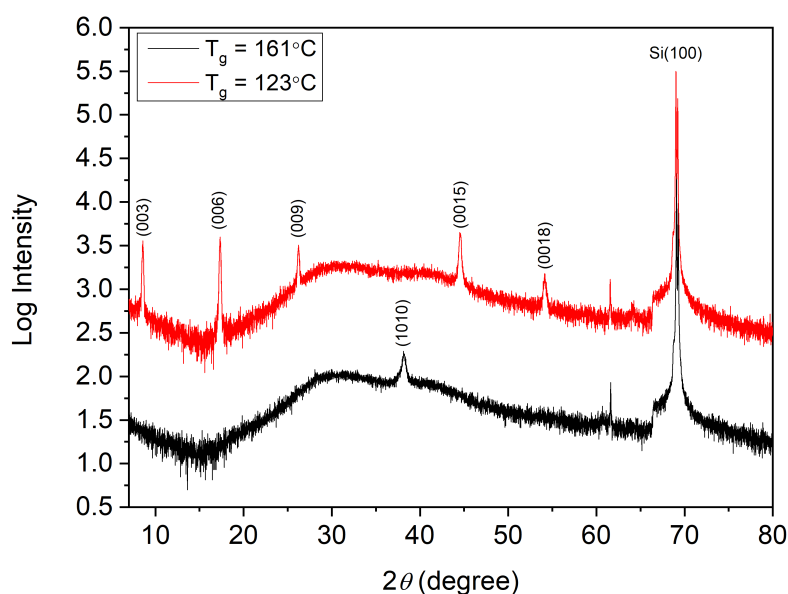


Figure 4.5: 鍍膜溫度123°C與161°C之 Sb_2Te_3 XRD圖比較

從Figure 4.5中可看出，當溫度升高到161°C時，只剩下(1010)此晶向，因此123°C為在本實驗中為c軸朝上磊晶 Sb_2Te_3 薄膜之最佳鍍膜溫度，那同樣的我們再利用式(3.1.1)與式(3.1.3)計算其晶格常數，取(0018)此峰值，得到磊晶 Sb_2Te_3 薄膜之c軸晶格常數為30.473 Å，與理論值中的晶格常數誤差約為0.13%，而 Sb_2Te_3 鍍率為每分鐘100 Å。

4.1.3 Sb_2Te_3 / Nb 多層膜製作

在4.1.2節，成功製作出c軸朝上磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，而最終目標為製作出 Sb_2Te_3 / Nb / Sb_2Te_3 三層膜樣品，鍍膜條件如下：

1. 將腔體之背景壓力抽至 10^{-5} torr。

2. 通入高純氬氣使壓力至 3×10^{-3} torr。

3. 升溫至鍍膜溫度 121°C

a) RF 電源供應器將功率調至20 W，鍍製 Sb_2Te_3 薄膜。

b) DC 電源供應器，將功率調至80 W，在 Sb_2Te_3 薄膜上再鍍製 Nb 薄膜。

c) RF 電源供應器，將功率調至20 W，在 Nb 薄膜上再鍍製 Sb_2Te_3 薄膜。

4. 完成鍍膜後，關閉熱源，使其快速降溫至室溫。



Figure 4.6: Sb_2Te_3 / Nb 多層膜樣品示意圖

其厚度如Figure 4.6所示，Figure 4.7為三層膜樣品之 XRD 圖。

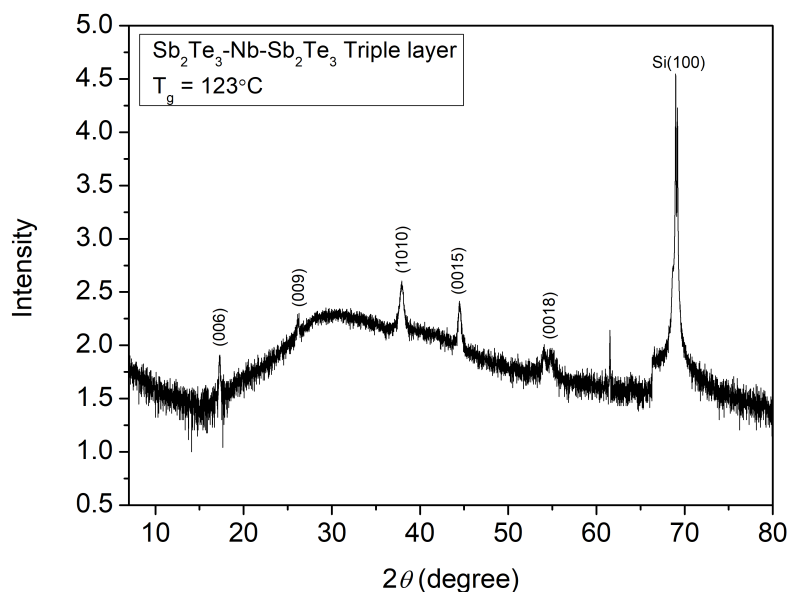


Figure 4.7: Sb_2Te_3 / Nb / Sb_2Te_3 三層膜之 XRD 圖

Figure 4.7中可以看到雖然有c軸朝上之(00l)之峰值，但卻多出了一根(1010)的峰值，其原因可能是因為多了一層Nb導致其晶格在堆疊的時候產生了應力等結果，因此出現了(1010)的晶面，而在這張圖中只看見 Sb_2Te_3 的晶面，並無Nb的晶面，因此Nb為非晶(amorphous)，而為非晶的原因是，Nb要成晶而不是非晶需要較高的溫度，但一旦溫度超過 123°C ，從前面章節的討論來看， Sb_2Te_3 就無法形成c軸朝上之磊晶薄膜，而溫度再升高的話，則 Sb_2Te_3 就無法附著在基板上會直接脫落，因此為了使 Sb_2Te_3 c軸朝上磊晶，使Nb長為非晶。而在(0018)的峰值可以看到有分岔的現象，其原因是因為X-ray有三個波長，在3.1.2節中有提到，因此在高角度的時候，式(3.1.1)中 $\sin(\theta)$ 的值會逐漸變大，因此X-ray的 K_β 波長會有明顯的影響，造成分岔，因此選用(0015)此晶面來做c軸晶格常數的計算，同樣利用式(3.1.1)與式(3.1.3)，得到其c軸晶格常數為 $30.5429 \text{ \AA}$ ，與理論值的誤差為0.36%。而證明三層膜中，Nb真的有鍍上去之方法為量測其 T_c ，因 Sb_2Te_3 為非超導材料，將在第四章說明。

而在厚鍍選擇上，Nb的膜厚選擇鍍 $10000 \text{ \AA}$ ，其原因為當厚度越厚，其 T_c 會越接近塊材，但Nb薄膜的 T_c 又與其基板溫度相關，當鍍膜溫度越高其 T_c 也會越接近塊材，因此在鍍膜溫度只有 121°C 的情況下，若膜厚太薄則其 T_c 會太小，在本實驗中，三層樣品之 T_c 只有6.1 K，若再將膜厚減小，其 T_c 將會小於6.1 K，因此才會將Nb之膜厚定在 $10000 \text{ \AA}$ 。

4.2 磁性量測

4.2.1 M-T 量測結果

此章討論之樣品為 $\text{Sb}_2\text{Te}_3 / \text{Nb} / \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 三層膜樣品，與單層Nb ($10000 \text{ \AA}$)樣品。

在磁性量測中，要取得樣品之 T_c 需要量測磁化強度(M)對溫度(T)關係圖，當溫度降至 T_c 以下，超導體將會出現反磁性之現象，因此在量測中將會量到負的磁化強度(M)，而 $M-T$ 的量測有兩種方法，分別為磁冷(Field Cooling, FC)與零磁冷(Zero Field Cooling, ZFC)，此兩種量測方式所得到的抗磁訊號是會有偏差的，兩者差別為：

1. 零磁冷(Zero Field Cooling, ZFC)：將樣品溫度降至 T_c 進入超導態後再加磁場。

2. 磁冷(Field Cooling, FC)：在樣品還是正常態時就外加磁場，而後再降溫。

當量測 ZFC 時，外加磁場時已是超導態，因此在樣品內部會產生麥斯納效應，將排斥磁場，但量測 FC 時，在正常態時就外加磁場，因此在樣品內部分晶體已包含捕獲磁通(Trapping magnetic flux)，因此產生與屏蔽電流反向之電流，因而沒有貢獻磁矩，產生了與 FC 量測時的偏差，而 T_c 取法為，取 FC 與 ZFC 偏差時之末三點做一直線，再取 ZFC 與 FC 偏差時之末三點做一直線，兩直線之交點即 T_c 。

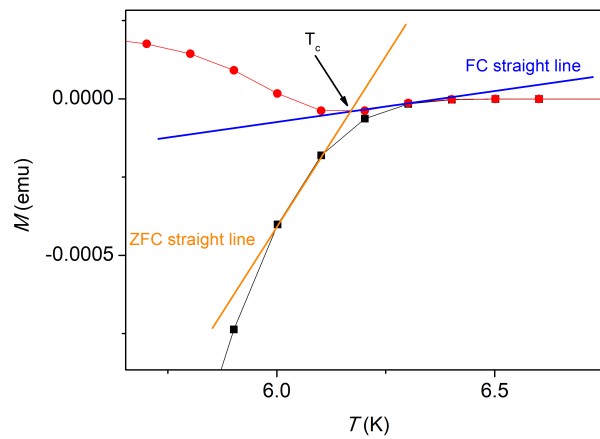


Figure 4.8: $M - T$ 圖取 T_c 方法示意圖

接下來就要訂定三層膜樣品與單層膜 Nb 樣品，為方便我們將三層膜樣品記做 S_{SNS} ，而單層膜 Nb 樣品則記做 S_{Nb} ，Figure 4.9(a) 為樣品 S_{SNS} 之 $M - T$ 圖，Figure 4.9(b) 為樣品 S_{Nb} 之 $M - T$ 圖。

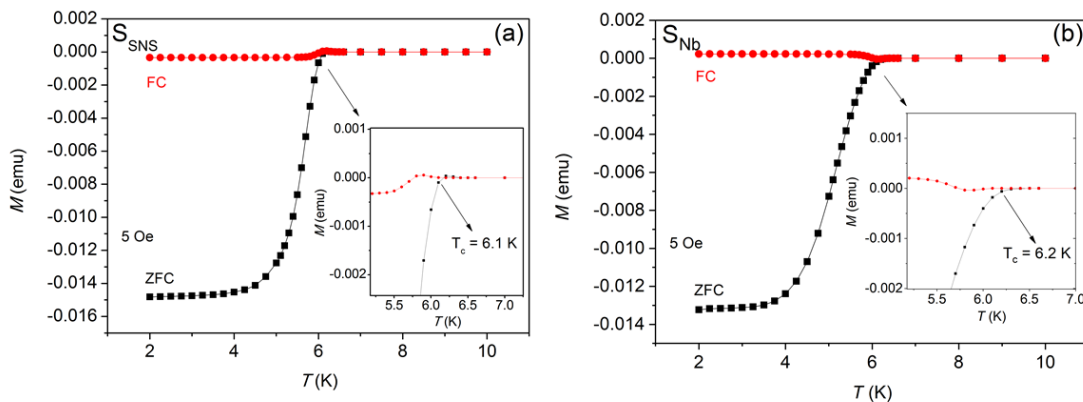


Figure 4.9: (a) 樣品 S_{SNS} 之 $M - T$ 圖 (b) 樣品 S_{Nb} 之 $M - T$ 圖。

從Figure 4.9中可訂定出， S_{SNS} 樣品之 T_c 為6.1 K，而 S_{Nb} 樣品之 T_c 為6.2 K，其外加磁場為5 Oe，但一般而言，我們需要將 $M - T$ 圖中的磁化強度(M)轉換成磁化率(χ)，而轉換方式如下：

$$M(emu) \rightarrow \frac{M(emu)}{V(cm^3)} \rightarrow \frac{M'(\frac{emu}{cm^3})}{H(Oe)} = \chi_{measure} \rightarrow \chi = \frac{\chi_{measure}}{1 - N\chi_{measure}} \quad (4.2.1)$$

V 為樣品體積， H 為外加磁場， N 為去磁因子，對薄膜而言去磁因子 N 為1，因此經過式 (4.2.1)，就能將磁化強度轉換成磁化率，這樣的好處是，可以計算超導百分比，因很多時候所做之樣品並非全部皆是超導，因此就需要看其超導之佔比為何，另一方面，很多時候將 $M - T$ 圖轉換成 $\chi - T$ 圖可以看到一些在 $M - T$ 圖無法看到之物理現象，如Figure 4.10所示，而Figure 4.10 (a) 為樣品 S_{SNS} 之 $\chi - T$ 圖，Figure 4.10 (b) 為樣品 S_{Nb} 之 $\chi - T$ 圖。

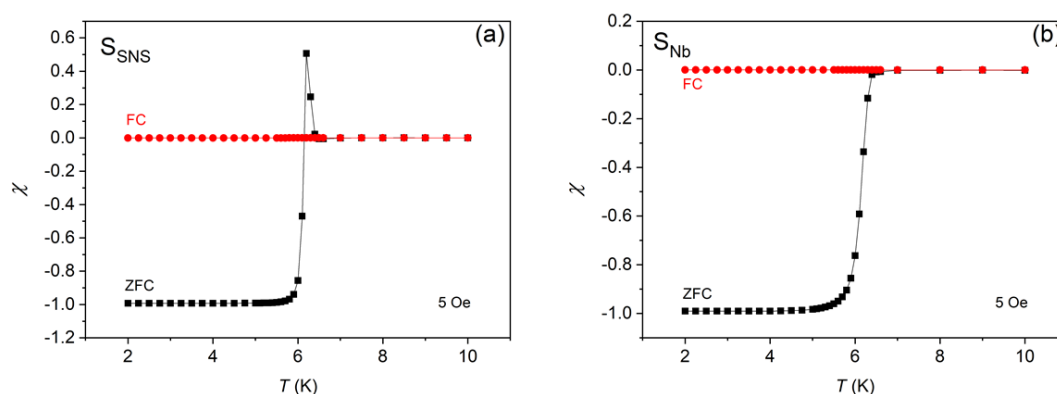


Figure 4.10: (a) 樣品 S_{SNS} 之 $\chi - T$ 圖 (b) 樣品 S_{Nb} 之 $\chi - T$ 圖

Figure 4.10很明顯可以看到 S_{SNS} 與 S_{Nb} 樣品之差別， S_{SNS} 樣品之 $\chi - T$ 圖，有一明顯之突起，而 S_{Nb} 樣品則沒有，此現象即在2.4.3章提及之順磁性邁斯納效應(Paramagnetic Meissner effect)，此效應不只會體現在 $M - H$ 圖， $\chi - T$ 圖也可看到，Figure 4.11為 $NbSe_2$ 之順磁性邁斯納效應[39]。

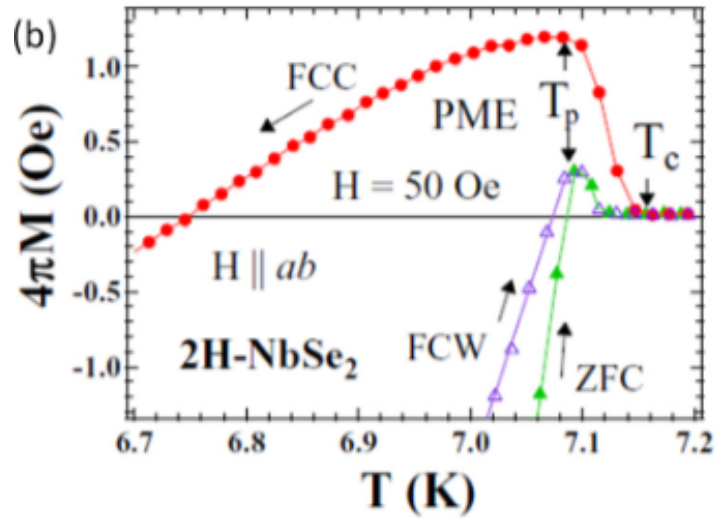


Figure 4.11: $NbSe_2$ 順磁性邁斯納效應[39]

在 $M-T$ 圖 $\chi-T$ 圖中的順磁性邁斯納效應，其表現為出現一順磁性的波包，如同 S_{SNS} 樣品，而 S_{Nb} 樣品在 $\chi-T$ 圖中並沒有看到明顯之順磁性邁斯納效應。

4.2.2 $M-H$ 圖與臨界磁場

超導體有臨界磁場，而臨界磁場的訂定為利用磁化強度(M)對外加磁場(H)圖來做分析，而其訂法為：

1. 下臨界磁場(H_{c1})：從頭一點做一斜直線，此斜直線與 $M-H$ 圖中之曲線之 y 軸偏差1%之點即 H_{c1} 。
2. 上臨界磁場(H_{c2})：取 $M-H$ 圖中曲線之末三點做一斜直線，此斜直線與 x 軸之交點即 H_{c2} 。

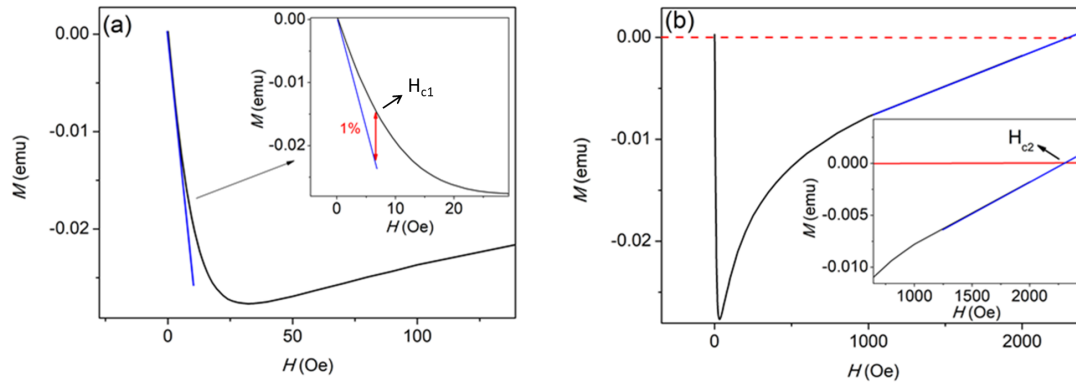


Figure 4.12: (a) H_{c1} 訂定法 (b) H_{c2} 訂定法

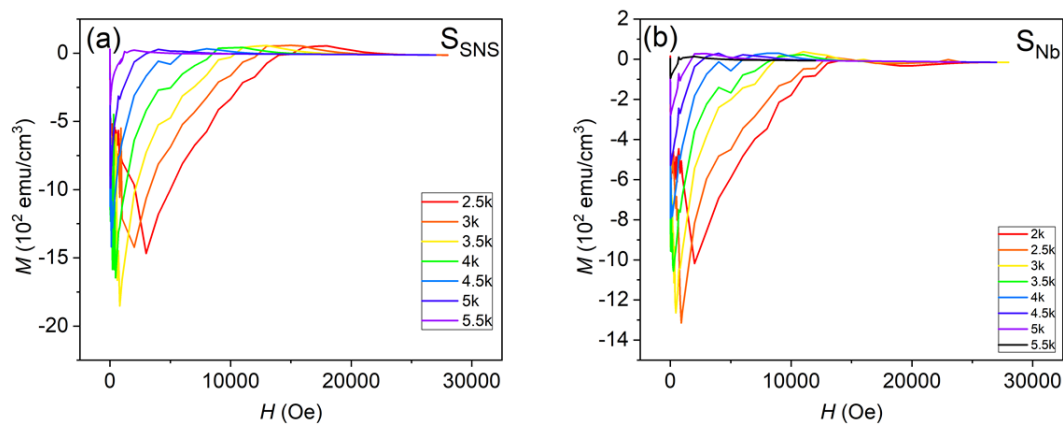


Figure 4.13: (a) 樣品 S_{SNS} 隨溫度變化 $M-H$ 圖 (b) 樣品 S_{Nb} 隨溫度變化 $M-H$ 圖

Figure 4.13中可以看到在小磁場區域時，曲線會產生震盪，此現象即為順磁性滲

斯納效應，爲了可以更清晰的看到此效應，我們將小磁場區域的圖放大來觀察，首先討論 S_{SNS} 此樣品。

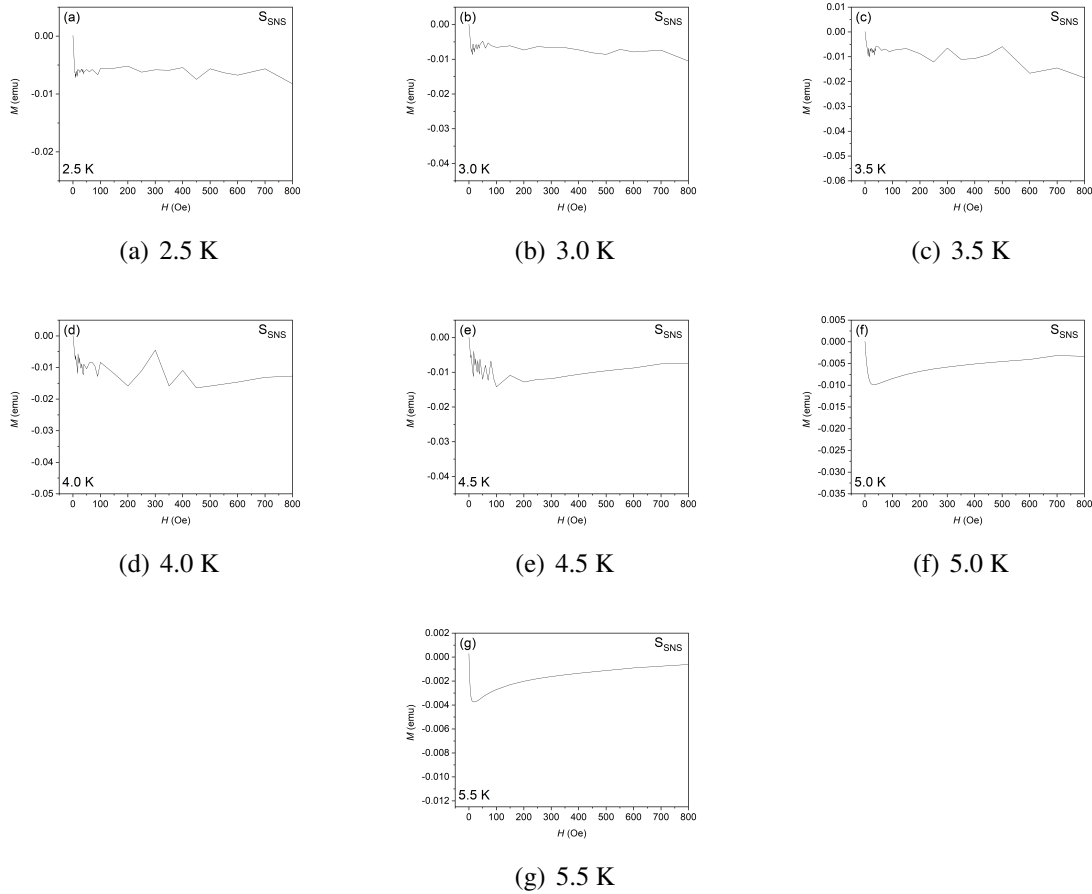


Figure 4.14: 樣品 S_{SNS} 小範圍磁場各溫度下 $M - H$ 圖

從Figure 4.14中可以看到隨著溫度越接近 T_c ，其曲線趨於不震盪，這現象與順磁性邁斯納效應一致，當溫度從遠小於 T_c 到約於 T_c ，其渦旋會從巨渦旋轉變爲一般二類超導的渦旋陣列。Figure 4.15爲將樣品 S_{Nb} 之 $M - H$ 圖在小範圍磁場放大來看。

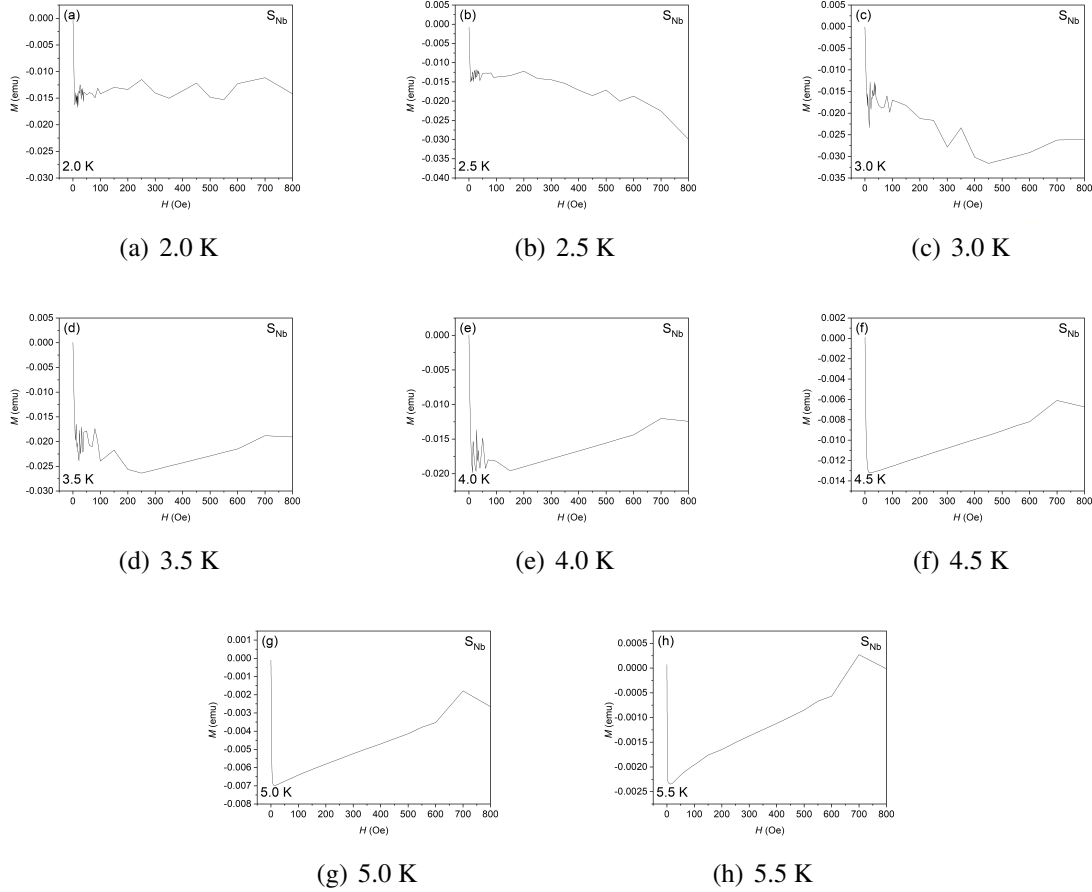


Figure 4.15: 樣品 S_{Nb} 小範圍磁場各溫度下 $M - H$ 圖

從Figure 4.15中，也同樣看到了隨著溫度越接近 T_c ，其曲線趨於不震盪，因此不論是樣品 S_{SNS} 抑或是樣品 S_{Nb} ，都反映出了渦旋的狀態與溫度是有相關聯的，類似於一種相變，在某一特定溫度，將渦旋明顯的劃分為巨渦旋與渦旋晶格，而我們可以從另一張圖來看，順磁性邁斯納效應不只有震盪的現象，還有在大磁場之順磁性現象，按照理論當溫度從遠小於 T_c 升溫至接近 T_c 時，因渦旋逐漸從巨渦旋的狀態趨於一般的渦旋晶格，因此其磁通量也逐漸接近在靠近 T_c 時之磁通量，因此其順磁性的效應應當減小，而在約等於 T_c 時，因巨渦旋已完全轉變為渦旋晶格，因此順磁性效應幾乎消失。

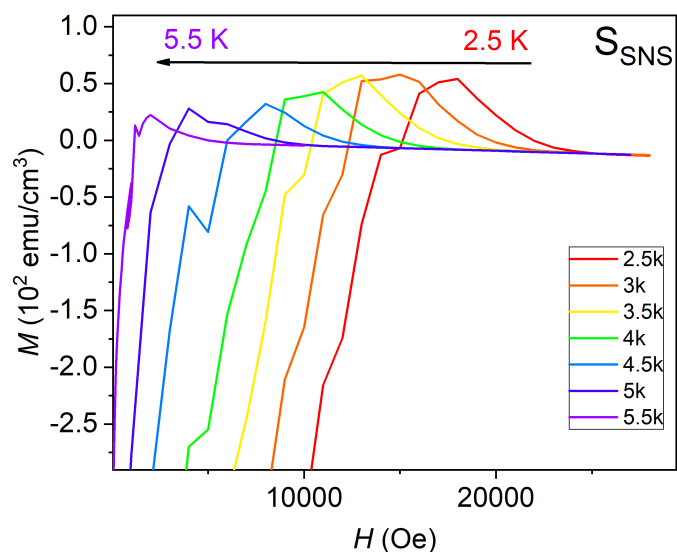


Figure 4.16: 樣品 S_{SNS} 在大磁場之順磁性效應隨溫度變化 $M-H$ 圖

Figure 4.16中很明顯可以看到，當溫度從接近 T_c 之5.5 K，下降到遠小於 T_c 之2.5 K時，順磁性效應是隨溫度下降而增大的，這與順磁性邁斯納效應一致，接下來要來探討樣品 S_{Nb} 。

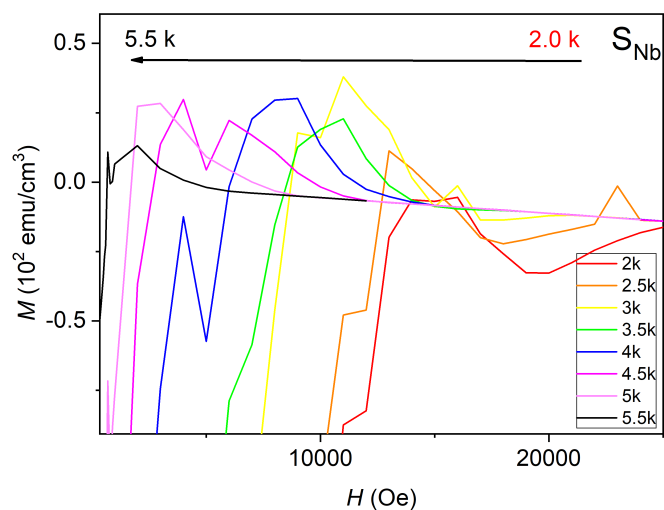


Figure 4.17: 樣品 S_{Nb} 在大磁場之順磁性效應隨溫度變化 $M-H$ 圖

而Figure 4.17中，樣品 S_{Nb} 之順磁性效應，隨溫度之變化並不明顯，但在5.5 k時，依然有明顯之減小，因此成功解釋，不論樣品 S_{SNS} 或是 S_{Nb} 之順磁性抑或是震

盪，皆為順磁性邁斯納效應。

雖然樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{Nb} 之 $M-H$ 圖有這樣震盪的現象，但我們依然可以取其 H_{c1} ，因震盪是在渦旋產生後才會出現，意即是在混合態也就是磁場大於 H_{c1} ，而上臨界磁場與溫度關係式為：

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \quad (4.2.2)$$

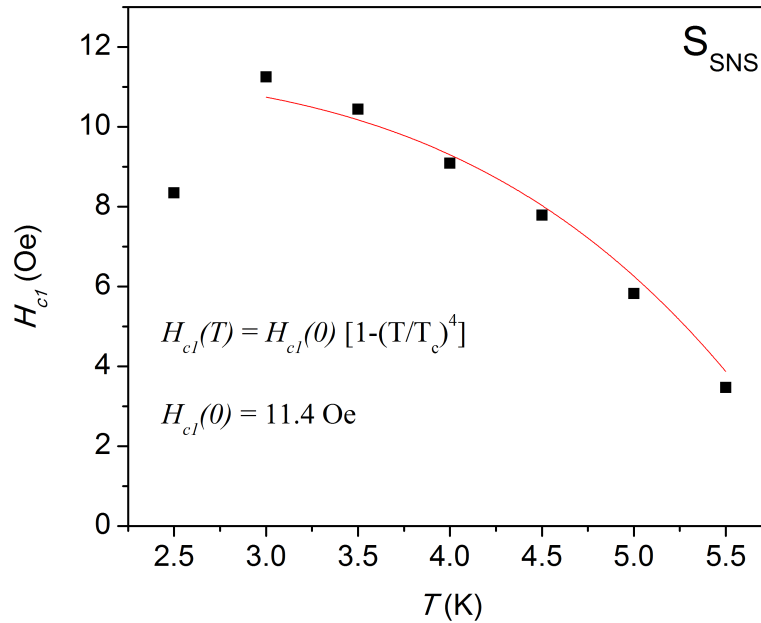


Figure 4.18: 樣品 S_{SNS} $H_{c1} - T$ 圖

樣品 S_{SNS} 之擬合基本上是成功的，但在 2.5 K 時，卻無法對上，其原因是因為在 2.5 K 時，其 $M-H$ 圖之震盪太過多，導致其邁斯納態與混合態很難去分界，因此很難去取其 H_{c1} ，而此樣品之 $H_{c1}(0)$ 為 11.4 Oe。

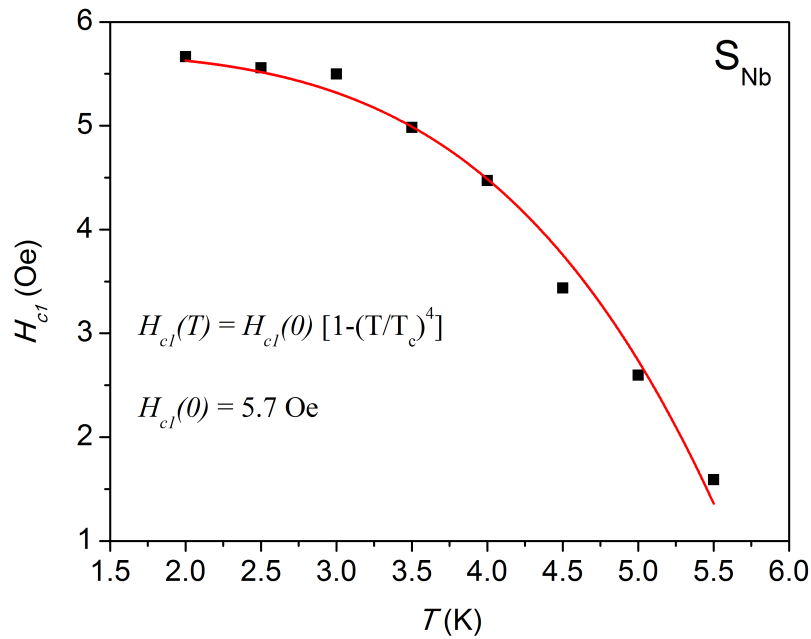


Figure 4.19: 樣品 S_{Nb} $H_{c1} - T$ 圖

而樣品 S_{Nb} 之擬合非常成功，幾乎沒有偏離，而此樣品之 $H_{c1}(0)$ 為 5.7 Oe。

本實驗中，訂定 H_{c2} 之方法與前面所寫不同，因有順磁性效應，而 H_{c2} 即磁場完全穿透進超導體內部使超導體回到正常態，因此在 H_{c2} 之前都會呈現抗磁性之現象，因此當磁化強度從抗磁變為順磁的那一交點，我將其定之為 H_{c2} 。

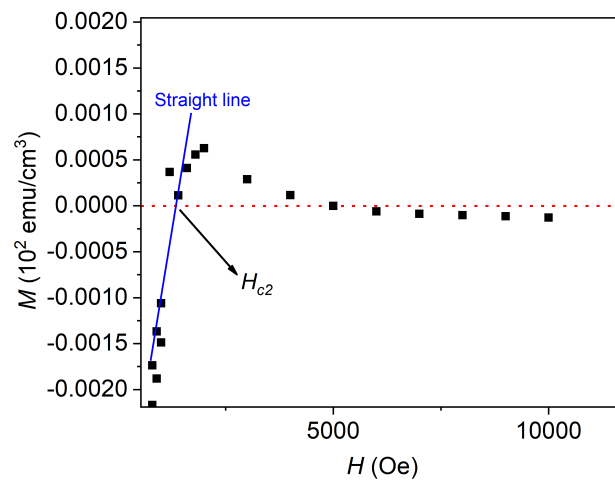


Figure 4.20: H_{c2} 取值示意圖

Figure 4.20為本實驗中 H_{c2} 取值之方法，取靠近磁化強度為0之正負兩點，而後做一直線，此直線與 x 軸之交點即為 H_{c2} 。而 H_{c2} 與溫度之關係可用下列公式做擬合[58]：

$$H_{c2}(0) = 0.693 \left| \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \times T_c \quad (4.2.3)$$

式 (4.2.3)即為著名之 WHH 公式，Figure 4.21為樣品 S_{SNS} 之 $H_{c2} - T$ 圖，但因本實驗之 $H_{c2} - T$ 圖為線性，因此不需使用 WHH 公式，只需用式 (4.2.4)：

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right] \quad (4.2.4)$$

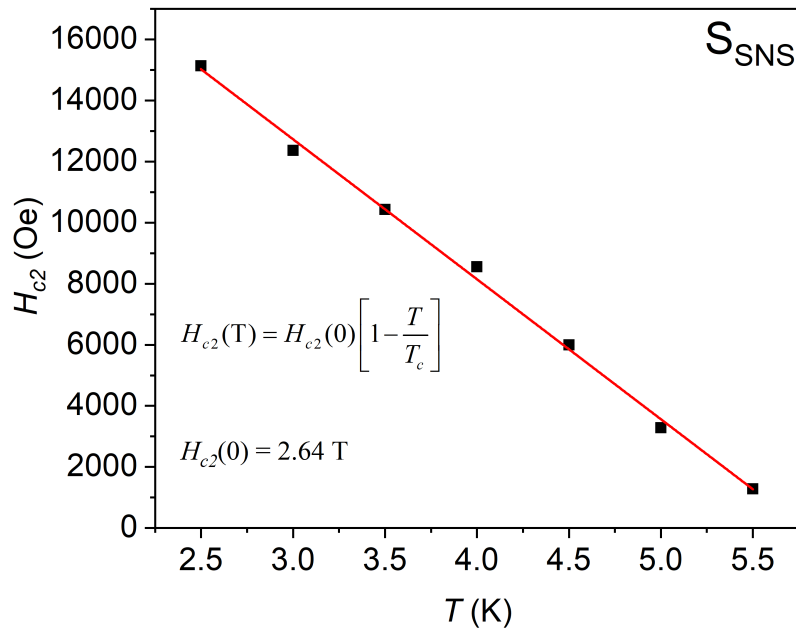


Figure 4.21: 樣品 S_{SNS} 之 $H_{c2} - T$ 圖

Figure 4.21顯示出樣品 S_{SNS} 之 $H_{c2} - T$ 為一線性關係，因此我們可以利用直線方程式來直接進行擬合，因此此直線方程之截距即為 $H_{c2}(0)$ ，而擬合後的結果顯示出

其 $H_{c2}(0)$ 為 26485 Oe，那我們可以計算其包利極限(Pauli limit)，公式如下：

$$H_{Pauli} = 1.86T_c \quad (4.2.5)$$

因此樣品 S_{SNS} 之 $H_{Pauli} = 11.346$ T，與本實驗中的 $H_{c2}(0)$ 相差甚遠，所以此樣品並沒有超出 Pauli limit。而我們將討論樣品 S_{Nb} 與樣品 S_{SNS} 之差別，Figure 4.22 為樣品 S_{Nb} 之 $H_{c2} - T$ 圖。

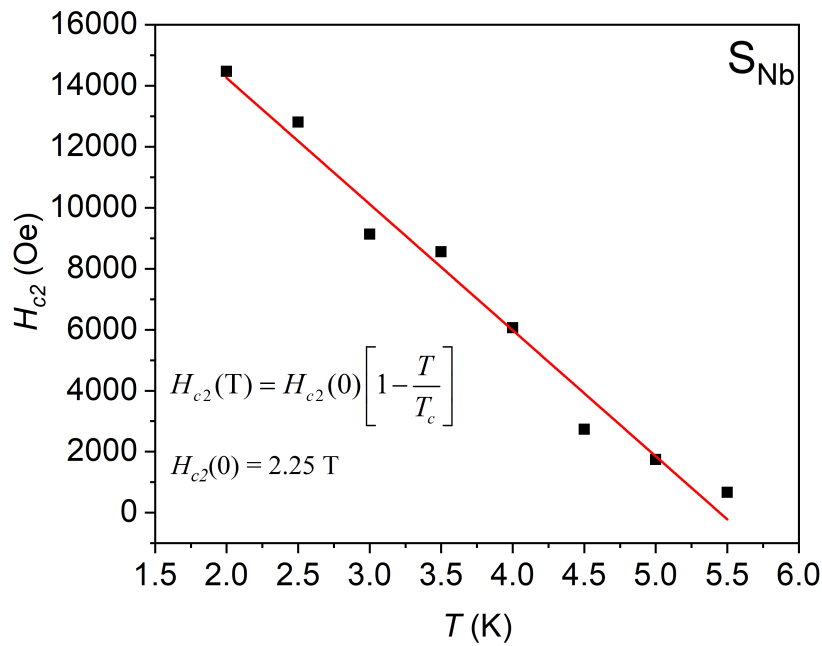


Figure 4.22: 樣品 S_{Nb} 之 $H_{c2} - T$ 圖

Figure 4.22 基本也為一線性關係，因此我們同樣可以使用直線方程式進行擬合，而擬合後的結果顯示出其 $H_{c2}(0)$ 為 22527 Oe，同樣我們計算樣品 S_{Nb} 之 $H_{Pauli} = 11.532$ T，因此樣品 S_{Nb} 也沒有超出 Pauli limit。

4.2.3 特徵長度 $\lambda(T)$ 與 $\xi(T)$

在上一章節討論了樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{Nb} 之 H_{c1} 與 H_{c2} ，而下一步就可計算樣品之相干長度 $\xi(T)$ 與穿透深度 $\lambda(T)$ ，首先我們計算兩樣品之相干長度，利用在 2.4.1 節

所討論之二類超導上臨界磁場公式，公式如下：

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(T)^2}, \quad \Phi_0 = \frac{hc}{2e} \quad (4.2.6)$$

Φ_0 為磁通量子， h 為普朗克常數， c 為光速， e 為電子電量，因此磁通量為一常數 $\Phi_0 = 2 \times 10^{-15} W$ ，因此我們利用式 (4.2.6)，將 H_{c2} 換算成 $\xi(T)$ ，而 $\xi(T)$ 與溫度關係式為：

$$\xi(T) = \xi(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2.7)$$

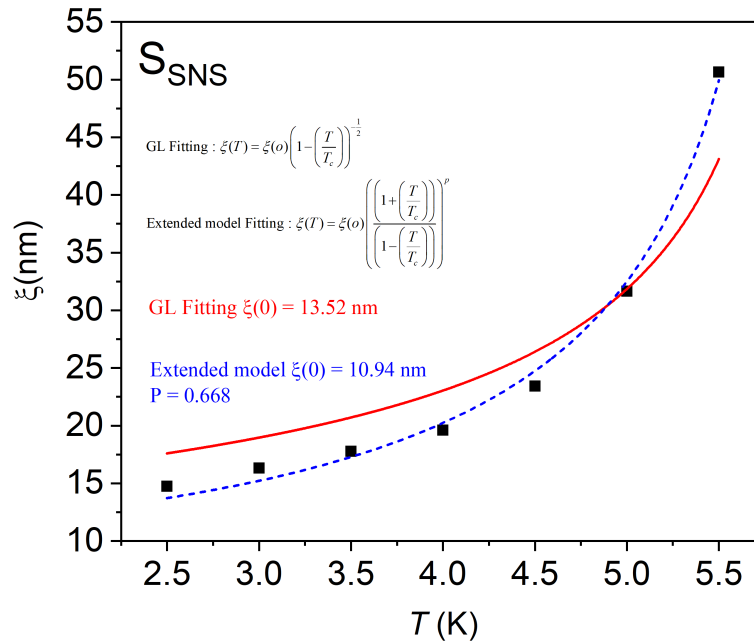


Figure 4.23: 樣品 S_{SNS} 之 $\xi - T$ 圖

Figure 4.23為樣品 S_{SNS} 之 $\xi - T$ 圖，其中可以看到，使用了兩種不同的擬合方式，一種為一般 GL 方程之式 (4.2.6)，以及 Extended model 之擬合[59]，若使用 GL 方程擬合，用數據不符合相差甚大，可若是使用 Extended model 擬合，其結果與數據十分相符，而 Extended model 之 相干長度對溫度公式為：



$$\xi(T) = \xi(0) \left[\frac{1 + \left(\frac{T}{T_c}\right)}{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)} \right]^p \quad (4.2.8)$$

p 為次方之參數，從Figure 4.23中，我們可以得出一結論，並非所有的二類超導體都適用於 GL 方程，如同前面所述之順磁性邁斯納效應，其渦旋就與一般之渦旋晶格不同，而渦旋大致上可分為三類：

1. 單一渦旋(single vortex)：單一渦旋排列之渦旋晶格。
2. 小的渦旋集束(small bundle vortex)：渦旋集中成一束一束之較為巨大之渦旋。
3. 大的渦旋集束(large bundle vortex)：渦旋聚集成一巨渦旋。

因此二類超導體之渦旋並非只有渦旋晶格，而是可大致上分類成這三種，因此需要建立起新的模型來符合這些不同狀況之渦旋，即為 Extended model，這模型基本上可以符合上述這三種不同情況之渦旋，而利用 GL 方程所得到的 $\xi(0)$ 為13.52 nm，利用 Extended model 所得到的 $\xi(0)$ 為10.94 nm。

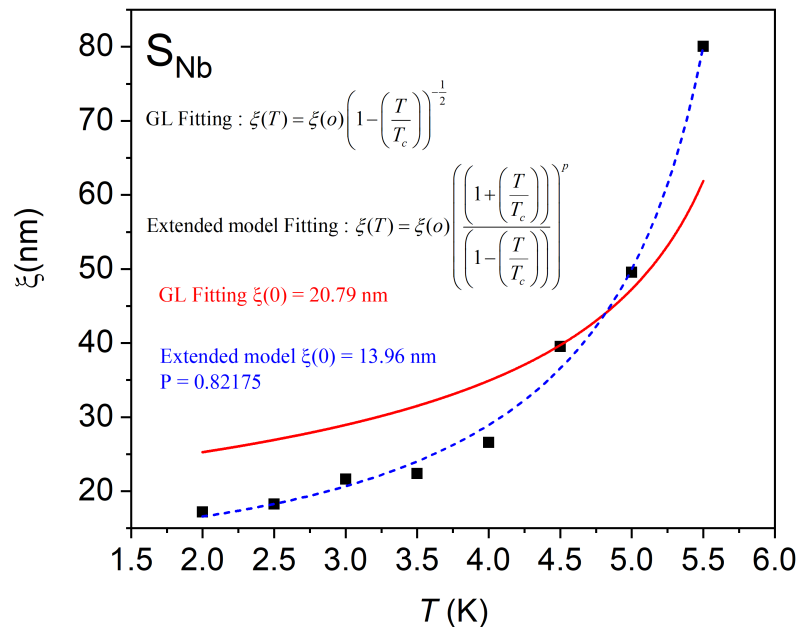


Figure 4.24: 樣品 S_{Nb} 之 $\xi - T$ 圖

Figure 4.24為為樣品 S_{Nb} 之 $\xi - T$ 圖，可以看到樣品 S_{Nb} 使用 GL 方程擬合其結果也與數據相差甚遠，而使用 Extended model 則可以符合數據，而利用 GL 方程所得到的 $\xi(0)$ 為 20.79 nm，利用 Extended model 所得到的 $\xi(0)$ 為 13.96 nm，而樣品 S_{SNS} 與 S_{Nb} 之 Extended model 擬合後之 P 值分別為 0.67 與 0.83，接下來需要利用下臨界磁場求得穿透深度與溫度之關係，其公式為：

$$H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0 \ln \kappa}{4\pi \lambda^2} \quad (4.2.9)$$

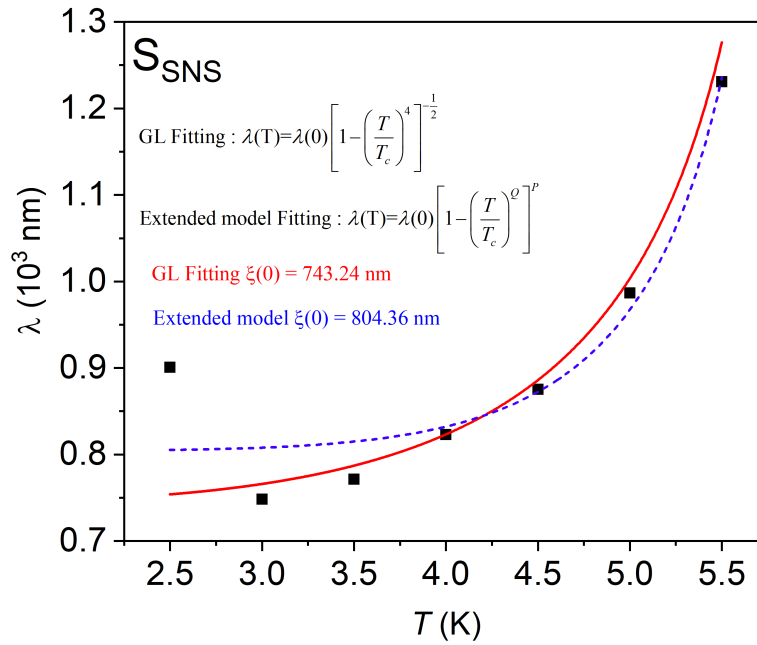


Figure 4.25: 樣品 S_{SNS} 之 $\lambda - T$ 圖

Figure 4.25為樣品 S_{SNS} 之穿透深度對溫度關係圖，同樣的使用了 GL 方程與 extended model 之公式，而 GL 公式如下：

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2.10)$$

extended model 公式如下：

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^Q \right]^P \quad (4.2.11)$$



Q 與 P 為調整之參數，Figure 4.25中可以看到不論是 GL 方程還是 extended model 之公式，基本上都非常貼合數據，只有在2.5 K時有一偏移，原因是2.5 K之 H_{c1} 在取值時，因震盪太大導致有誤差，因而造成穿透深度在計算時，同樣也產生這個誤差，使得擬合有所偏差，如若不考慮2.5 K此數據點，兩公式之擬和數據會基本相同，而穿透深度之擬合與在相干長度中看到的非常不同，但也很好理解，因相干長度是利用 H_{c2} 換算而來，因此會有不同的渦旋型態造成不同之結果，然而穿透深度是透過 H_{c1} 換算而來，因此與渦旋並無關係，所以不論是 GL 方程還是 extended model 之公式都能很好的擬合數據，而 GL 方程所得到的 $\xi(0)$ 為743.24 nm，利用 Extended model 所得到的 $\xi(0)$ 為804.36 nm。

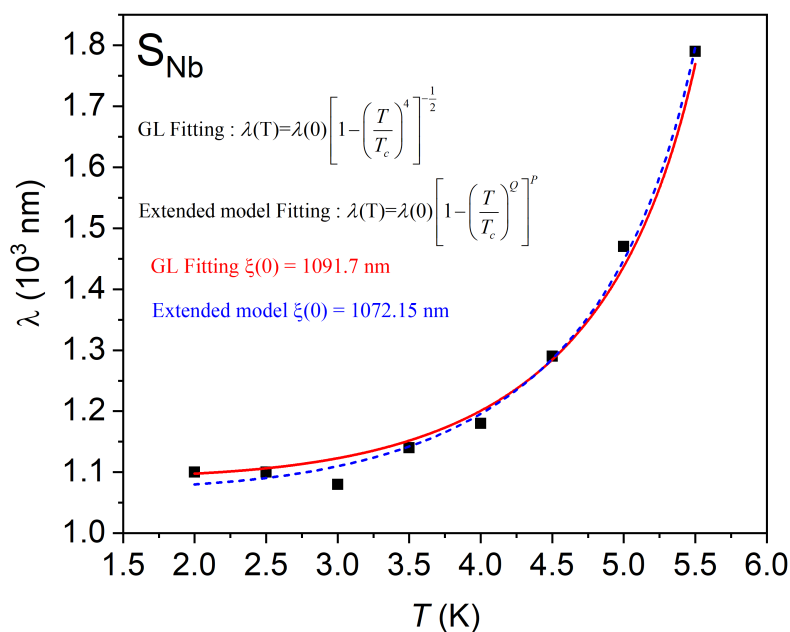


Figure 4.26: 樣品 S_{Nb} 之 $\lambda - T$ 圖

Figure 4.26為樣品 S_{Nb} 之穿透深度對溫度關係圖，與Figure 4.25有同樣結果，GL 方程所得到的 $\xi(0)$ 為1091.7 nm，Extended model 所得到的 $\xi(0)$ 為1072.15 nm。

4.2.4 磁滯曲線與臨界電流密度(J_c)

此章節將討論，樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{Nb} 之磁滯曲線與臨界電流密度(J_c)之差別，Figure 4.27為兩樣品之磁滯曲線。

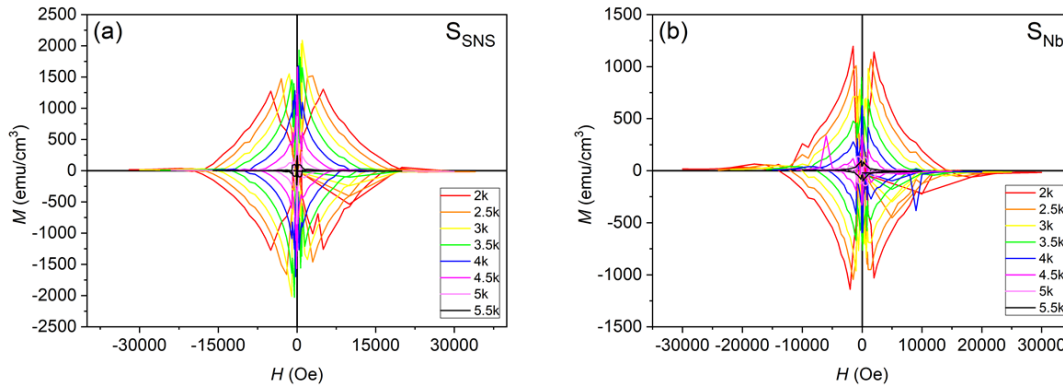


Figure 4.27: (a) 樣品 S_{SNS} 之磁滯曲線 (b) 樣品 S_{Nb} 之磁滯曲線

從Figure 4.27中可看出，這兩個樣品之磁滯曲線與一般超導之磁滯曲線不同，有明顯之兩個波峰，此現象稱之為 Second Peak Effect(SPE)[60][61][62]，接著我們分析其臨界電流密度(J_c)。分析方法為將磁滯曲線之上半部(M_+)減去其下半部(M_-)，得到 ΔM ，再將其代入式 (2.4.10)，即可得到臨界電流密度(J_c)。

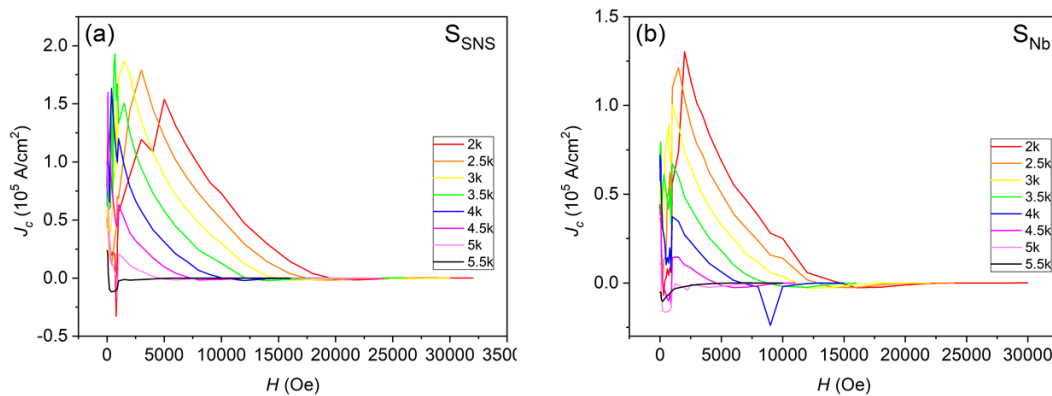


Figure 4.28: (a) 樣品 S_{SNS} 之 $J_c - H$ 圖 (b) 樣品 S_{Nb} 之 $J_c - H$ 圖

Figure 4.28顯示出，不論樣品 S_{SNS} 或 S_{Nb} 其臨界電流密度有一劇烈之增強後再衰減的趨勢，造成此現象的即為 SPE 效應，而 SPE 效應的產生首先要看二類超導體的相圖，二類超導體原先只有上下臨界磁場，如Figure 2.8所示，但近期發現另一臨

界磁場(H_g)介於上臨界磁場(H_{c2})與下臨界磁場(H_{c1})之間，在將渦旋(vortex)分爲了固相(vortex solid)即液相(vortex liquid)，如Figure 4.27所示。

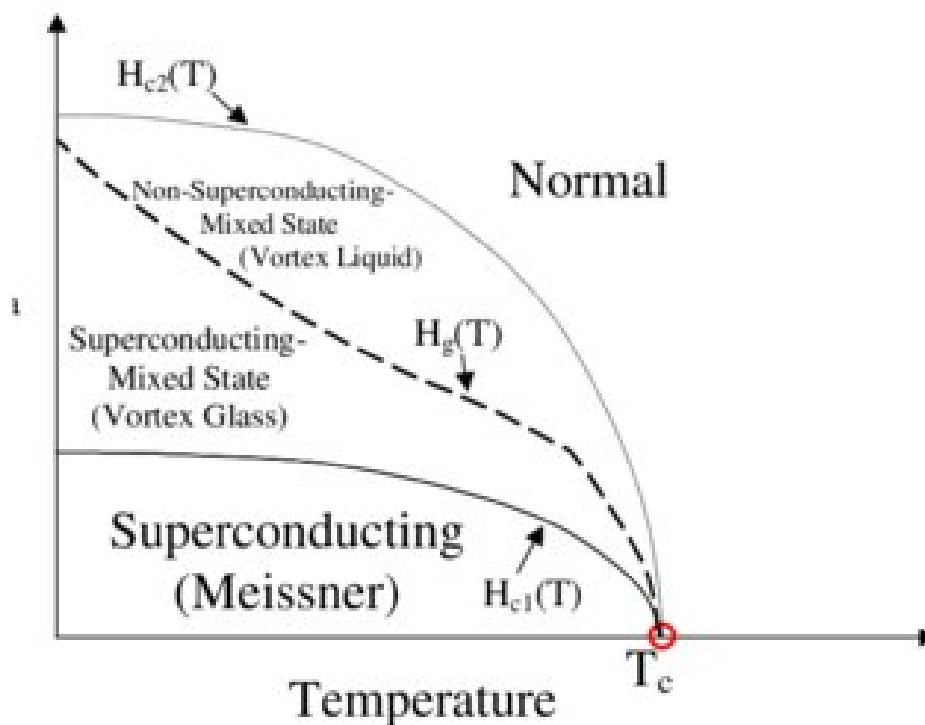


Figure 4.29: 二類超導體新相圖[63]

所謂渦旋的固相爲傳統二類超導體之混合態，而渦旋的液相爲非超導之混合態，因此當磁場接近 H_{c2} 時，會經歷從固相渦旋轉變爲液相渦旋的過程，且在接近 H_{c2} 時也會產生熱擾動(thermal fluctuations)，因此當渦旋轉變其狀態時，會導致釘扎力強烈的增強，而其結果就會反映在臨界電流密度上，使臨界電流密度也有一劇烈增強之情形，因此理所當然的會導致磁滯曲線產生 Second Peak Effect。因此在本實驗中，爲何樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{Nb} 之磁滯曲線會有兩峰值，且臨界電流密度會有一劇烈增強再衰退的現象，就是基於 Second Peak Effect。而Figure 4.29之渦旋爲一級相變，但渦旋的相變不只有一級。

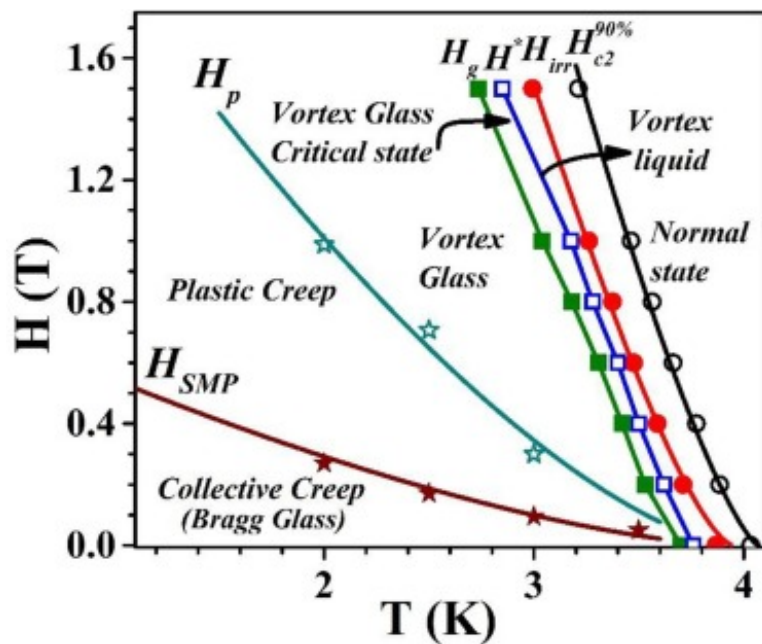


Figure 4.30: 渦漩相變圖[64]

Figure 4.30顯示出完整之渦漩相變，而此圖之 H_{SMP} 為磁滯曲線之峰值，而藉由臨界電流密度(J_c)之最大值，定義出 H_{irr} ，Figure 4.32與Figure 4.33為樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{Nb} 各自之相圖。

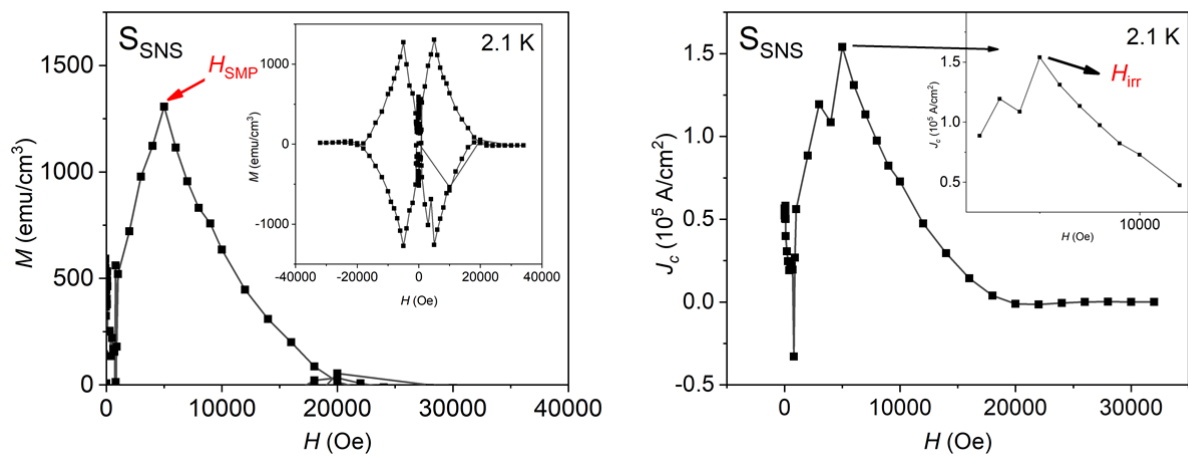


Figure 4.31: H_{SMP} 與 H_{irr} 之定義

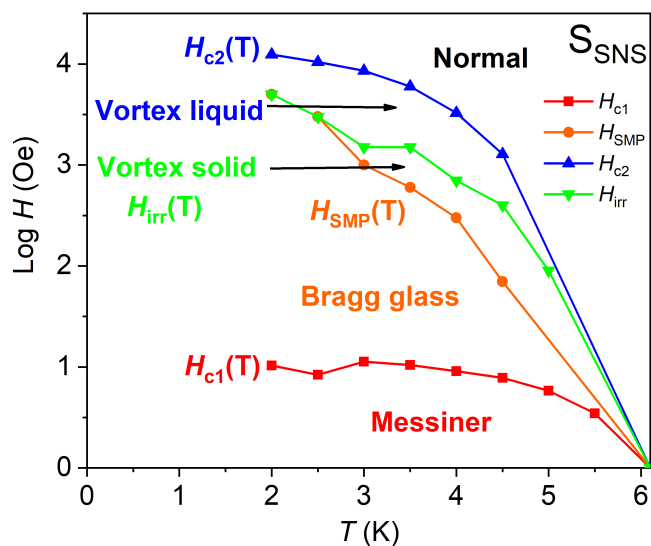


Figure 4.32: 樣品 S_{SNS} 之相圖

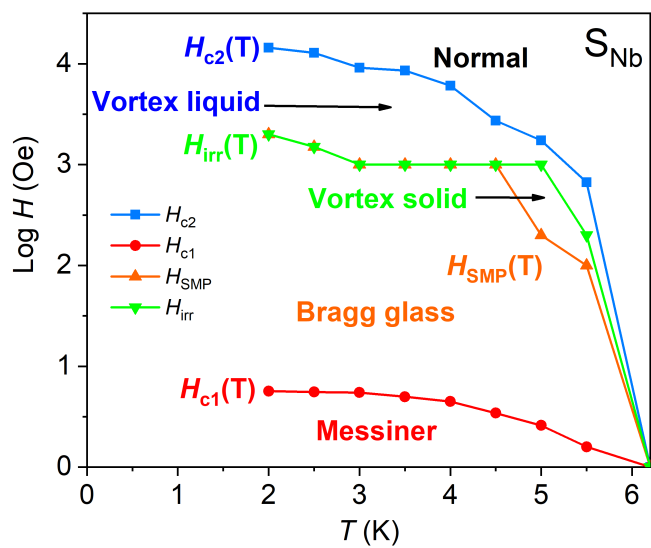
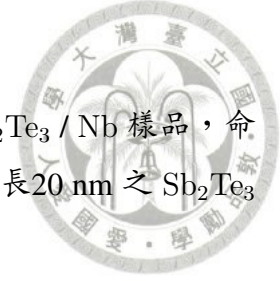


Figure 4.33: 樣品 S_{Nb} 之相圖

不論是Figure 4.32與Figure 4.33皆可以看到 H_{SMP} 與 H_{irr} 是有一空間的，因此研判其並非一級相變，而是當磁場往 H_{c2} 靠近時，渦旋會經歷二級相變的過程。



4.3 電性量測之微分電導

在電性量測中之樣品，為三層薄膜 S_{SNS} 樣品，與雙層薄膜 Sb_2Te_3/Nb 樣品，命名為 S_{STNb} ，以及 $Sb_2Te_3/NbSe_2$ 樣品，此樣品是在單晶 $NbSe_2$ 上長 20 nm 之 Sb_2Te_3 薄膜，此樣品命名為 S_{STNS} 。

4.3.1 微分電導計算方式

要取得微分電導，首先要量測 $I-V$ 圖，再做微分，而本實驗中的微分方法如下：

1. 每11組數據為一循環。
2. 利用二次函數擬合此11組數據。
3. 將得到的二次函數 $y = ax^2 + bx + c$ 微分得到 $\frac{dy}{dx} = 2ax + b$ 。
4. 將此11組數據代入上述微分式，得到此11組數據之微分值。

```
a=read.table("C:/Users/Lenovo/Desktop/STNS raw data/STNS2.1k/STNS2.1k x.txt",header=T,na.strings = c("NA"))
b=read.table("C:/Users/Lenovo/Desktop/STNS raw data/STNS2.1k/STNS2.1k y.txt",header=T,na.strings = c("NA"))
#讀取xy數據

V=as.numeric(unlist(a))
I=as.numeric(unlist(b))
#將讀取數據從list轉為numeric

total_length=lengths(a)
per_point=11
recycle_times=total_length - per_point+1
#計算循環次數

for (i in c(1:recycle_times))
{
  current_point=I[c(i:(i+10))]*#取出前11筆數據
  voltage_point=V[c(i:(i+10))]

  VI=list(cp=current_point, vp=voltage_point)

  plot(cp ~ vp, VI)

  fit=lm(cp ~ poly(vp,2), VI)

  coefficients=coef(fit)

  a=coefficients[3]
  b=coefficients[2]
  c=coefficients[1]

  lines(VI$vp, fitted(fit))

  midpoint_vp=VI$vp[6]

  derivative=2*a*midpoint_vp+b

  derivatives=c(midpoint_vp,derivative)

  cat(derivatives)

  cat("\n")
}
```

Figure 4.34: 微分方法

4.3.2 微分電導與溫度關係

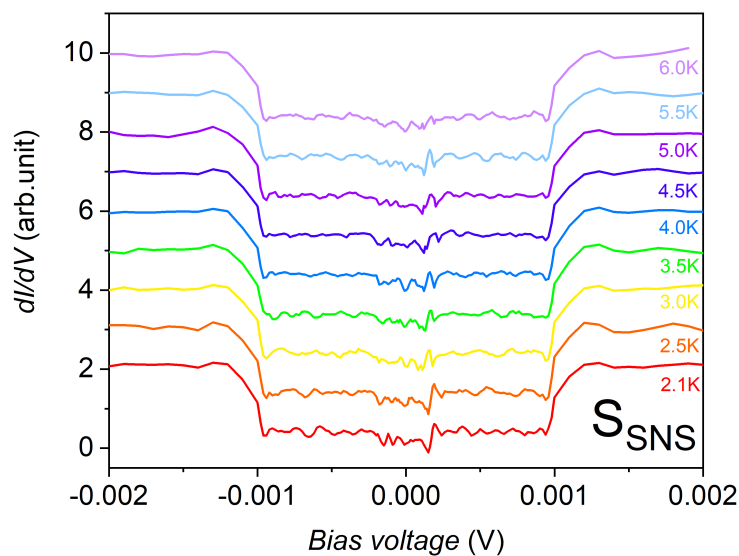


Figure 4.35: 樣品 S_{SNS} 之微分電導隨溫度變化圖

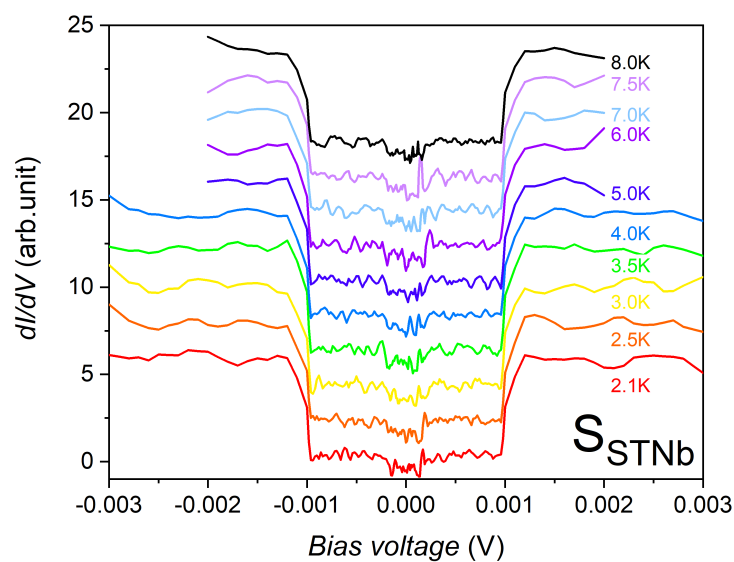


Figure 4.36: 樣品 S_{STNb} 之微分電導隨溫度變化圖

可以看到不論是Figure 4.35或是Figure 4.36，其超導能隙都沒有隨著溫度升高而變窄，我們取2.1 K，分別計算此兩樣品之超導能隙大小。

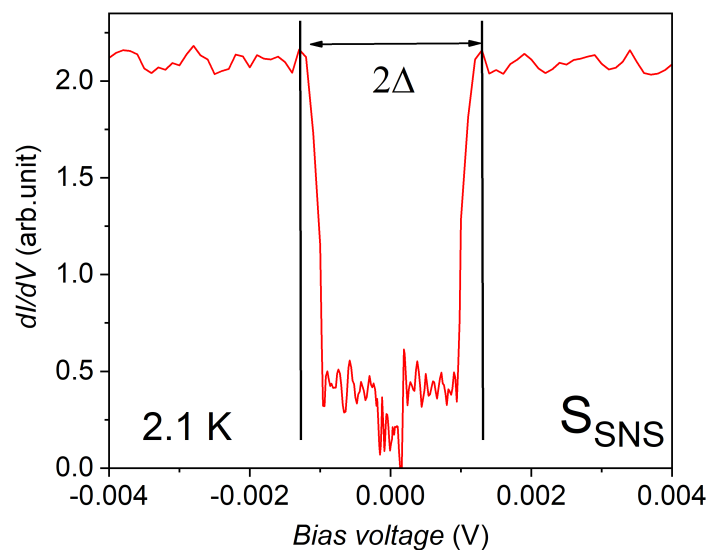


Figure 4.37: 樣品 S_{SNS} 2.1 K 微分電導圖

依據Figure 4.37，可以計算出樣品 S_{SNS} 在2.1 K 之超導能隙為2.08 meV。

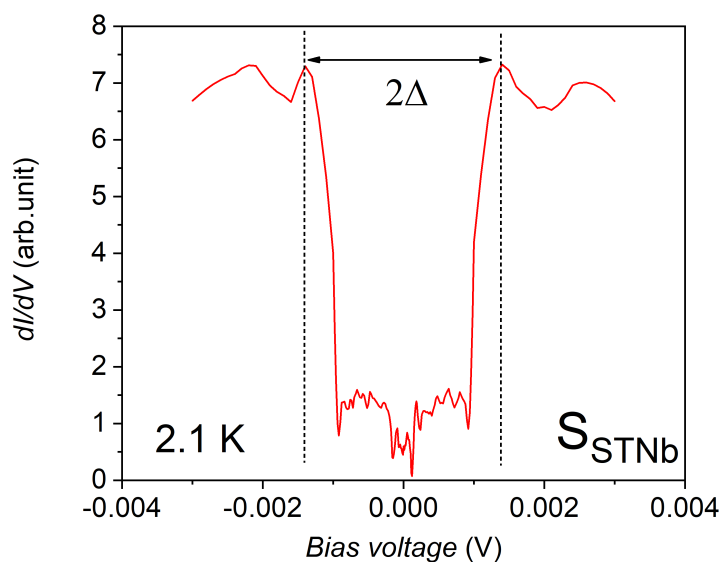


Figure 4.38: 樣品 S_{STNb} 2.1 K 微分電導圖

依據Figure 4.38，可以計算出樣品 S_{STNb} 在2.1 K 之超導能隙為2.24 meV。

此兩樣品與理論上 Nb 之超導能隙2.32 meV 非常接近[65]，若利用 BCS 理論，式 (2.5.3)計算其超導能隙，則樣品 S_{SNS} 之理論超導能隙為1.45 meV，而樣品 S_{STNb}

之理論超導能隙為1.94 meV，因此這兩樣品皆非 BCS 超導體。我們同樣取每個溫度下之超導能隙(Δ)。

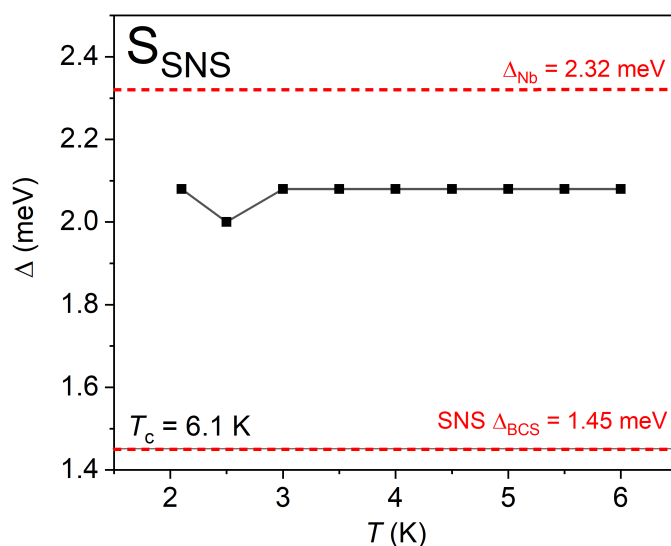


Figure 4.39: 樣品 S_{SNS} 之 $\Delta(T) - T$

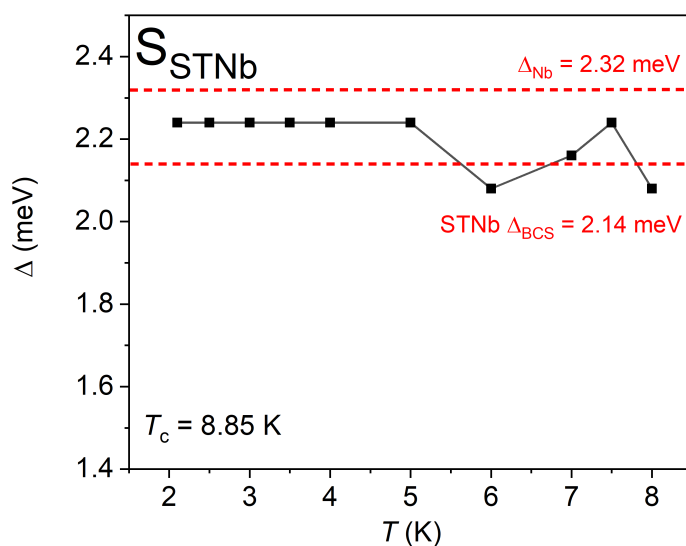


Figure 4.40: 樣品 S_{STNb} 之 $\Delta(T) - T$

Figure 4.39與Figure 4.40兩張圖皆顯示出，樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{STNb} 之超導能隙並沒有如預期一般隨溫度上升而變窄。

4.3.3 微分電導與磁場關係

在此章節中，將討論微分電導與磁場之關係，此量測是在2.1 K 改變磁場大小。

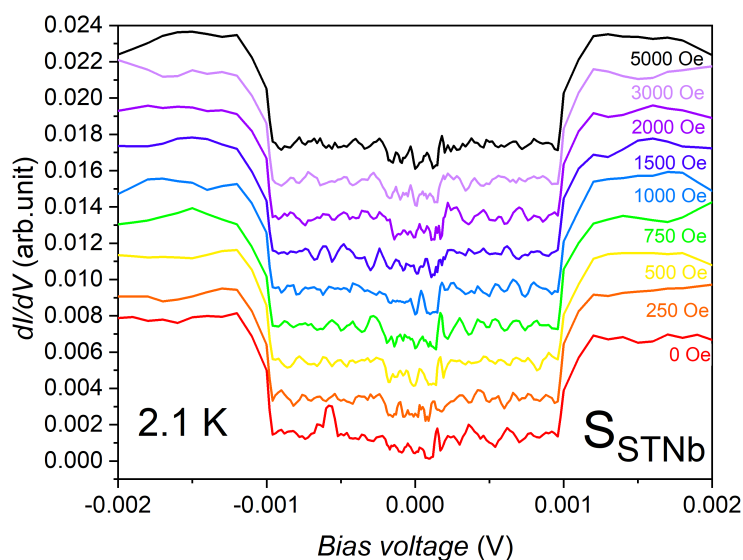


Figure 4.41: 樣品 S_{STNb} 在2.1 K 改變磁場微分電導圖

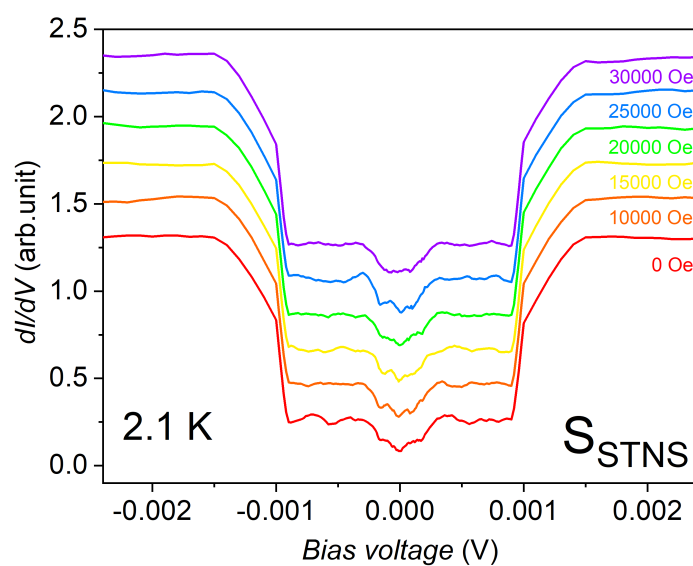


Figure 4.42: 樣品 S_{STNS} 在2.1 K 改變磁場微分電導圖

Figure 4.41之磁場從0 Oe 增加至 5000 Oe，而Figure 4.42之磁場從0 Oe 增加至

30000 Oe °

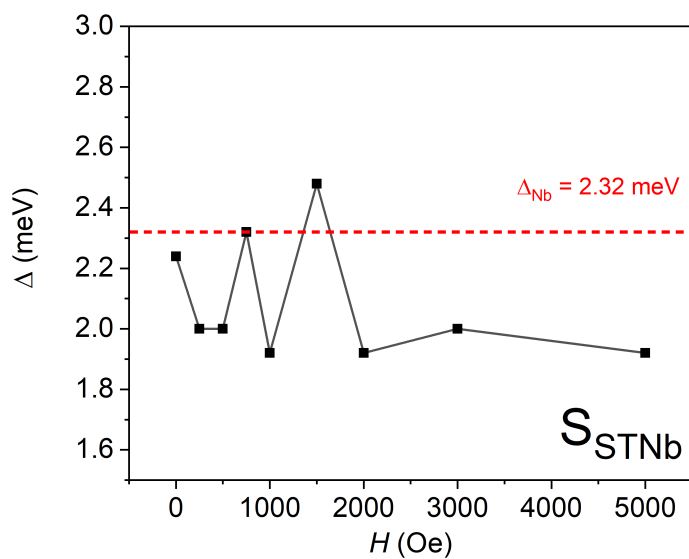


Figure 4.43: 樣品 S_{STNb} 在 2.1 K 之 $\Delta(H) - H$

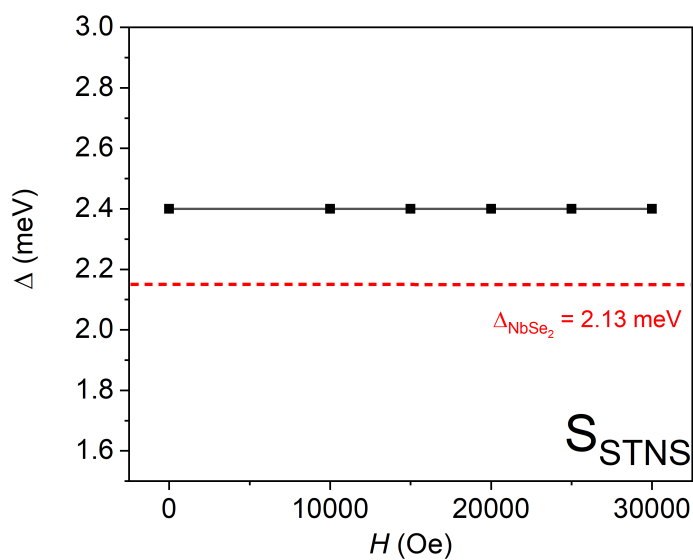


Figure 4.44: 樣品 S_{STNS} 在 2.1 K 之 $\Delta(H) - H$

可以看到，不論Figure 4.43與Figure 4.44兩張圖，其超導能隙皆未隨磁場改變而有明顯之變化。比較特別的是Figure 4.42似乎是有第二個 gap 的出現，但是否真的是 gap 則有待商榷。

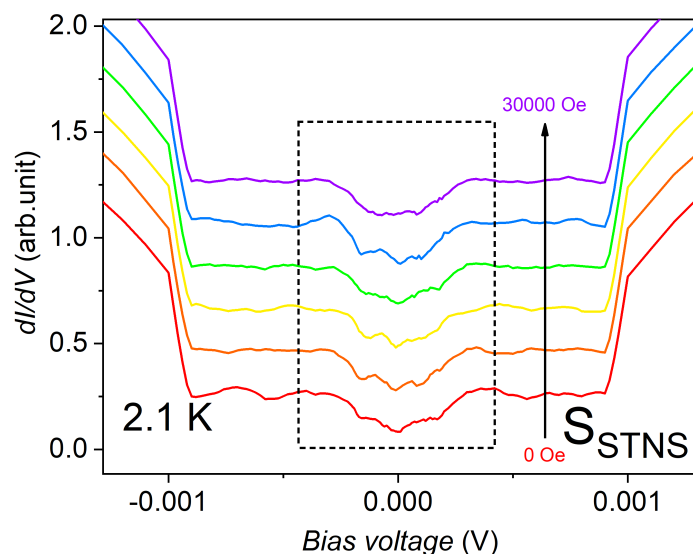


Figure 4.45: 樣品 S_{STNS} 在 2.1 K 之改變磁場微分電導放大圖

4.3.4 微分電導分析討論

在前兩章節中，發現不論何種樣品，其超導能隙皆不隨溫度與磁場改變，但可以發現，在每張圖中，在偏壓為0的附近，有疑似第二個能隙，但依然無法確定是否真的存在第二個能隙，而超導能隙沒有改變之原因，應該與量測方式有關，因我們所使用之銅線是有一定的粗度，而作為替代銀膠之銅(In)，其直徑也是在微米等級，是無法與一般 STM 所比擬，因此很有可能是因為尺度的原因，因一般微分電導的量測，借助 STM 其尺度是在原子等級，因此很有可能是這個原因才導致微分電導圖沒有如預期一般變化。

Chapter5 結論

在本實驗中，在 Sb_2Te_3 靶材中加入額外的 Te，補充了原先只有 Sb_2Te_3 靶材所產的 Te 缺陷，成功鍍出 c 軸朝上之磊晶 Sb_2Te_3 薄膜，而在磁性量測中，樣品 S_{SNS} 之 $M-T$ 圖換算成磁化率後，有明顯之順磁性之現象，而樣品 S_{SNS} 與樣品 S_{Nb} 之 $M-H$ 圖，在大磁場之情況下，也皆出現順磁性之結果，此順磁性之強度隨著溫度接近 T_c 呈現逐漸衰減之趨勢為，而此兩樣品之 $M-H$ 圖中曲線還有類似於震盪之現象，而上述之現象稱之為順磁性邁斯納效應，會產生此效應之原因為，當溫度遠小於 T_c 時，其渦旋會聚集成一巨渦旋，當此巨渦旋之磁通量加上樣品邊緣之磁通量大於當溫度接近 T_c 時之磁通量，其磁化強度在大磁場時，就會產生順磁性，而類似於震盪之曲線，也源自於巨渦旋，因渦旋的幾何性質，因此考慮在柱座標下，那在 ϕ 方向就會自然的解出角動量量子數，而不同的角動量量子數對應不同的自由能，而不同之自由能又對應不同之磁化強度，因此當磁化強度不斷的改變，形成類似於震盪之曲線時，代表巨渦旋的角動量量子數的改變，且我們也發現 GL 方程之公式並不適用於所有二類超導，GL 方程只適用於一般二類超導之渦旋晶格，但如同順磁性邁斯納效應一般，還有巨渦旋這類不適用於渦旋晶格之種類，因此需要利用 extended model 來擬合不同種類之渦旋狀態，而在磁滯曲線與臨界電流密度中發現的 Second Peak Effect(SPE)，其成因為在上下臨界磁場之間，多了一 H_g 之臨界磁場，將渦旋分成了固相之渦旋與液相之渦旋，而所謂固相渦旋即為超導混合態，也就是渦旋晶格，而所謂液相渦旋，為非超導態之混合態，當磁場接近 H_{c2} 時，會經歷熱擾動與渦旋的相變，而渦旋的相變會導致釘扎力的劇增，因此臨界電流密度也隨之劇增，而反映在磁滯曲線，產生了兩個波峰，也就是 Second Peak Effect，藉由磁滯曲線，我們可以定義出樣品之相圖。

在電性量測中，比較了三層薄膜之樣品 S_{SNS} 、雙層薄膜之樣品 S_{Nb} 與在本實驗量測了微分電導，以及分析樣品之能隙對溫度與磁場關係圖，但所有樣品之微分電導之超導能隙，皆沒有隨溫度與磁場產生明顯之改變，但計算在 2.1 K 之超導能隙卻與理論值接近，因此推斷其原因可能是在量測中使用之銅線與鉬，其粗細過粗所導致的。

因此在未來的實驗中可以改進與精進的方向如下：

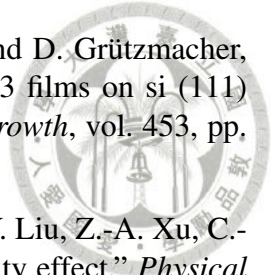
1. 改善 Sb_2Te_3 靶材之品質，使其鍍膜溫度可以提升。
2. 降低 Nb 之厚度。
3. 改善微分電導的量測方式。

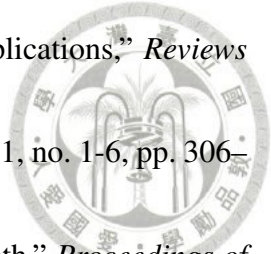


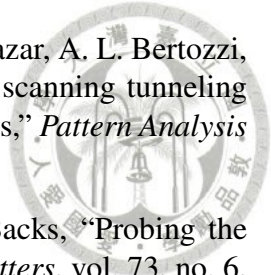
References



- [1] H. K. Onnes, “The superconductivity of mercury,” *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, vol. 122, p. 124, 1911.
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, “Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit,” *Naturwissenschaften*, vol. 21, no. 44, pp. 787–788, 1933.
- [3] L. Bardeen, “Cooper, and jr schrieffer,” *Phys. Rev*, vol. 108, no. 1175, p. 5, 1957.
- [4] P. J. Ray, “Structural investigation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$,” Ph.D. dissertation, Master’s thesis (University of Copenhagen, 2015), 2015.
- [5] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells,” *science*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–1761, 2006.
- [6] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, “Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells,” *Science*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, 2007.
- [7] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, “A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase,” *Nature*, vol. 452, no. 7190, pp. 970–974, 2008.
- [8] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: topological insulators,” *Reviews of modern physics*, vol. 82, no. 4, p. 3045, 2010.
- [9] L. Fu and C. L. Kane, “Superconducting proximity effect and majorana fermions at the surface of a topological insulator,” *arXiv preprint arXiv:0707.1692*, 2007.
- [10] J.-P. Xu, C. Liu, M.-X. Wang, J. Ge, Z.-L. Liu, X. Yang, Y. Chen, Y. Liu, Z.-A. Xu, C.-L. Gao *et al.*, “Artificial topological superconductor by the proximity effect,” *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 21, p. 217001, 2014.
- [11] Q. L. He, H. Liu, M. He, Y. H. Lai, H. He, G. Wang, K. T. Law, R. Lortz, J. Wang, and I. K. Sou, “Two-dimensional superconductivity at the interface of a $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ heterostructure,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, p. 4247, 2014.
- [12] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando, “Topological superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3$,” *Physical review letters*, vol. 107, no. 21, p. 217001, 2011.
- [13] J.-P. Xu, M.-X. Wang, Z. L. Liu, J.-F. Ge, X. Yang, C. Liu, Z. A. Xu, D. Guan, C. L. Gao, D. Qian *et al.*, “Experimental detection of a majorana mode in the core of a magnetic vortex inside a topological insulator-superconductor $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ heterostructure,” *Physical review letters*, vol. 114, no. 1, p. 017001, 2015.

- 
- [14] M. Lanius, J. Kampmeier, S. Kölling, G. Mussler, P. Koenraad, and D. Grützmacher, "Topography and structure of ultrathin topological insulator sb₂te₃ films on si (111) grown by means of molecular beam epitaxy," *Journal of Crystal Growth*, vol. 453, pp. 158–162, 2016.
- [15] J.-P. Xu, C. Liu, M.-X. Wang, J. Ge, Z.-L. Liu, X. Yang, Y. Chen, Y. Liu, Z.-A. Xu, C.-L. Gao *et al.*, "Artificial topological superconductor by the proximity effect," *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 21, p. 217001, 2014.
- [16] B. Fang, Z. Zeng, X. Yan, and Z. Hu, "Effects of annealing on thermoelectric properties of sb₂te₃ thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, pp. 1105–1111, 2013.
- [17] M. Tan, Y. Deng, and Y. Hao, "Enhanced thermoelectric properties and layered structure of sb₂te₃ films induced by special (0 0 1) crystal plane," *Chemical Physics Letters*, vol. 584, pp. 159–164, 2013.
- [18] J. W. Arblaster, *Selected values of the crystallographic properties of elements*. ASM International, 2018.
- [19] D. Finnemore, T. Stromberg, and C. Swenson, "Superconducting properties of high-purity niobium," *Physical Review*, vol. 149, no. 1, p. 231, 1966.
- [20] M. Zarea, H. Ueki, and J. Sauls, "Effects of anisotropy and disorder on the superconducting properties of niobium," *Frontiers in Physics*, vol. 11, p. 1269872, 2023.
- [21] B. Brandow, "Strongly anisotropic s-wave gaps in exotic superconductors," *Philosophical Magazine*, vol. 83, no. 21, pp. 2487–2519, 2003.
- [22] M. Z. Hasan and C. L. Kane, "Colloquium: topological insulators," *Reviews of modern physics*, vol. 82, no. 4, p. 3045, 2010.
- [23] T. Ginley, Y. Wang, Z. Wang, and S. Law, "Dirac plasmons and beyond: the past, present, and future of plasmonics in 3d topological insulators," *MRS Communications*, vol. 8, no. 3, pp. 782–794, 2018.
- [24] P. Hor, R. Meng, L. Gao, Z. Huang, Y. Wang, and C. Chu, "Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase y-ba-cu-o compound system."
- [25] C. Rey, *Superconductors in the power grid: Materials and applications*. Elsevier, 2015.
- [26] F. London and H. London, "Supraleitung und diamagnetismus," *Physica*, vol. 2, no. 1-12, pp. 341–354, 1935.
- [27] A. B. Karki, Y. M. Xiong, N. Haldolaarachchige, S. Stadler, I. Vekhter, P. W. Adams, D. Young, W. Phelan, and J. Y. Chan, "Physical properties of the noncentrosymmetric superconductor nb_{0.18}re_{0.82}," *Physical Review B*, vol. 83, no. 14, p. 144525, 2011.

- 
- [28] R. Flukiger, “Overview of superconductivity and challenges in applications,” *Reviews of Accelerator Science and Technology*, vol. 5, pp. 1–23, 2012.
 - [29] C. J. Gorter and H. Casimir, “On supraconductivity i,” *Physica*, vol. 1, no. 1-6, pp. 306–320, 1934.
 - [30] A. Pippard, “Field variation of the superconducting penetration depth,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 203, no. 1073, pp. 210–223, 1950.
 - [31] M. Cyrot, “Ginzburg-landau theory for superconductors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 36, no. 2, p. 103, 1973.
 - [32] D. Sun, “Vortex structure in a mesoscopic superconducting sphere.”
 - [33] A. A. Abrikosov, “The magnetic properties of superconducting alloys,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 2, no. 3, pp. 199–208, 1957.
 - [34] B. Shen, *Study of second generation high temperature superconductors: Electromagnetic characteristics and ac loss analysis*. Springer Nature, 2020.
 - [35] I. Santoso *et al.*, “k-space microscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Fermiology and many-body effects,” *Van der Waals-Zeeman Institute*, 2008.
 - [36] K. Berger, “Study of magneto-thermal coupled phenomena in high temperature superconductors,” 2006.
 - [37] A. Geim, S. Dubonos, J. Lok, M. Henini, and J. Maan, “Paramagnetic meissner effect in small superconductors,” *Nature*, vol. 396, no. 6707, pp. 144–146, 1998.
 - [38] A. Geim, I. Grigorieva, S. Dubonos, J. Lok, J. Maan, A. Filippov, and F. Peeters, “Phase transitions in individual sub-micrometre superconductors,” *Nature*, vol. 390, no. 6657, pp. 259–262, 1997.
 - [39] M. R. Koblishka, L. Puust, C.-S. Chang, T. Hauet, and A. Koblishka-Veneva, “The paramagnetic meissner effect (pme) in metallic superconductors,” *Metals*, vol. 13, no. 6, p. 1140, 2023.
 - [40] S. Yampolskii and F. Peeters, “Vortex structure of thin mesoscopic disks with enhanced surface superconductivity,” *Physical Review B*, vol. 62, no. 14, p. 9663, 2000.
 - [41] V. Schweigert, F. Peeters, and P. S. Deo, “Vortex phase diagram for mesoscopic superconducting disks,” *Physical review letters*, vol. 81, no. 13, p. 2783, 1998.
 - [42] C. P. Bean, “Magnetization of hard superconductors,” *Physical review letters*, vol. 8, no. 6, p. 250, 1962.
 - [43] B. C. P, “Magnetization of high-field superconductors,” *Reviews of modern physics*, vol. 36, no. 1, p. 31, 1964.

- 
- [44] K. Bui, J. Fauman, D. Kes, L. Torres Mandiola, A. Ciomaga, R. Salazar, A. L. Bertozzi, J. Gilles, D. P. Goronzy, A. I. Guttentag *et al.*, “Segmentation of scanning tunneling microscopy images using variational methods and empirical wavelets,” *Pattern Analysis and Applications*, vol. 23, pp. 625–651, 2020.
 - [45] T. Proslie, A. Kohen, Y. Noat, T. Cren, D. Roditchev, and W. Sacks, “Probing the superconducting condensate on a nanometer scale,” *Europhysics Letters*, vol. 73, no. 6, p. 962, 2006.
 - [46] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of superconductivity,” *Physical review*, vol. 108, no. 5, p. 1175, 1957.
 - [47] K. Iwaya, Y. Kohsaka, K. Okawa, T. Machida, M. Bahramy, T. Hanaguri, and T. Sasagawa, “Full-gap superconductivity in spin-polarised surface states of topological semimetal β -pdti2,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, p. 976, 2017.
 - [48] Y. Ji, Z. Dong, H. Wang, Q. Li, S. Ye, Z. Gao, Z. Hao, and Y. Wang, “Magnetic field orientation dependence of planar tunneling spectroscopy in the superconducting state of nbse2,” *Quantum Frontiers*, vol. 2, no. 1, p. 5, 2023.
 - [49] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno, “Direct measurement of quasiparticle-lifetime broadening in a strong-coupled superconductor,” *Physical Review Letters*, vol. 41, no. 21, p. 1509, 1978.
 - [50] F. Herman and R. Hlubina, “Thermodynamic properties of dynes superconductors,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 1, p. 014517, 2018.
 - [51] Y. Noat, V. Cherkez, C. Brun, T. Cren, C. Carbillet, F. Debontridder, K. Ilin, M. Siegel, A. Semenov, H.-W. Hübers *et al.*, “Unconventional superconductivity in ultrathin superconducting nbn films studied by scanning tunneling spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 1, p. 014503, 2013.
 - [52] N. K. Jain, M. S. Sawant, S. H. Nikam, and S. Jhavar, “Metal deposition: Plasma-based processes,” *Encyclopedia of Plasma Technology, 1st ed.*; Taylor and Francis: New York, NY, USA, pp. 722–740, 2016.
 - [53] S. Swann, “Magnetron sputtering,” *Physics in technology*, vol. 19, no. 2, p. 67, 1988.
 - [54] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The reflection of x-rays by crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
 - [55] V. Mikla, J. Turovci, V. Mikla, and N. Mehta, “Molecular structure of se-rich amorphous films,” *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 49, pp. 1–15, 2018.
 - [56] R. Sultana, G. Gurjar, S. Patnaik, and V. Awana, “Crystal growth and characterization of bulk sb2te3 topological insulator,” *Materials research express*, vol. 5, no. 4, p. 046107, 2018.

- 
- [57] 褚勵丞, “以濺鍍方式成長鐵—硒—碲超導薄膜之製程與特性研究,” 國立臺灣大學物理學研究所, 2020.
- [58] N. Werthamer, E. Helfand, and P. Hohenberg, “Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, $h c 2$. iii. electron spin and spin-orbit effects,” *Physical Review*, vol. 147, no. 1, p. 295, 1966.
- [59] M. Hosseinzadeh, S. R. Ghorbani, and H. Arabi, “On the determination of pinning mechanisms and regimes in type-ii superconductors with weak thermal fluctuations,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 33, pp. 971–980, 2020.
- [60] W. Zhou, X. Xing, W. Wu, H. Zhao, and Z. Shi, “Second magnetization peak effect, vortex dynamics and flux pinning in 112-type superconductor $\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}_2$,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 22278, 2016.
- [61] R. Lortz, N. Musolino, Y. Wang, A. Junod, and N. Toyota, “Origin of the magnetization peak effect in the Nb_3Sn superconductor,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 9, p. 094503, 2007.
- [62] A. Galluzzi, K. Buchkov, V. Tomov, E. Nazarova, A. Leo, G. Grimaldi, A. Nigro, S. Pace, and M. Polichetti, “Second magnetization peak effect in a $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ iron based superconductor,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1226, no. 1. IOP Publishing, 2019, p. 012012.
- [63] D. R. Strachan, M. C. Sullivan, and C. J. Lobb, “Probing the limits of superconductivity,” in *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V*, vol. 4811. SPIE, 2002, pp. 65–77.
- [64] R. Pervin, M. Krishnan, S. Arumugam, and P. M. Shirage, “Second magnetization peak effect and the vortex phase diagram of $\text{V}_{0.0015}\text{NbSe}_2$ single crystal,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 507, p. 166817, 2020.
- [65] D. Bonnet, S. Erlenkämper, H. Germer, and H. Rabenhorst, “A new measurement of the energy gap in superconducting niobium,” *Physics Letters A*, vol. 25, no. 6, pp. 452–453, 1967.