

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 Thesis



鈮/碲化銻雙層薄膜之電磁傳輸特性研究

Electromagnetic Transport Properties of Nb/Sb₂Te₃

Bilayer Films

王家成

Jia-Cheng Wang

指導教授：王立民 博士

Advisor : Li-Min Wang, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July 2023

口試委員會審定書



國立台灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

鈮/碲化銻雙層薄膜之電磁傳輸特性研究

Electromagnetic Transport Properties of Nb/Sb₂Te₃ Bilayer Films

本論文係 王家成 (R10222087) 在國立臺灣大學物理學研究所完成之碩士學位論文，於民國 112 年 7 月 4 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員 Oral examination committee:

王立民 (指導教授 Advisor)
鄭建成
陳昭翰

致謝

本論文是在我的導師王立民老師的指導下完成的。博士後學長林晉緯、博士班學長雷朱鎔、貴儀技術員陳壹男、研究助理侯宗盈、同屆同學洪浩哲、吳銘宏、蔡侑倫、黃偉哲、學弟黃冠銓、陳大衛從本文開題階段開始一直到論文全部完成都提供了很大幫助，至今仍經常詢問我的工作以及論文完成情況，並提供合理的意見和建議。還有我的家人和朋友，他們在生活上在工作上給予我無微不至的關心和支持。

最後，向在我這兩年在學習和生活中曾給予我支持和教導、扶持和幫助的老師和同學表示深深的謝意。

摘要

近年來，Majorana 費米子在量子存儲、量子計算等領域的前景極大程度吸引了物理學家對它的廣泛研究。而作為 Majorana 費米子研究的平台，拓撲超導體也成為許多實驗的研究重點。本論文主要討論在傳統超導材料鈮(Nb)薄膜上濺鍍拓撲材料碲化銻(Sb_2Te_3)，分析該雙層膜系統之電磁傳輸特性與二維材料特性。

首先，本論文著重於以磁控濺鍍(Magnetron Sputtering)的方式在 Si(100)基板上製備超導臨界溫度(T_c)為 9.1 K 的 Nb 薄膜樣品。經過多次調整參數後確認最佳基板溫度為 540 °C，並且增加薄膜厚度至 120 nm 以上可得到高 T_c 的 Nb 薄膜樣品。另外，發現在製程中淬火(Quenching)對 Nb 薄膜品質的提升優於退火(Annealing)，有助於提高系統 T_c 。

進一步，在固定 Nb 薄膜製程參數後，在其上方濺鍍 20 nm 和 50 nm 厚度的 Sb_2Te_3 薄膜，以探討其對整個系統的影響。由於鄰近效應的影響，各組樣品的 T_c 下降了 0.03~3.75 K，上臨界磁場(H_{c2})增加了 284~14958 Oe。除了以上對系統的研究之外，本論文還通過系統釘扎能 U 對外部磁場 H 之間的關係以及測量系統 BKT 相變兩方面來證明其二維材料特性。

最後量測系統在不同溫度下電導性與偏壓之間的關係，但沒有從中觀察到零偏電導峰(ZBCP)，計算其能隙與超導臨界溫度比 $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ 大於傳統 BCS 的理論計算結果，代表該系統為非傳統超導材料。

關鍵詞：鈮、碲化銻、雙層膜、鄰近效應、拓撲超導、二維超導

Abstract

In recent years, the prospects of Majorana fermions in fields such as quantum storage and quantum computing have attracted significant attention from physicists, leading to extensive research. As a platform for Majorana fermion studies, topological superconductors have become a focal point of many experimental investigations. This paper primarily discusses the deposition of antimony telluride (Sb_2Te_3), a topological material, on niobium (Nb) thin films, analyzing the electromagnetic transport properties and two-dimensional characteristics of this bilayer film system.

First, this paper focuses on preparing Nb thin film samples with a superconducting critical temperature (T_c) of 9.1 K on Si(100) substrates using magnetron sputtering. After adjusting various parameters, the optimal substrate temperature was determined to be 540°C, and increasing the film thickness to above 120 nm resulted in high T_c Nb thin film samples. Additionally, it was found that quenching during the process improves the quality of Nb films more effectively than annealing, which helps to enhance the system's T_c .

Furthermore, after fixing the Nb thin film fabrication parameters, Sb_2Te_3 thin films with thicknesses of 20 nm and 50 nm were sputtered on top of the Nb film to investigate their effects on the entire system. Due to the proximity effect, the T_c of each set of samples decreased by 0.03 to 3.75 K, and the upper critical magnetic field (H_{c2}) increased by 284 to 14958 Oe. In addition to studying the system, this paper demonstrates the two-dimensional characteristics through the relationship between the pinning potential U and the external magnetic field H , as well as measuring the system's BKT phase transition.

Lastly, by examining the relationship between conductivity and bias voltage at different temperatures, no zero-bias conductance peak (ZBCP) was observed. The calculated energy gap and the ratio $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ were found to be greater than the theoretical calculations of traditional BCS theory, indicating that the system belongs to unconventional superconducting materials.

Keywords: Niobium, Antimony Telluride, Bilayer film, Proximity effect,
Topological superconductivity, Two-dimensional superconductivity.



目錄



口試委員會審定書	i
致謝	ii
摘要	iii
Abstract	iv
目錄	vi
圖目錄	x
表目錄	xv
第一章 緒論	1
1.1 拓撲超導材料	1
1.2 Majorana 費米子	1
1.3 鈮(Nb)簡介	2
1.4 碲化銻(Sb_2Te_3)簡介	3
1.5 研究動機	3
第二章 理論基礎簡介	5
2.1 超導體之發展歷史	5
2.2 超導體性質	6
2.2.1 零電阻(Zero Resistance)	6
2.2.2 完全反磁性(Perfect Resistance)	7
2.2.3 臨界電流(Critical Current)與臨界磁場(Critical Magnetic Field)	7
2.2.4 一類超導體(Type I Superconductor)與二類超導體(Type II Superconductor)	7



2.3 超導體原理.....	10
2.3.1 二流體模型(Two-fluid Model)	10
2.3.2 倫敦方程(London Equation).....	10
2.3.3 相干長度(Coherence Length)	12
2.3.4 釘扎效應(Pinning Effect)	13
2.3.5 安德森-金磁通蠕動模型(Anderson-Kim Flux Creep Model)....	15
2.3.6 BKT 相變 (Berezinskii–Kosterlitz–Thouless Transition).....	15
2.3.7 比恩模型(Bea Model).....	16
2.3.8 鄰近效應(Proximity Effect).....	17
2.3.9 反鄰近效應(Inverse Proximity Effect)	19
2.3.10 磁冷(Field Cooling, FC)與零磁冷(Zero Field Cooling, ZFC)	20
2.3.11 零偏電導峰(Zero-Bias Conductance Peak, ZBCP).....	22
2.3.12 p-wave 超導體	22
第三章 實驗方法	23
3.1 實驗過程.....	23
3.2 樣品製程.....	24
3.2.1 系統搭建	24
3.2.2 濺鍍原理	25
3.2.3 樣品製程流程	26
3.2.4 樣品蝕刻流程	29
3.3 量測系統.....	33
3.3.1 X 光繞射分析儀(X-ray Diffractometer)	33

3.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM).....	35
3.3.3 磁性量測系統(Magnetic Property Measurement System, MPMS)	36
3.3.4 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM).....	39
第四章 實驗結果與討論.....	40
4.1 Nb 單層薄膜成長條件最佳化.....	40
4.1.1 調整基板溫度.....	40
4.1.2 調整薄膜厚度.....	46
4.1.3 增加退火(Annealing)過程.....	51
4.1.4 晶體結構與超導臨界溫度的關係.....	55
4.2 Nb/Sb ₂ Te ₃ 雙層薄膜.....	56
4.2.1 SEM 量測.....	56
4.2.2 XRD 量測.....	57
4.2.3 <i>R-T</i> 量測.....	58
4.2.4 磁性量測.....	61
4.2.5 外加磁場垂直於樣品之電性量測.....	64
4.2.6 外加磁場平行於樣品之電性量測.....	69
4.2.7 釘扎位能(Activation Energy)與磁場之關係.....	73
4.2.8 BKT 相變量測.....	82
4.2.9 拓撲特性量測.....	91
第五章 結論.....	92
Conclusion.....	94

參考文獻.....	97
-----------	----



圖目錄



圖 1.1 金屬單質鈮原子結構圖。	2
圖 1.2 碲化銻原子結構圖。	3
圖 2.1 不同工作氣壓下 YBCO 薄膜電阻對溫度關係圖。	6
圖 2.2 塊材超導體磁化強度與外加磁場關係圖。	8
圖 2.3 (a)薄膜厚度等於倫敦穿透深度時，磁場的分佈。(b)塊材處於渦旋態時，磁場的分佈。	9
圖 2.4 鉛和鉛銻合金磁化強度與外加磁場關係圖。	9
圖 2.5 當 $\xi < \lambda_L$ 時超導體內部恆定外加磁場指數衰減情況。	12
圖 2.6 (a)理想二類超導體渦旋晶格中規則排列的磁通線。(b)材料中存在缺陷，磁通線將被捕獲，形成磁通束。(c)存在缺陷時自由能的空間的分佈，超導體中的缺陷產生局部最小自由能，導致磁通線被束縛。(d)(e)釘扎中心的位能阱是磁通束在運動過程中必須克服的能量壁障。	14
圖 2.7 超導體內部磁感應強度分佈示意圖。	17
圖 2.8 超導材料 Nb 和拓撲絕緣材料 SmB ₆ 雙層膜結構超導臨界溫度與薄膜厚度關係圖。	18
圖 2.9 Ga/Ag 雙層膜的 T_c 隨 Ag 厚度變化圖。	19
圖 2.10 Ga/Ag 雙層膜和 Ga 薄膜 T_c 與其薄膜電阻對應圖。	20
圖 2.11 左、中、右分別為超導體、帶空洞的超導體以及理想導體在磁冷和零磁冷過程下磁場變化示意圖。	21
圖 3.1 實驗流程圖。	23

圖 3.2 直流/交流濺鍍系統外觀圖。	24
圖 3.3 濺鍍系統腔體內部示意圖。	25
圖 3.4 磁濺鍍原理示意圖。	26
圖 3.5 Nb/Sb ₂ Te ₃ 雙層膜樣品外觀圖。	28
圖 3.6 高速旋轉平臺外觀圖。	30
圖 3.7 Thermo 管爐外觀圖。	30
圖 3.8 PCB 板曝光機 KINSTEN 外觀圖。	31
圖 3.9 蝕刻後保留一半 Au 薄膜的 Si 基板外觀圖。	31
圖 3.10 在保留一半 Au 薄膜的 Si 基板上濺鍍 Nb 外觀圖。	32
圖 3.11 利用氫氟酸洗去 Nb 薄膜後暴露出的 Au 薄膜外觀圖。	32
圖 3.12 布拉格繞射示意圖。	34
圖 3.13 Bruker X 光繞射分析儀外觀圖。	34
圖 3.14 JEOL JSM-7600F 場發射掃描式電子顯微鏡外觀圖。	36
圖 3.15 MPMS2 的外觀圖。	37
圖 3.16 MPMS3 的外觀圖。	38
圖 3.17 AFM 實驗儀器外觀圖。	39
圖 4.1 不同 Si(100)基板溫度下製程 Nb 薄膜樣品的 XRD 圖。	41
圖 4.2 Nb 單層膜與 Si(100)基板接觸面結構排列圖。	41
圖 4.3 不同 Si(100)基板溫度下製程 Nb 薄膜樣品的晶格常數圖。	42
圖 4.4 不同 Si(100)基板溫度下製程 Nb 薄膜樣品的晶粒尺寸大小圖。	43
圖 4.5 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品在零磁冷條件下磁化率 χ 與	

溫度 T 的關係圖。	44
圖 4.6 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品的超導臨界溫度 T_c 與基板溫度 T_s 關係圖。	45
圖 4.7 在 Si(100)基板上製程不同厚度 Nb 薄膜樣品的 XRD 圖。	46
圖 4.8 在 Si(100)基板上製程不同厚度 Nb 薄膜樣品的晶格常數圖。	47
圖 4.9 在 Si(100)基板上製程不同厚度 Nb 薄膜樣品的晶粒尺寸大小圖。	48
圖 4.10 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品在零磁冷條件下磁化率 χ 與溫度 T 的關係圖。	49
圖 4.11 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品的超導臨界溫度 T_c 與 Nb 薄膜厚度關係圖。	50
圖 4.12 加入退火過程的樣品 XRD 圖。	51
圖 4.13 AFM 粗糙程度。(a)、(b)、(c)為退火後不同尺度下樣品表面示意圖，(d)、(e)、(f)為退火前不同尺度下樣品表面示意圖。	54
圖 4.14 在不同條件下製程 Nb 薄膜樣品的晶格常數與 T_c 關係圖。	55
圖 4.15 在不同條件下製程 Nb 薄膜樣品的晶粒大小與 T_c 關係圖。	56
圖 4.16 雙層膜截面 SEM 影像。	57
圖 4.17 NST350 、NST320 、NST170 雙層膜以及 N300 單層膜 XRD 圖。	58
圖 4.18 四組樣品 2~300 K 電阻率與溫度關係。	59
圖 4.19 在低溫 2~10 K 下量測的所有樣品電阻值歸一結果 R/R_{10K} 與溫度 T 的關係圖。	60

圖 4.20 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 磁冷和零磁冷過程的 $M-T$ 量測結果圖。	63
圖 4.21 外加磁場垂直於樣品(a)N300,(b)NST320,(c)NST350, (d)NST170 之 $R-T$ 關係圖。	67
圖 4.22 四組樣品上臨界磁場 $H_{c2,\perp}$ 與溫度 T 關係圖。	68
圖 4.23 外加磁場水平於樣品(a)N300,(b)NST320,(c)NST350, (d)NST170 之 $R-T$ 關係圖。	71
圖 4.24 四組樣品上臨界磁場 $H_{c2,\parallel}$ 與溫度 T 關係圖。	72
圖 4.25 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 在不同大小的垂直磁場下之 Arrhenius 關係圖。	76
圖 4.26 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 在不同大小的平行磁場下之 Arrhenius 關係圖。	78
圖 4.27 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 釘扎能與其對應磁場關係圖。	80
圖 4.28 樣品 NST170 在垂直磁場下 $\ln R_0$ 與 $\ln H$ 之關係圖。	81
圖 4.29 $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ Arrhenius 關係圖。	81
圖 4.30 (a)N300, (b)NST320, (c) NST350, (d)NST170 在零磁場且不同溫度下的 $I-V$ 曲線圖。	85
圖 4.31 (a)N300, (b)NST320, (c) NST350, (d)NST170 在 5 Oe 磁場且不同溫度下的 $I-V$ 曲線圖。	87
圖 4.32 (a)N300, (b)NST320 在 10 Oe 磁場且不同溫度下的 $I-V$ 曲線圖。	88

圖 4.33 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 在不同磁場下 α 值
與溫度 T 的關係圖。..... 90

圖 4.34 樣品 NST350 在不同溫度下電導性與偏壓之關係圖。..... 91



表目錄

表 3.1 Nb 靶材參數明細表。	28
表 4.1 Sb_2Te_3 c 轴长度，应力大小计算结果表。	58



第一章 緒論



1.1 拓撲超導材料

拓撲超導體為一種新興的拓撲材料，近年來由於其在拓撲量子計算中的潛在應用以及可能成為尋找 Majorana 費米子的載體而備受關注。拓撲材料由於其非常規的特性而引起了物理學家的極大關注，例如存在拓撲表面/邊緣態 (topological surface/edge state) 等其他新穎的量子行為。根據理論研究表明，描述拓撲絕緣體表面態的哈密頓量要具有時間反轉對稱特性，可抑制背向散射的發生。根據不同的能帶結構特徵可將拓撲材料劃分為以下幾種：拓撲絕緣體、Weyl 半金屬和 Dirac 半金屬等。而所謂的拓撲超導體就是在拓撲材料中引入超導間隙，使材料具備超導狀態的同時繼承其表面電子結構的拓撲特徵，從而觀察到二維超導等非常規性質。

把拓撲材料和超導材料結合在一起形成人工拓撲超導材料的方法主要有三種，第一種是利用摻雜把拓撲絕緣體本身變為超導體。物理學家向碲化鉍 (Bi_2Se_3) 中摻雜了 Cu^[1-4]、Sr^[5,6]、Nb^[7,8] 等金屬單質，測量到其超導臨界溫度為 3 K 左右。另外一種方法就是製備拓撲絕緣體/超導體的異質結構，利用超導鄰近效應，使拓撲絕緣體具有超導特性。有實驗室在 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{NbSe}_2$ ^[9] 以及 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ ^[10-12] 系統中實現這種人工拓撲超導的合成，並且通過一系列實驗證實在這種異質結構中有明顯的 Majorana 費米子存在的證據。還有的方法是對拓撲絕緣體材料施加壓力，使其發生超導轉變。目前，通過高壓已經可以使拓撲絕緣體碲化鉍 (Bi_2Te_3)^[13,14]，碲化鉍 (Bi_2Se_3)^[15]，碲化銻 (Sb_2Te_3)^[16] 發生超導轉變，超導臨界溫度能提高至 8 K 左右，但拓撲超導特性如何仍需進一步研究。

1.2 Majorana 費米子

Majorana 費米子最早是由 Majorana 於 1937 年提出^[17]。它作為一種特殊的量子粒子，具有非常特殊的性質和潛在的應用價值。Majorana 費米子與常見的費米子和玻色子不同，它的反粒子就是其本身。Majorana 費米子在拓撲量子態中起着重要作用。在一些拓撲超導體材料中，可以形成拓撲保護的 Majorana 邊緣態。這些邊緣態具有非局域性質，其存在性受到拓撲不變量的保護，不容

易被局部扰动破坏。具有非阿貝爾統計特性(Abelian Statistical Properties)的准粒子態是拓撲量子計算的基礎^[18]，而 Majorana 束縛態則是最簡單具有非阿貝爾統計特性的准粒子態^[19]，極為適合用於構建拓撲量子比特(topological quantum qubit)，實現可容錯的拓撲量子計算(topological quantum computing)^[20-23]。寻找和观测 Majorana 费米子是当前研究的热点。通过一些特定的拓扑超导材料和纳米器件结构，科学家们试图实现 Majorana 边缘态的观测和控制。一些实验研究提出了可能的 Majorana 信号，但仍然需要进一步的验证和确认。

1.3 鈮(Nb)簡介

金屬鈮 41 號元素，屬於體心立方體(BCC)結構，如圖 1.1 所示，原子半徑為 144 pm，密度為 8.57 g/cm³，空間群為 $Im\bar{3}m$ ，導熱與導電性良好，熔點為 2477 °C，273 K 時的電阻率為 15.2 nΩ·cm，金屬單質塊材情況下的超導臨界溫度為 9.3 K^[24]。鈮可以形成非常穩定的碳化物、氮化物、硼化物和矽化物，具有很高的原子間鍵能^[25]。

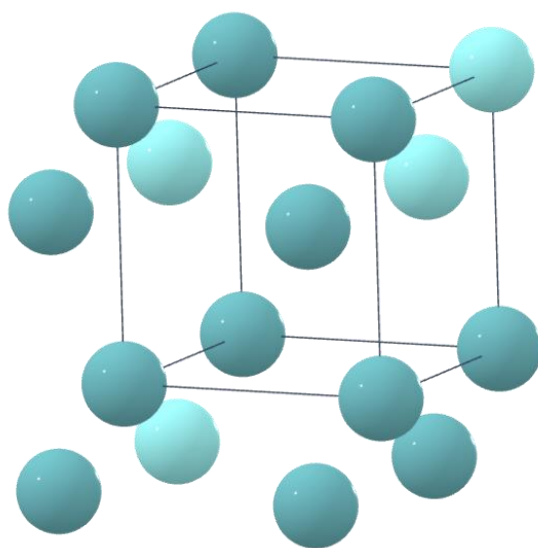


圖 1.1 金屬單質鈮原子結構圖。

1.4 碲化銻(Sb_2Te_3)簡介

碲化銻屬於三方晶系結構，晶胞為菱形六面體，如圖 1.2 所示，密度為 6.12 g/cm^3 ，空間群為 $R\bar{3}m$ 。熔點為 639°C ， 273 K 時的電阻率為 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ，作為一種拓撲絕緣體，它具有時間反轉對稱性(time reversal symmetry) 保護的表面態，可抑制背向散射的發生。當其費米能階(fermi level)位於能隙之間時，其內部具有絕緣體特性的同時，表面為金屬態。碲化銻還具有高導電性且能保持其電子自旋特性。

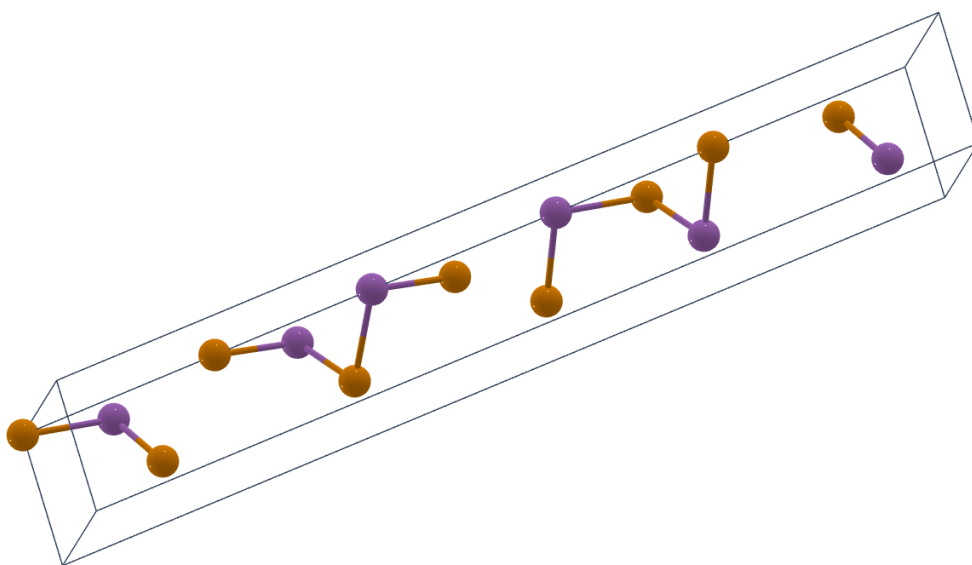


圖 1.2 碲化銻原子結構圖。

1.5 研究動機

Majorana 費米子存在於拓撲超導體中，然而自然界中的拓撲超導體材料極為稀少。隨著拓撲絕緣體研究領域的興起^[26,27]，凝態理論學家提出將拓撲絕緣體與常規的 s 波超導體材料結合起來，通過超導鄰近效應使拓撲表面態發生超導轉變，在這種異質結構中可以形成 Majorana 束縛態^[28]。當 s 波超導體的 Cooper pair 電子通過超導鄰近效應隧穿到拓撲絕緣體表面後，拓撲絕緣體表面態的 Hamiltonian 不僅要包含時間反演對稱性，還要包含電子電洞對稱性。這種構造拓撲絕緣體/超導體異質結構的方法極大地拓展了拓撲超導體材料的選擇範圍。

為了更完整地尋找 Majorana 費米子存在的證明，許多物理學家開始通過向拓撲材料中摻雜超導物質或是透過鄰近效應產生拓撲-超導的異質結構等方式來製造人工拓撲超導體。

所以本論文希望通過結合超導材料鈮與拓撲絕緣體碲化銻來實現人工拓撲超導體的製程，並進一步瞭解其電磁傳輸特性與二維材料特性。

第二章 理論基礎簡介



2.1 超導體之發展歷史

1911 年，荷蘭科學家 Heike Kamerlingh Onnes 發現將汞冷卻到 4.2 K (-268.95 °C) 時，汞的電阻會突然消失，他把這種現象稱為超導現象，並把這個溫度定義為汞的超導臨界溫度(superconducting critical temperature, T_c)^[29]。後來他發現許多金屬和合金都具有與上述汞相類似的低溫下失去電阻的特性。

1933 年，德國物理學家菲爾德和邁斯納發現超導體冷卻達到轉變溫度時，不僅電阻完全消失，還會出現抗磁性：磁感線從超導體中排出，不能通過超導體^[30]。

1957 年，John Bardeen, Leon Cooper 和 Robert Schrieffer 三位元美國物理學家提出了超導的微觀理論(BSC theory)^[31]，理論中提到金屬中自旋和動量相反的電子可以形成所謂的“庫伯對”(Cooper pairs)，庫伯對在晶格中可以無損耗的運動，形成超導電流。BSC 理論還預測超導臨界溫度不會超過 30 K，但是在 1986 年，德國物理學家 Johannes Georg Bednorz 和瑞士物理學家 K. Alex Müller 發現了 T_c 為 40 K 的 Ba-La-Cu-O 材料^[32]。

1987 年，臺灣物理學家吳茂昆和朱經武共同發現了 Y-Ba-Cu-O 材料，其 T_c 為 93 K^[33]，此後日本也合成了 Bi-Sr-Ca-Cu-O 材料，將 T_c 升高到了 105 K^[34]。這些高溫超導材料說明瞭 BCS 理論並不能解釋所有的超導體材料。

2006 年，日本物理學家 Hosono Hideo 在材料中加入了磁性元素鐵，鐵和其他元素(如砷、硒)形成鐵基平面，使鐵元素不再具有鐵磁性，從而發現了鐵基超導材料^[35]。

近幾年來，Majorana 費米子引起了人們的廣泛關注，拓撲超導體是 Majorana 費米子的物質載體，隨著新型的拓撲超導材料逐漸被發掘，全世界的科學家對尋找潛在的拓撲超導材料表現出極大的興趣，本論文則會對人工拓撲超導材料進行探討。



2.2 超導體性質

2.2.1 零電阻(Zero Resistance)

如圖 2.1 所示，當材料在低於一定溫度時，電阻突然變成零，這就是超導現象。而這個溫度被定義為超導臨界溫度(critical temperature)。實際測量一個樣品的超導臨界溫度時，它會是一個狹窄的溫度區間，所以人為定義驟降前的溫度為 T_c^{onset} ，電阻為零的溫度為 T_c^{zero} ，而電阻值為 $\frac{R_n}{2}$ 時的溫度為真正的超導臨界溫度 T_c (R_n 為電阻驟降前的電阻值)。^[36]

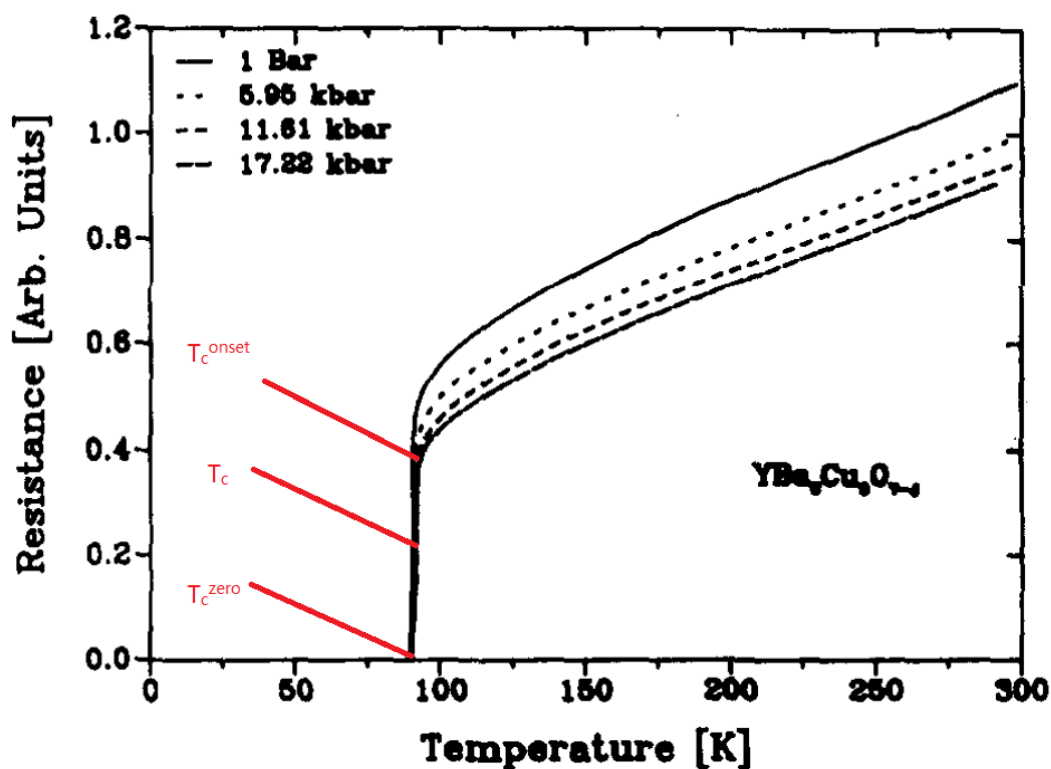


圖 2.1 不同工作氣壓下 YBCO 薄膜電阻對溫度關係圖。 T_c^{onset} 為 89 K, T_c^{zero} 為 83 K, T_c 為 86 K。^[37]

2.2.2 完全反磁性(Perfect Resistance)

超導體在臨界溫度以下時除了有在 2.2.1 提到的零電阻現象之外，還存在完全反磁性的性質。完全反磁性意味著對出於超導態的材料施加一外加磁場時，材料內部會排開磁場，使內部的感應磁場強度(magnetic induction, B)為零。通過磁場強度(magnetic field intensity, H)的定義：

$$H = \frac{1}{\mu_0} B - M \quad (2.1)$$

能夠得到

$$M = -H \quad (2.2)$$

也就意味著在超導體內部磁化強度(magnetization, M)抵消了磁場強度 H 。其中 μ_0 是真空磁導率(vacuum permeability)。通過磁化率(magnetic susceptibility, χ)的定義：

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.3)$$

得到當 $\chi=-1$ 時，材料則是完美超導體的結論。^[36]

2.2.3 臨界電流(Critical Current)與臨界磁場(Critical Magnetic Field)

超導體雖然具有零電阻的特性，但是並不代表它你那個承載無限大的電流。當通過超導體的電流超過一個臨界值時，超導態則會被破壞，變成一般態。而這個臨界值就是臨界電流(I_c)。

同理，當超導體附近的外加磁場超過臨界值時，超導態也會被破壞，定義這個臨界值為臨界磁場(H_c)。

2.2.4 一類超導體(Type I Superconductor)與二類超導體(Type II Superconductor)^[38]

由於 2.2.3 中討論的臨界磁場的存在，隨著外加磁場的增加，材料會從超導轉變為一般態，但是不同材料表現出的轉變過程並不相同。如圖 2.2(a)所示，部分材料只有一個臨界磁場 H_c ，也就是說隨著外加磁場的增加，材料會在一瞬

間從超導態變為一般態。這類材料被定義為一類超導體，它往往存在於純金屬材料中，例如鋁(Aluminum)、鉛(Lead)、汞(Mercury)等。

還有一部分材料被稱為二類超導體，它會有兩個臨界磁場，分別稱為下臨界磁場(the lower critical field, H_{c1})和上臨界磁場(the upper critical field, H_{c2})，如圖 2.2(b)所示。當 $H < H_{c1}$ 時，二類超導體的表現與一類超導體一致，都是正常的超導態；當 $H_{c1} < H < H_{c2}$ 時，二類超導體表現出零電阻，但不完全反磁的特性，而滲透的磁場以渦旋的形式存在，這種狀態被稱為渦旋態(vortex state)，渦旋中心不超導，如圖 2.3(b)所示；當 $H > H_{c2}$ 時，材料徹底失去超導，轉變為一般態。

一類超導體和二類超導體的一個重要區別就是在一般態下導電電子的平均自由路徑(mean free path)。一類超導體的相干長度(coherence length, ξ)會大於倫敦穿透深度(London penetration depth, λ)，即 $\frac{\lambda}{\xi} < 1$ ，而二類超導體則正好相反(倫敦穿透深度和相干長度分別於 2.3.2 和 2.3.3 中介紹)。

若想使一類超導體變為二類超導體可以通過摻雜適量的其他元素製作成合金的方法實現。如圖 2.4 所示，往金屬鉛裡摻雜銦(indium)，超導體類型發生轉變。

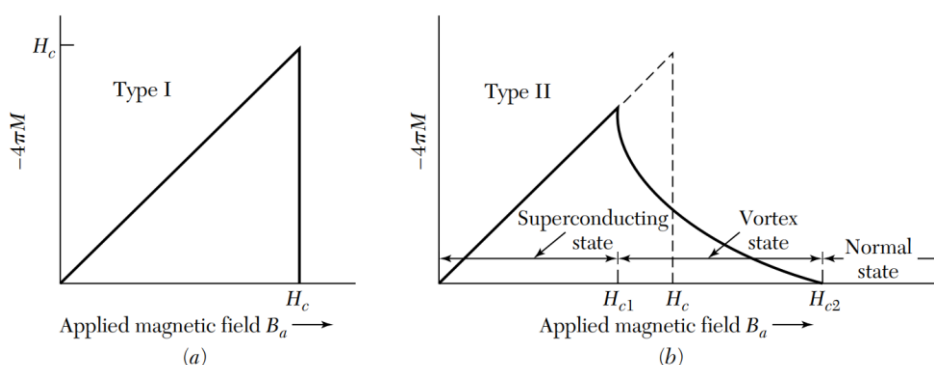


圖 2.2 塊材超導體磁化強度與外加磁場關係圖。(a)一類超導體在 H_c 以下的磁場中表現出完全反磁性的特性，在 H_c 以上的磁場中表現出一般態的特性。(b)二類超導體中磁場會從 H_{c1} 開始穿透材料，但此時材料仍保持零電阻，直到磁場增加到 H_{c2} 。^[38]

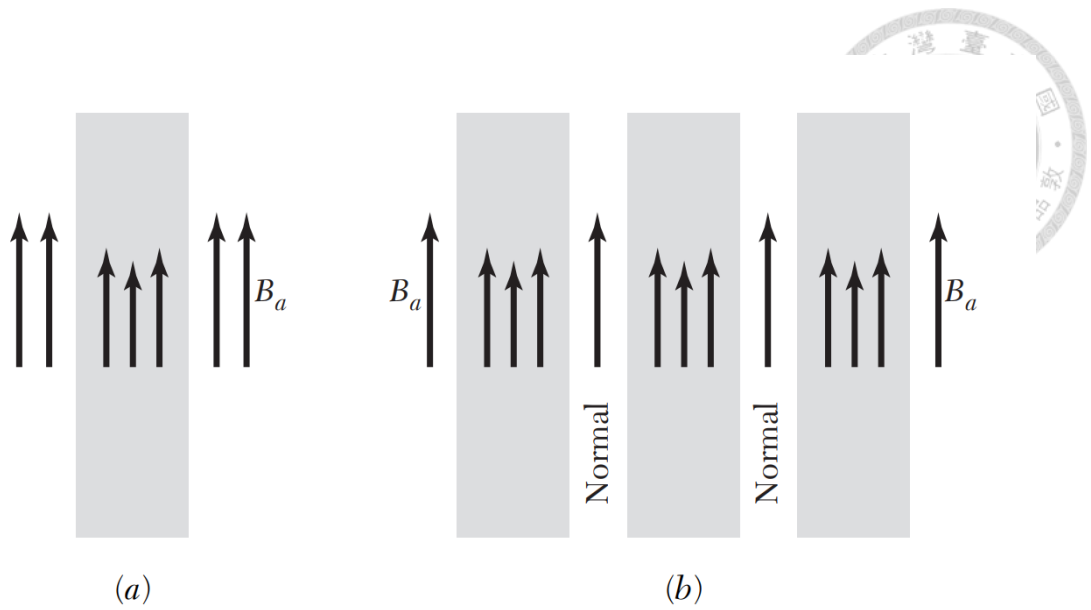


圖 2.3 (a)薄膜厚度等於倫敦穿透深度時，磁場的分佈。灰色區域為超導態，白色區域為一般態。(b)塊材處於渦旋態時，磁場的分佈。超導層被一般層包圍，超導層的厚度會小於倫敦深度。(a)(b)圖都為橫截面圖。 [38]

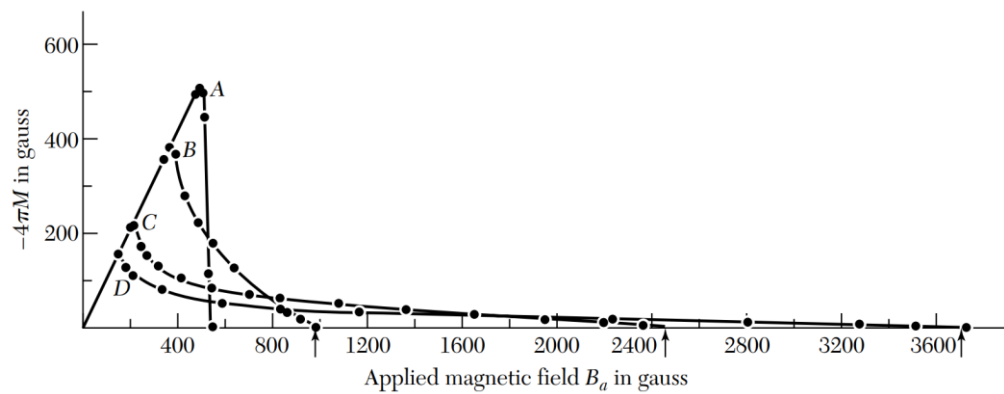


圖 2.4 鉛和鉛錫合金磁化強度與外加磁場關係圖。A、B、C、D 分別為錫品質百分比為 0、2.08、8.23、20.4 的鉛單質/錫合金。 [38]



2.3 超導體原理

2.3.1 二流體模型(Two-fluid Model)

1934 年荷蘭物理學家 C.J.Gorter 和 H.B.G.Casimir 提出二流體模型，解釋了液氦的超流體行為(superfluid behavior)^[39,40]。模型中提到當溫度低於 T_c 時，材料中同時存在超導態電子和一般態電子，即

$$n_n + n_s = n \quad (2.4)$$

其中， n_n 為一般態電子密度， n_s 為超導態電子密度， n 為總電子密度。兩種電子共用空間且互不影響，但會與溫度有關^[41]

$$\frac{n_n}{n} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (2.5)$$

$$\frac{n_s}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (2.6)$$

當 $T > T_c$ 時， $\frac{n_n}{n}$ 會大於 1，但由於一般態電子密度不能超過總電子密度，所以讓 $\frac{n_n}{n}$ 等於 1，即所有電子都為一般態電子。

2.3.2 倫敦方程(London Equation)

1935 年，德國物理學家 Fritz 和 Heinz 提出了倫敦方程去描述超導行為^[42]，此方程也解釋了超導反磁性效應。由於在超導態中，電子的運動是沒有電阻的，故將其以在均勻電場中的真空電子模型去分析，其公式如下

$$\frac{\partial J_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (2.7)$$

其中 J_s 為超導電流密度， n_s 為材料中載子的濃度， m 為電子品質。再結合法拉第定律(Faraday's Law)

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.8)$$

得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times J_s + \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} \right) = 0 \quad (2.9)$$

說明 $\nabla \times J_s + \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B}$ 與時間無關，並且該部分要等於零才有物理意義，所以得到

$$\nabla \times \mathbf{J}_s + \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} = 0 \quad (2.10)$$

該公式就是第二倫敦方程(the second London Equation)。接著結合安培定律 (Ampere's Law)

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (2.11)$$

利用旋度性質 $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}$ 以及 $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = 0$ 得到

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{B} \equiv \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} \quad (2.12)$$

其中

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.13)$$

定義為倫敦穿透深度(the London penetration depth)。此時磁場可以解為

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = B_0 e^{-\frac{r}{\lambda_L}} \quad (2.14)$$

若磁場方向為 $\hat{z}$ 方向，也可以寫成

$$\mathbf{B}(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \hat{z} \quad (2.15)$$

倫敦穿透深度可以描述磁場在材料中衰減的程度。圖 2.5 為公式(2.14)的具體表現，結合公式(2.6)與公式(2.13)，換算出倫敦穿透深度與溫度的關係式

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

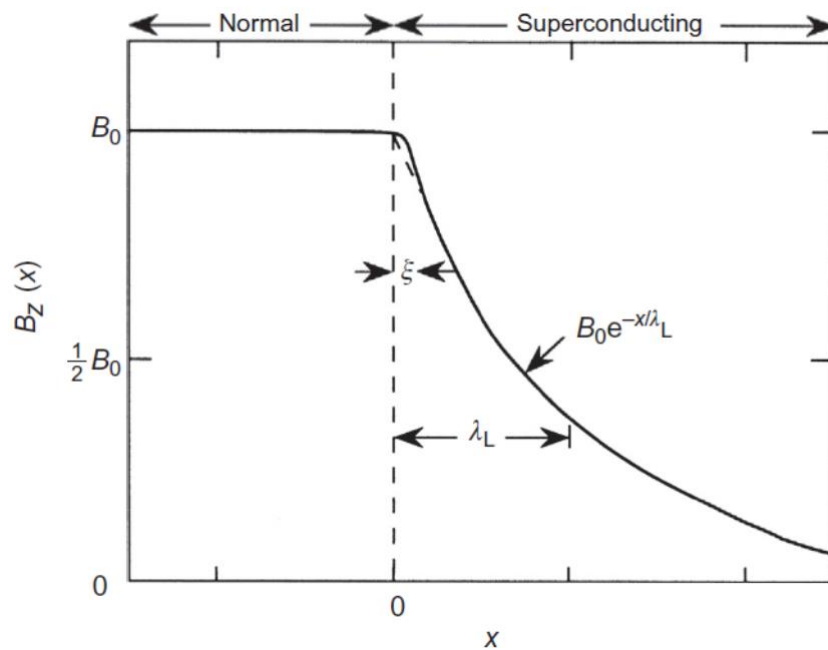


圖 2.5 當 $\xi < \lambda_L$ 時超導體內部恒定外加磁場指數衰減情況。[38]

2.3.3 相干長度(Coherence Length)

定義超導電子濃度在空間分佈不均勻的磁場中不會發生明顯變化的距離為相干長度，可以通過金茲伯格-朗道理論(Ginzburg-Landau theory)得到

$$\left[\frac{1}{2} m^* \left(-i\hbar \nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \alpha + \beta |\psi|^2 \right] \psi = 0 \quad (2.17)$$

其中 $\mathbf{A}$ 是磁位(magnetic vector potential), m^* 是載子的實際質量, α 、 β 是與溫度有關的參數, α 、 β 被近似為

$$\alpha \cong \alpha_0 \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) < 0 \quad (2.18)$$

$$\beta \cong \beta_0 > 0 \quad (2.19)$$

設 $\mathbf{A} = 0$, $\beta |\psi|^2$ 與 α 相比可忽略不計, 公式(2.17)可寫成

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \alpha \psi \quad (2.20)$$

由此可得 $\psi(x)$ 的解由 $e^{\pm ix/\xi}$ 組成, 其中

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha}} \quad (2.21)$$

另一方面, 從 BCS 理論中能得到純淨超導材料的相干長度(intrinsic

coherence length, ξ_0)

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g} \quad (2.22)$$

其中 v_F 是費米面上電子的速度, E_g 是能隙。不純的超導材料或合金材料的相干長度 ξ 會比純淨超導材料的相干長度 ξ_0 小。[38]

將 2.1.4 中討論的二類超導體和相干長度相聯繫, 當外加磁場 H 處於 H_{c1} 和 H_{c2} 之間並且更接近 H_{c2} 時, 超導體的超導特性會接近消失, 此時可以將公式 (2.17) 改寫成線性的方程式

$$(-i\nabla - \frac{2\pi A}{\Phi_0})^2 \psi = \frac{2m^* \alpha}{\hbar^2} \psi = \frac{\psi}{\xi^2} \quad (2.23)$$

其中 Φ_0 是磁通量子(magnetic flux quantum)。定義外加磁場方向為 $\hat{z}$ 方向, 則磁位可以表示為

$$A = A_y \hat{y} = Hx \hat{y} \quad (2.24)$$

代入公式(2.21)中, 結合朗道能級(Landau level)[43,44]分析計算, 得到

$$H = \frac{\Phi_0}{2\pi(2n+1)} \left(\frac{1}{\xi^2} - k^2 \right) \quad (2.25)$$

其中 n 為量子數並要求其必須為非負整數, k_z 為 $\hat{z}$ 方向的波數。若想要使 H 達到最大值, 需調整 n 和 k_z 都為零, 從而得到 H_{c2}

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (2.26)$$

由於公式(2.21)中相干長度 ξ 是一個與溫度有關的物理量, H_{c2} 自然而然也會是與溫度有關的值。

2.3.4 釘扎效應(Pinning Effect)

正如 2.2.4 中討論的, 對二類超導體施加外加磁場在 H_{c1} 與 H_{c2} 之間時, 部分磁場會進入超導體內。此時撤去外加磁場, 會有部分殘留的磁通量留在超導體內部, 該現象被稱為磁滯現象。

讓此現象發生的最低磁場為 H_{c1} , 並且在非理想二類超導體中殘留的磁通量是一個穩定的數值。如圖 2.6(a)所示, 理想二類超導體內部的磁通線分佈非常均勻, 其內部的磁感應強度 $\mathbf{B}$ 與 $\mathbf{r}$ 無關, 所以磁通線之間的勞倫茲力(Lorentz force)會彼此相互抵消。

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

非理想二類超導體內部的磁通線分佈不均勻，所以公式(2.27)中的 $\nabla \times \mathbf{B}$ 不為零， $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ 也不為零。但從結果來看，其內部的磁通線卻也是穩定的，說明其中存在另一個力，使磁通線穩定，該力被定義為釘扎力(pinning force)。

非理想二類超導體之所以存在釘扎力，是因為晶體中的缺陷導致的，於是定義這些缺陷為釘扎中心(pinning center)。顯然，超導體中的釘扎中心越多，釘扎力對磁通線的影響就越大，表現在磁化曲線上的磁滯就越大。

圖 2.6(c)表示存在缺陷時自由能的空間分佈，超導體中的缺陷產生局部最小自由能，導致磁通束被困住。圖 2.6(d)(e)則展示了以缺陷為中心的位能阱是磁通束在運動過程中必須克服的能量壁障，其中 F_0 為磁通束經歷的平均位能， p 為釘扎強度參數， H_{CB} 為塊材的熱力學臨界場(thermodynamic critical field)， d 為相鄰缺陷間平均間隙的尺寸大小。

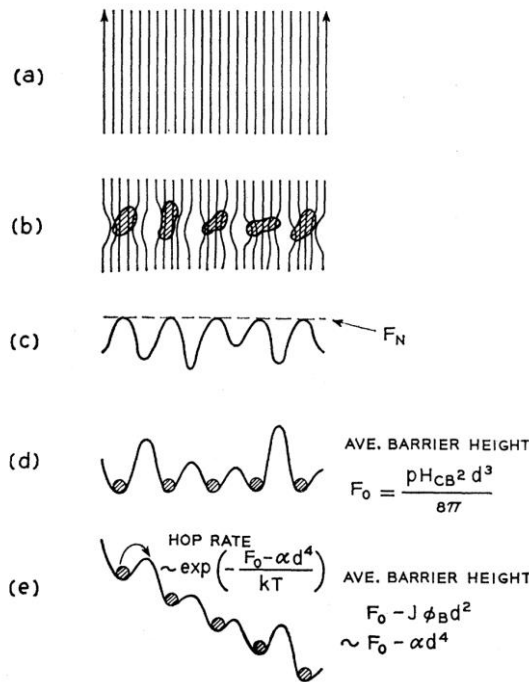


圖 2.6 (a)理想二類超導體渦旋晶格中規則排列的磁通線。(b)材料中存在缺陷，磁通線將被捕獲，形成磁通束。(c)存在缺陷時自由能的空間的分佈，超導體中的缺陷產生局部最小自由能，導致磁通線被束縛。(d)(e)釘扎中心的位能阱是磁通束在運動過程中必須克服的能量壁障。^[45]

2.3.5 安德森-金磁通蠕動模型(Anderson-Kim Flux Creep Model)

通過 2.3.4 的討論得知若在 $T = 0 \text{ K}$ 時，磁通線受到的勞倫茲力小於釘扎力，磁通線會被固定，形成磁通束。而在 $T > 0 \text{ K}$ 時的情況根據 Anderson 和 Kim 在 1962 年提出的安德森-金磁通蠕動模型^[45]所示，磁通束會因熱激發運動而跳到鄰近的釘扎中心，跳出頻率為

$$\omega_{eff} = 2\omega_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

其中 U 為釘扎力的活化能， U_L 為勞倫茲力引起的位能差， ω_0 為磁通束的自然震動頻率， k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)。設磁通束的體積為 V_c ，釘扎中心的半徑為 r_p ，則可定義

$$U_L = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}) r_p V_c \quad (2.29)$$

當電流 $\mathbf{J}$ 與磁感應強度 $\mathbf{B}$ 垂直且足夠小，使得 $\sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right)$ 近似於 $k_B T$ ，則磁通線跳動造成的感應電場可表示成

$$\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B} = \frac{2\omega_0 J B^2 V_c L r_p}{k_B T} e^{-\frac{U}{k_B T}} \propto \mathbf{J} \quad (2.30)$$

而 $\mathbf{E}$ 也可以寫成 $\rho \mathbf{J}$ 的形式，故 ρ 可表示為

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (2.31)$$

因此，在實驗中把 $\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖，其斜率的負值即為釘扎位能。

2.3.6 BKT 相變 (Berezinskii–Kosterlitz–Thouless Transition)

BKT 相變為統計力學中二維 XY 模型中的一種相變。在 0 K 溫度以上，二維 XY 模型中形成熱激發的渦旋與反渦旋，在 BKT 相變的臨界溫度 T_{BKT} 以下，渦旋與反渦旋之間的引力使得它們形成渦旋對(vortex-antivortex pairs)，其總渦旋度為 0。而當溫度上升至 T_{BKT} 以上時，兩個成對的渦旋相互遠離並各自在材料中獨自運動。這個相變的過程就被定義為 BKT 相變^[43]。

對於二維超導薄膜而言，通過電傳輸特性的測量，可以在實驗中觀測到 BKT 相變。通過測量樣品的電阻，可以觀察到在相變溫度附近電阻與溫度的關係

$$R = R_0 e^{-\frac{b}{\sqrt{T-T_{\text{BKT}}}}} \quad (2.32)$$

其中， R_0 為正常態時的電阻， b 為一個常數。

另一種方法是測量樣品電流與電壓的關係。在 T_{BKT} 以上，由於渦旋均勻分佈的關係，電流與電壓將會呈線性的關係($V \propto I^1$)，符合歐姆定律，而溫度到了 T_{BKT} 時，渦旋對逐漸形成， V 與 I^α 之間的關係會逐漸從 $\alpha = 1$ 向 $\alpha = 3$ 改變，當 $\alpha = 3$ 時，就形成了緊密的渦旋對，即 binding 的狀態，因此 $\alpha = 3$ 被定義成 BKT 相變發生的位置。

2.3.7 比恩模型(Bean Model)

比恩模型解釋了磁場向超導體北部滲透的過程。比恩模型假設超導體內部的磁感應強度會隨著深度增加呈線性遞減，斜率為 $\mu_0 J_c$ ，即

$$\nabla \times B = \mu_0 J_c \quad (2.33)$$

其中 μ_0 為真空磁導率， J_c 為臨界電流密度。

當外加磁場 H 從零開始增加時，磁場以倫敦穿透深度 λ_L 開始入侵超導體，超導體未被磁場穿透的部分保持完全反磁性，中心部分磁感應強度為零(圖 2.7(a)紅線部分)。當 $H = H_c$ 時($H_{c1} < H_c < H_{c2}$)，外部磁場正好完全穿透超導體(圖 2.7(a)藍線部分)。繼續在同一方向增加磁場強度並不會改變磁感應強度與深度的線性關係，只會將其整體平移(圖 2.7(a)綠線部分)。若使外加磁場 H 從大到小遞減時，超導體中心會保持 H 最大時的狀態，而邊緣的磁感應強度與深度會是斜率為 $-\mu_0 J_c$ 的線性關係(圖 2.7(b)黃色部分)。但隨著外加磁場的減少甚至反向增加，磁感應強度與正向磁場分佈正好相反(2.7(b)紫、灰線部分)。

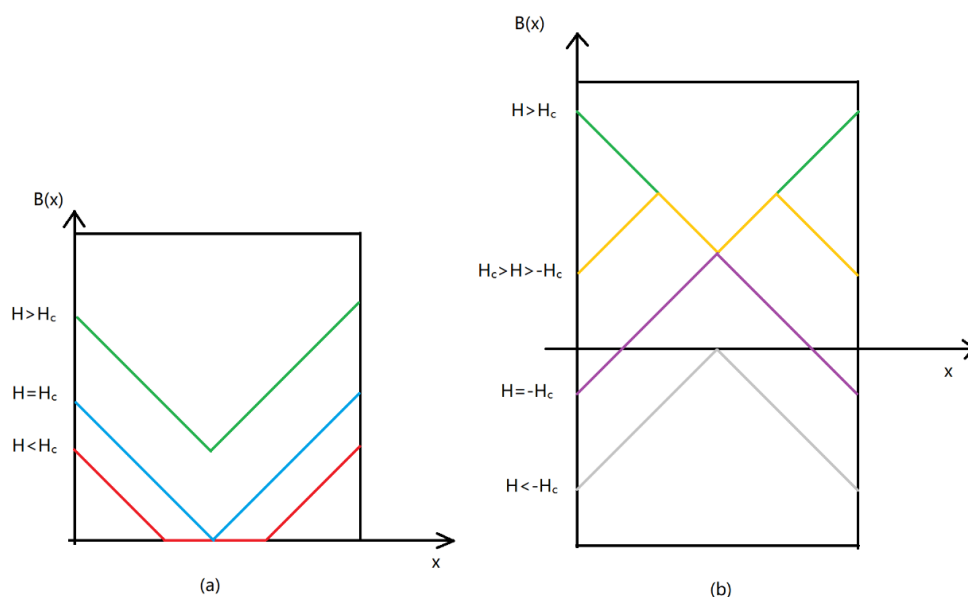
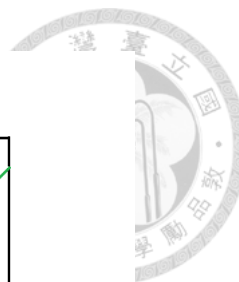


圖 2.7 超導體內部磁感應強度分佈示意圖。(a)外加磁場正向增加時，磁感應強度隨深度變化的斜率固定。(b)正向外加磁場減小直到零，再增加反向外加磁場時，磁感應強度變化斜率與(a)正好相反。(b)中綠線部分完全等於(a)圖中的綠線部分。

2.3.8 鄰近效應(Proximity Effect)

當超導材料和另一種非超導材料(可以是單質金屬，也可以是拓撲絕緣材料)在一個介面相接觸時，在接觸表面處超導材料中的一部分超導電子對會穿透到非超導材料中，同時，非超導材料中的准粒子也會進入超導材料中。這一現象被稱為鄰近效應。當鄰近效應產生時， T_c 會下降，下降的程度受到這兩種材料的厚度影響，同時由於超導電子進入非超導材料中，使得非超導材料也具有了一定的超導特性。圖 2.8^[46]展示了能夠看到超導材料 Nb 與拓撲絕緣材料 SmB₆ 合成的雙層膜結構的 T_c 變化，圖 2.8(a)為單層薄膜 Nb 的 T_c 隨其厚度變化的趨勢，其中 20 nm 和 100 nm 的 Nb 單層膜的 T_c 分別為 7.1 K 和 8.7 K。圖 2.8(b)則是 Nb/SmB₆ 雙層膜的 T_c 變化圖，圖中 SmB₆ 的厚度固定為 50 nm，當 Nb 膜厚為 20 nm 和 100 nm 時， T_c 分別下降到了 5.7 K 和 8.4 K，能夠明顯看出鄰近效應對 T_c 的影響。圖 2.8(c)為 Nb/SmB₆ 雙層膜 T_c 與相對應厚度 Nb 單層膜的 T_c 比，其中該團隊還加入了固定 Nb 薄膜厚度(30 nm)，改變 SmB₆ 薄膜厚度(10 nm、25 nm、50 nm)情況的 T_c 量測，得到 T_c 與 SmB₆ 薄膜厚度成負相關的結論。

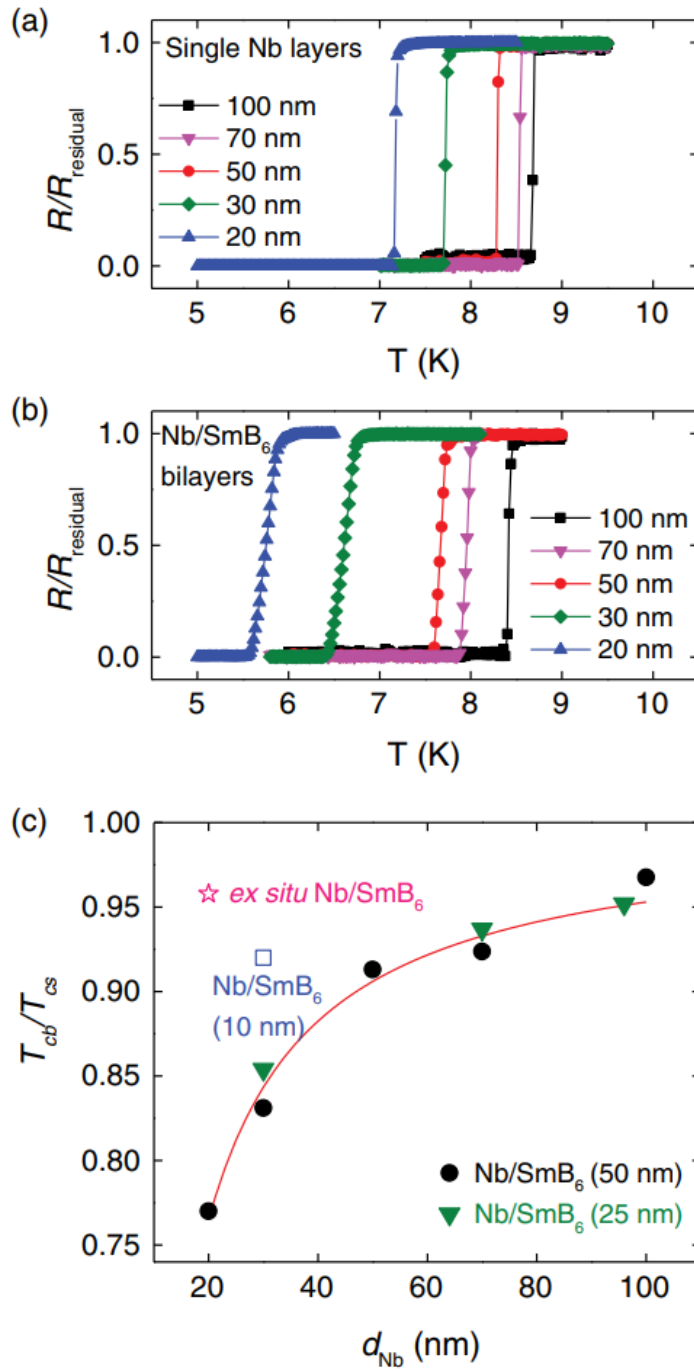


圖 2.8 超導材料 Nb 和拓撲絕緣材料 SmB₆ 雙層膜結構超導臨界溫度與薄膜厚度關係圖。

(a)Nb 單層膜(b)Nb/SmB₆ 雙層膜，SmB₆厚度固定為 50 nm。 R_{residual} 為略高於超導臨界溫度時的電阻值，作為歸一化的數值。(c)Nb/SmB₆ 雙層膜 T_c 與相對應厚度 Nb 單層膜的 T_c 比，綠色三角形標誌 SmB₆ 厚度為 25 nm，藍色正方形表示 SmB₆ 厚度為 10 nm。 [46]

2.3.9 反鄰近效應(Inverse Proximity Effect)

反鄰近效應，顧名思義與鄰近效應相反，當兩種材料接觸時， T_c 反而會升高，從微觀的角度來看就是具有反鄰近效應的材料會提高超導材料中超導電流的流動路徑和電流密度，也就是增加了載子的濃度。但是反鄰近效應也有一定的限制，超導材料的 T_c 不會隨非超導材料厚度增加無止境地增加，而是會呈現一種先增加後減少的趨勢，減少部分的情況與鄰近效應相同。一般能夠實現反鄰近效應的材料都是載子濃度較高的材料，例如金與銀等。與反鄰近效應有關的一個實驗為在超導材料鎵(Ga)薄膜上鍍金屬銀(Ag)^[47]，從圖 2.9 中看出當銀層的厚度在 5.8 Å 及以下時，材料的 T_c 呈現上升的趨勢，但當銀層厚度達到 10 Å 後， T_c 則降到了 2.2 K 左右。而在圖 2.10 中更直觀得看出隨 Ag 的厚度增加， T_c 先上升後下降的趨勢，最高達到 4.3 K。

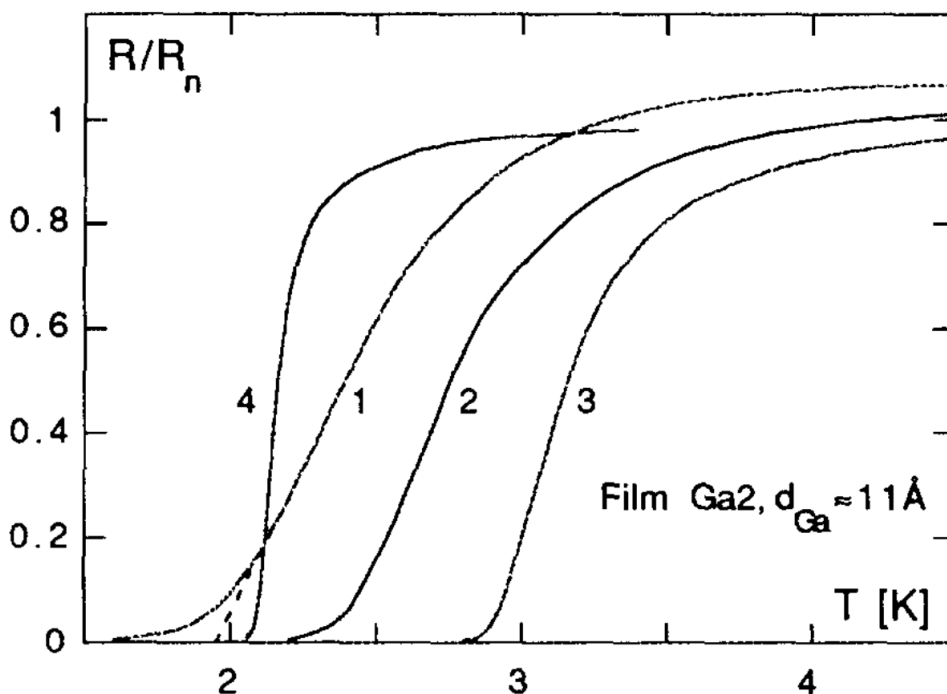


圖 2.9 Ga/Ag 雙層膜的 T_c 隨 Ag 厚度變化圖。樣品編號 1~4 分別對應 Ag 層厚度為 0 Å，2.3 Å，5.8 Å 和 10 Å，Ga 層厚度固定 11 Å。^[47]

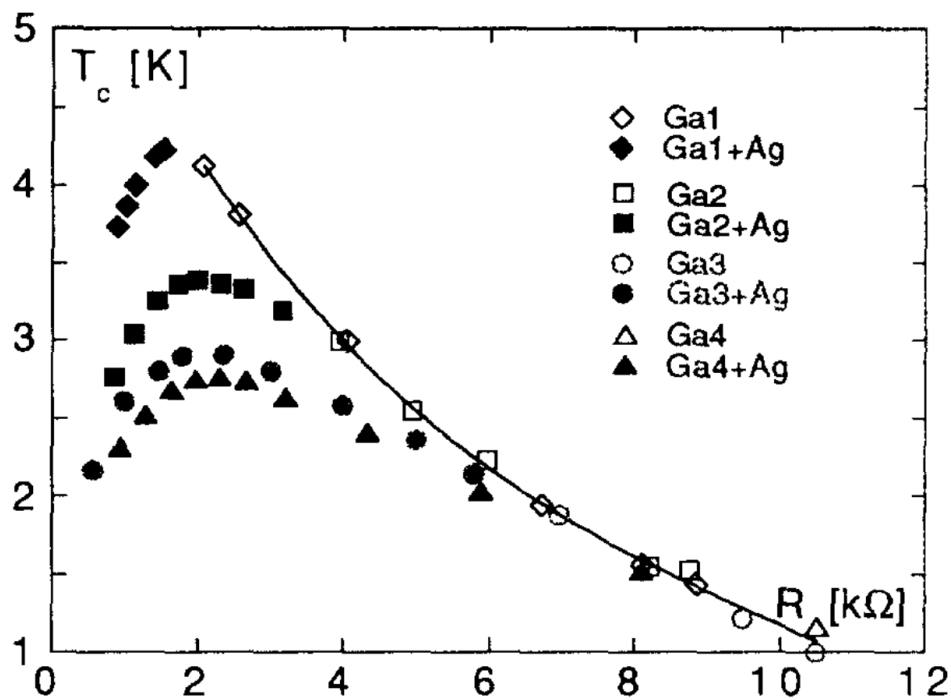


圖 2.10 Ga/Ag 雙層膜和 Ga 薄膜 T_c 與其薄膜電阻對應圖。實心標誌表示 Ga/Ag 雙層膜，空心標誌表示 Ga 薄膜，不同形狀標誌對應不同批次樣品，電阻值越低代表 Ag 層越厚。

[47]

2.3.10 磁冷(Field Cooling, FC)與零磁冷(Zero Field Cooling, ZFC)

在實驗中除了直接測量樣品電阻值隨溫度變化來得到 T_c 的資訊以外，2.2.2 中提到的反磁性效應也是重要手段之一。它包括了兩種冷卻的過程，磁冷和零磁冷。在零磁冷測量過程中，樣品會在無磁場的環境中冷卻至要測量的最低溫度後再開始加磁場升溫測量。而磁冷測量過程中，樣品會在一個外加磁場下冷卻至測量溫度，測量時機可以是降溫也可以是升溫過程(得到的結果無差別)，降溫測量的過程簡稱 FCC，升溫測量的過程簡稱 FCW。

磁冷和零磁冷過程中樣品內部的磁場分佈情況是不同的，零磁冷測量的時候，在零磁場下降溫，由於晶格中的缺陷或第二相的存在等，會使得並不是所有的磁矩均按照統一的方向排列，這樣總的磁矩就會變小。而磁冷測量是在一定的磁場下降溫，磁矩就會按照外加磁場的方向排列(如果是理想超導體則不會有這個現象存在)。

如果是中間存在空洞的超導體(空洞被超導材料密封包圍),磁冷的過程中磁場會被留在空洞中,即使外部的材料已經進入超導狀態,空洞中的磁場還是無法逃離。而零磁冷過程中,在外部材料進入超導態後,外加磁場也無法穿過材料進入空洞,如圖 2.11 所示。

另外,超導體和理想導體之間也是有區別的,在磁冷的過程中,反磁性的現象不會發生在理想導體中。

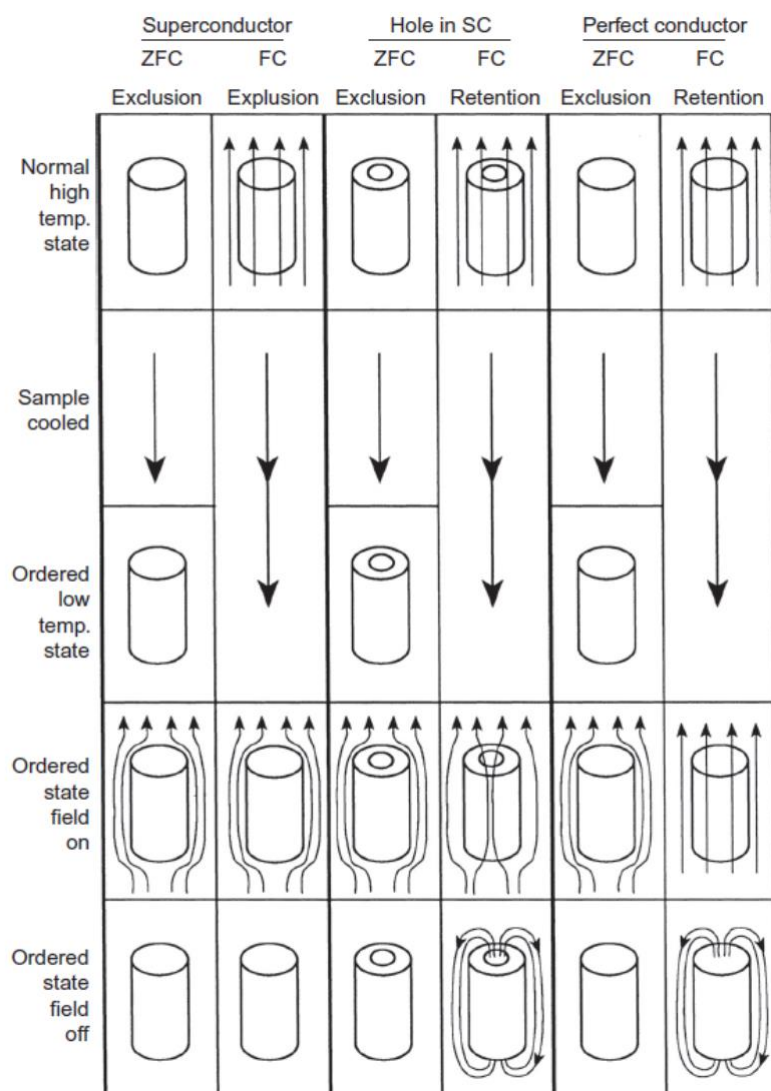


圖 2.11 左、中、右分別為超導體、帶空洞的超導體以及理想導體在磁冷和零磁冷過程下磁場變化示意圖^[36]。

2.3.11 零偏電導峰(Zero-Bias Conductance Peak, ZBCP)

ZBCP 是指在部分拓撲超導體或拓撲絕緣體上觀察到的特殊電導行為。這種行為表現為在零偏置電壓處存在一個顯著增強的電導峰^[48]。

ZBCP 與拓撲超導體中的拓撲性質和量子相干效應相關。它的出現是由於材料中的拓撲能級穿越費米能級，導致在零偏壓附近形成一個特殊的電子態，這個特殊的電子態會在零偏置電壓下提供零能隙態，增強其電導性。

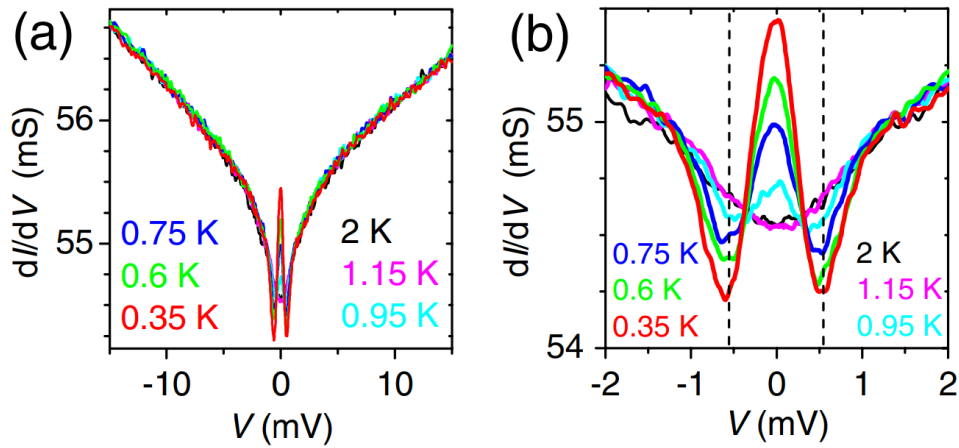


圖 2.12 (a)樣品 $\text{Cu}_{0.3}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 在不同溫度下 dI/dV 與偏壓 V 之間的關係圖。(b)為(a) 0 偏壓附近的放大圖。^[48]

2.3.12 p-wave 超導體

與傳統總自旋為零的 s-wave 超導不同，在 p-wave 超導體中電子的自旋配對會形成一個總自旋為 1 的 p 態，也就是自旋三種態(triplet-pairing)，其中自旋方向相反的電子同時具有相同的動量方向^[49]。這種自旋-動量相關性導致了 p-wave 超導體的一些特殊性質，例如可能存在有限動量的 Cooper pair，這意味著電子配對的中心具有一定的動量偏移。p-wave 超導體的各向異性特征使其在外部磁場的響應中顯示出於各向同性所不同的 Meissner 效應。除此之外，p-wave 超導體於其他超導體或非超導材料之間的界面可能形成特殊的存在能隙保護的 Majorana 零能邊緣態，它們作為自己的反粒子，具有非 Abelian 統計特征。

第三章 實驗方法



3.1 實驗過程

首先，我們利用直流/交流濺鍍技術，在各種不同條件下製程出樣品。其次，對各種不同樣品進行基本的量測，得到它們的基本資訊與品質好壞：利用X光繞射技術(X-ray diffraction, XRD)確定其晶格常數，再進行四點量測得到300 K和100 K溫度下的電阻率，還通過蝕刻技術加原子力顯微鏡(Atomistic Force Microscope)確定薄膜厚度並計算出鍍膜速率。最後，使用磁性測量系統(magnetic properties measurement system, MPMS)測量樣品的電磁傳輸特性，如圖 3.1 所示。

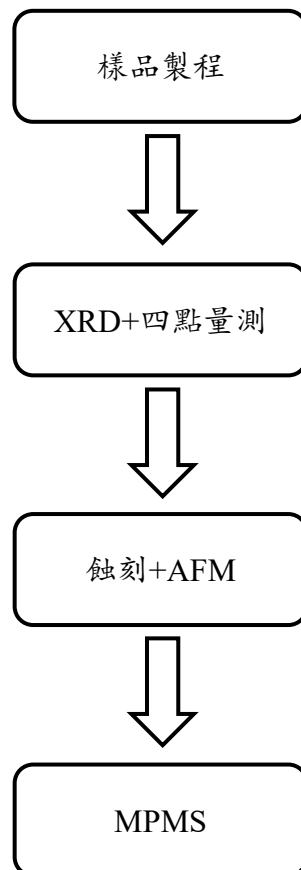


圖 3.1 實驗流程圖。



3.2 樣品製程

3.2.1 系統搭建

圖 3.2 為我們實驗室中的直流/交流濺鍍系統，屬於物理蒸鍍技術(physical vapor deposition, PVD)的一種。具體示意圖如圖 3.3 所示。Turbo 為 LEYBOLD TURBOVAC TMP 360，氣動閥為 CHWLIC 427，直流控制器為 ADVANCED ENERGY MDX 500，交流控制器為 Advanced Energy RFX 600，加熱系統為 EUROTHERM 818S。

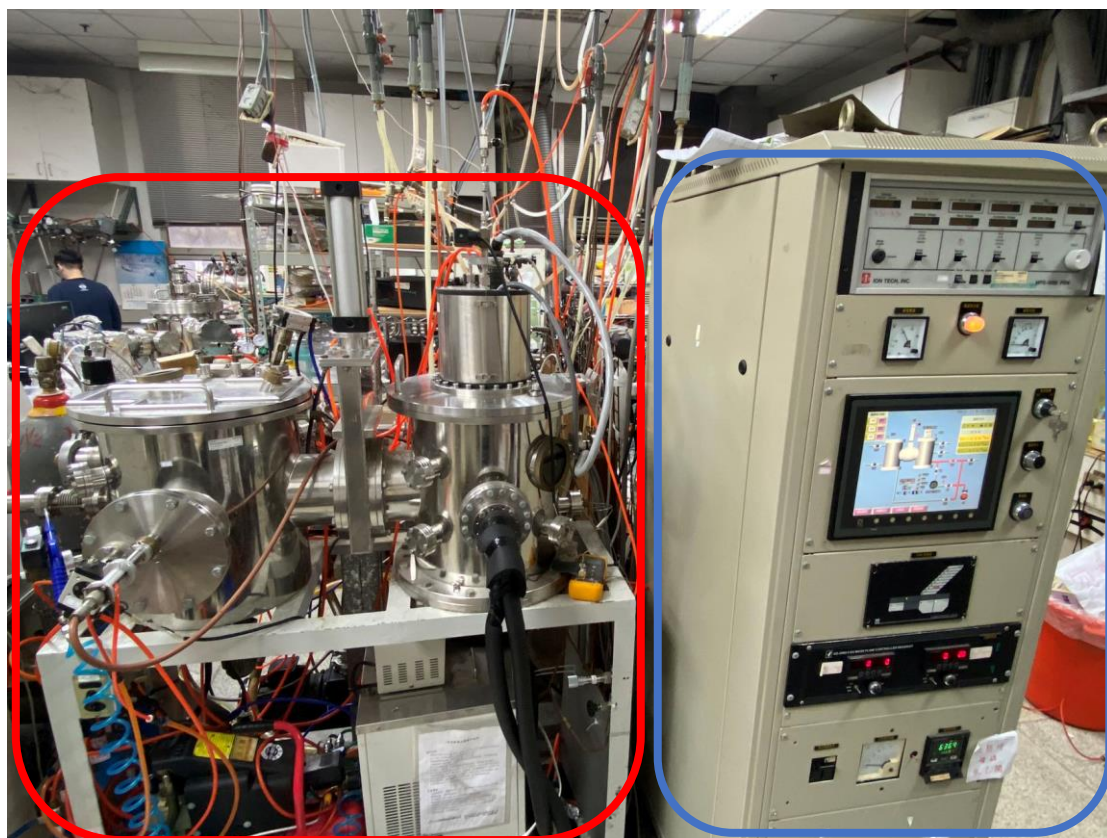


圖 3.2 直流/交流濺鍍系統外觀圖。左側為濺鍍腔體，右側為控制器。

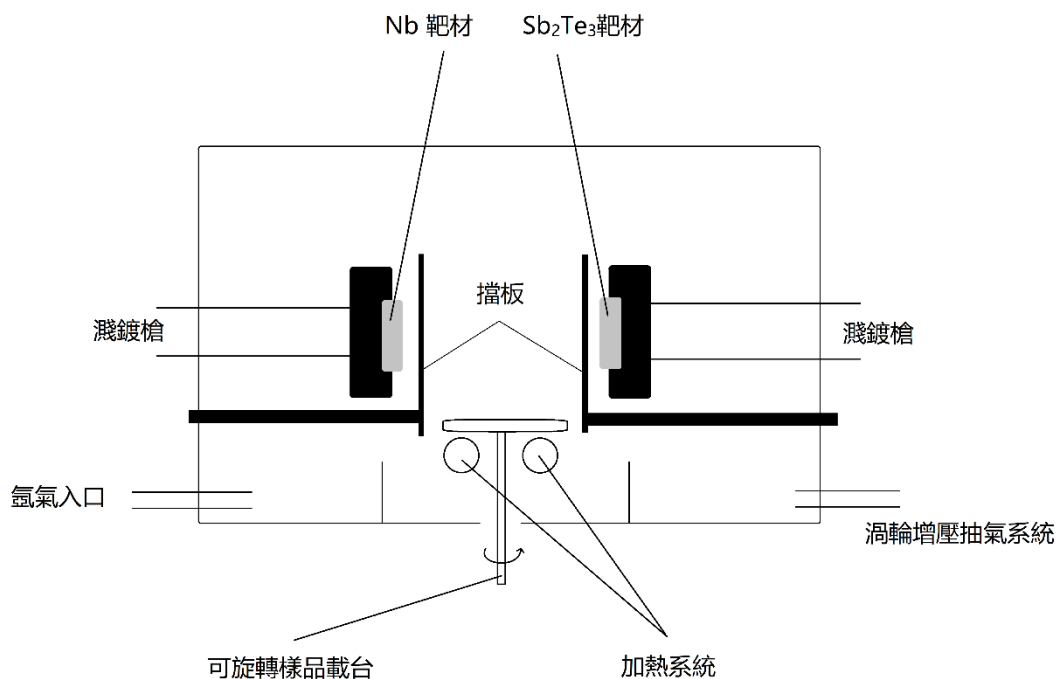


圖 3.3 濺鍍系統腔體內部示意圖。左側為 Nb 濺鍍槍，右側為 Sb_2Te_3 濺鍍槍，下方為加熱系統。

3.2.2 濺鍍原理

本論文使用的濺鍍方法為磁濺鍍(magnetron sputtering)。濺鍍腔體會在高真空的環境下通過惰性氣體(本論文使用的是純度為 99.9999%的氬氣)。在濺鍍過程中，惰性氣體原子被電離，由於濺鍍槍內部的強力磁鐵產生的磁場而高速向靶材移動，靶材與電離氣體離子發生碰撞，並從表面濺射出粒子，這些粒子會在腔體內移動，有部分就會落到放置在載臺上的基板上，持續累積就會形成一層薄膜，這個過程就被稱為磁濺鍍^[50]。圖 3.4 為磁濺鍍原理示意圖。一般而言，金屬靶材會使用直流電源，絕緣體或半導體靶材會使用交流電源，所以本論文中 Nb 靶使用的是直流電源， Sb_2Te_3 靶使用的是交流電源。

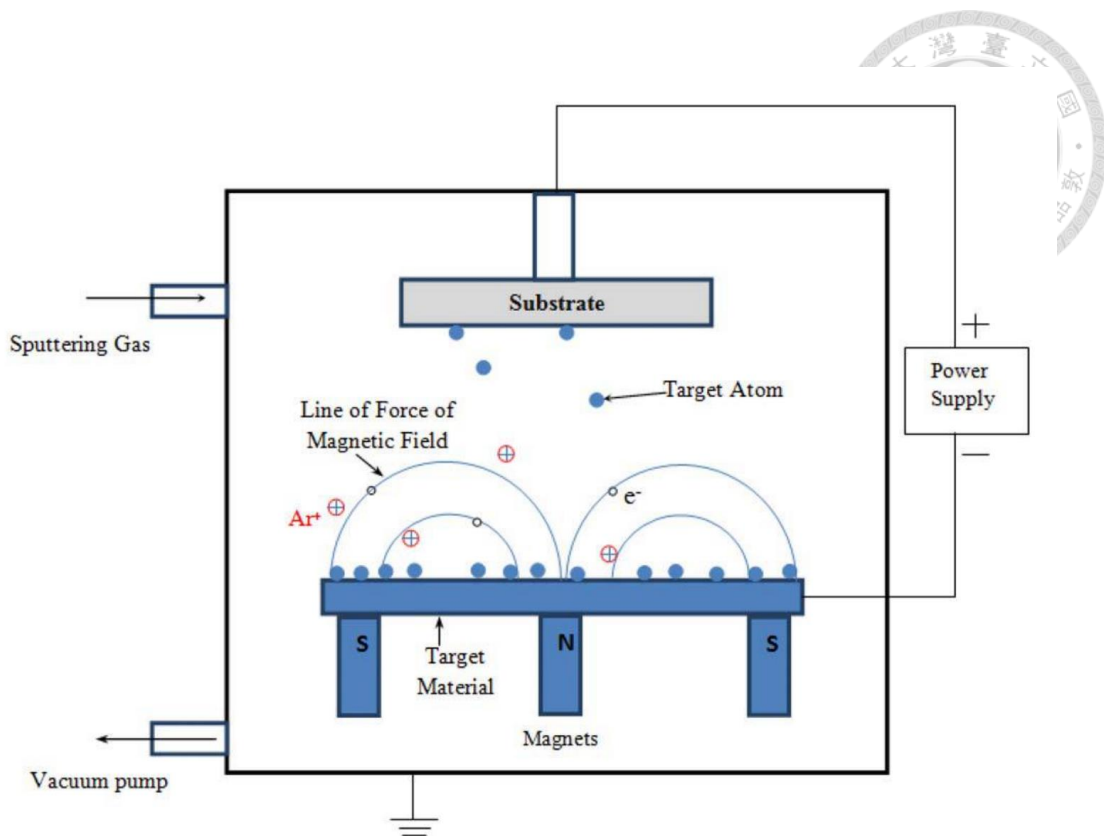
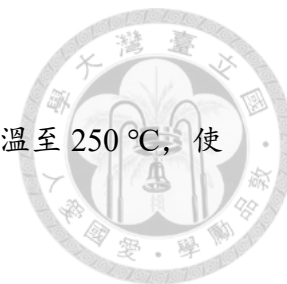


圖 3.4 磁濺鍍原理示意圖^[50]。

3.2.3 樣品製程流程

本論文使用的基板為 Si(100) 基板，Nb 靶材純度為 99.99%，直徑為 50 mm (具體參數如表 3.1)， Sb_2Te_3 靶材為自行燒製。 Sb_2Te_3 靶材燒製過程如下：

- i. 把純度為 99.5% 的 Sb 和純度為 99.8% 的 Te 粉末按照質量百分比 2:3 的比例混合均勻 (Sb 和 Te 的摩爾質量分別為 121.8 以及 127.6)，並研磨成極為細小的粉末。
- ii. 把混合粉末放入石英管內，抽真空後密封。
- iii. 把石英管放入高溫爐中，從室溫以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升溫至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ ，維持 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 12 個小時，再以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降溫至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ ，最後自然冷卻至室溫。
- iv. 從燒製好的材料中撕下一層單晶，粘貼到玻片上，進行 XRD 實驗，確保材料為單晶 Sb_2Te_3 。
- v. 把材料研磨成極為細小的粉末。
- vi. 摻入摩爾比 1:1 的 Te 粉末，混合均勻。



- vii. 壓成 2 寸大小的靶材。
- viii. 把靶材放入高溫爐中，從室溫以 $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升溫至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使用熱壓法維持 12 小時，最後自然冷卻至室溫。

在把 Si 基板放入腔體內之前，先要對其進行處理：

- i. 把基板切割成 $10*10\text{ mm}$ 的尺寸。
- ii. 把基板放入丙酮中並利用超聲波振動 5 分鐘，清洗掉基板表面的黏膠。
- iii. 把基板放入 micro-90 洗滌劑中並利用超聲波振動 10 分鐘，清洗掉附著在基板表面的切割機油。
- iv. 把基板放入去離子水(DI water)中，清洗掉多餘的洗滌劑。
- v. 把基板放入質量百分比為 1% 的氫氟酸(HF)中並利用超聲波振動 30 分鐘，清洗掉基板表面的氧化層。
- vi. 把基板放入去離子水中，清洗掉多餘的氫氟酸溶液。
- vii. 使用氮氣槍吹掉表面殘留的液體並確認氧化層是否完全反應(氧化層顏色為藍紫色)。
- viii. 把基板放入丙酮中並利用超聲波振動 10 分鐘，保證基板表面沒有有機物殘留。
- ix. 把基板放入甲醇中並利用超聲波振動 10 分鐘，保證基板表面沒有丙酮殘留。
- x. 使用氮氣槍吹掉表面殘留的液體。

在開始濺鍍之前，腔內真空度會保持在 5.0×10^{-6} Torr 以下，濺鍍時通入純度為 99.9999% 的氫氣。Nb 層鍍膜環境最佳溫度為 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上下，工作氣壓為 5.0×10^{-3} Torr，直流電源功率為 80 W，鍍膜結束後進行淬火過程，降溫至室溫。Sb₂Te₃ 層鍍膜溫度為 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，工作氣壓為 3.0×10^{-3} Torr，交流電源功率為 40 W，鍍膜結束後維持溫度 20 分鐘，再以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率進行退火。通過後續 AFM 的量測結果計算出 Nb 層的成長速率為 $13.8\text{ nm}/\text{min}$ ，Sb₂Te₃ 層的成長速率為 $12.4\text{ nm}/\text{min}$ 。最終製程的樣品如圖 3.5 所示。

No.	PARAMETER	SPECIFICATION				SAMPLE DATA		
1	Surface Orientation	C-plane				C-plane		
2	Off-set Angle M-axis:	0.2	±	0.1	degrees	0.14	0.30	degrees
3	Off-set Angle A-axis:	0	±	0.10	degrees	-0.04	0.08	degrees
4	Diameter	50.8	±	0.1	mm	50.7	50.86	mm
5	Thickness	430	±	25	µm	406.00	449.00	µm
6	Orientation Flat	A-plane				A-plane		
7	Flat Off-set Angle	0	±	0.25	degrees	-0.21	0.19	degrees
8	Flat Length	16	±	1	mm	15.70	16.60	mm
9	Back Surface Roughness	0.6	~	1.4	µm	0.88	1.12	µm
10	TTV	<=	10		µm	0.00	~	9.73
11	Bow	-10	~	0	µm	-4.16	~	0.00
12	WARP	<=	15		µm	0.00	~	14.96
13	Wafer Edge	Round				Round		
14	Laser Mark	NO				NO		
15	Appearance	The area of edge chips is restricted to peripheral > 2.5 mm / width > 0.5mm, edge cracks are not acceptable.						
Note								

表 3.1 Nb 靶材參數明細表。

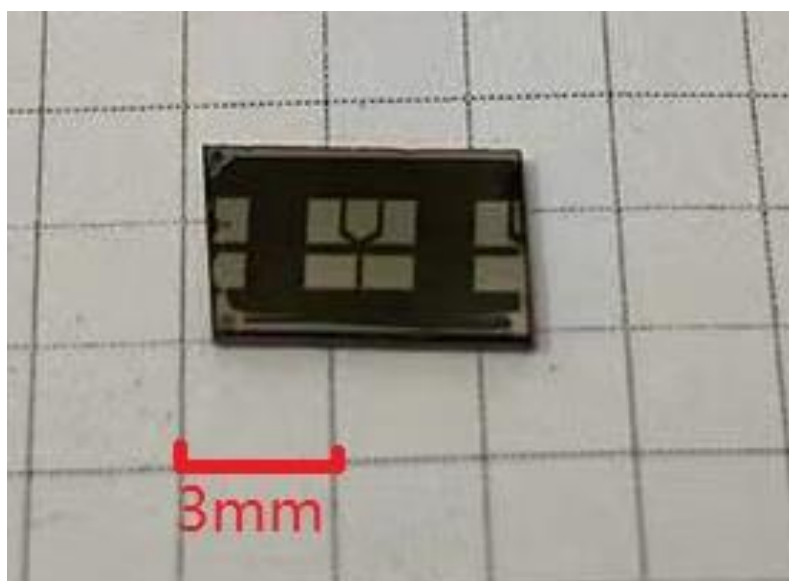


圖 3.5 Nb/Sb₂Te₃ 雙層膜樣品外觀圖。中間銀色保留部分為蝕刻後的雙層膜，黑色部分為 Si(100)基板。樣品實際尺寸為 3 mm × 2 mm。

3.2.4 樣品蝕刻流程

若要使用 AFM 測量薄膜厚度，則在鍍膜前要先濺鍍一層厚度為 50 nm 的 Au 薄膜。鍍 Au 的條件為 5.0×10^{-3} Torr 氬氣環境，200 °C 基板溫度，20 W 直流電源功率。然後對 Au 薄膜進行蝕刻：

- i. 把樣品貼在高速旋轉的平臺(圖 3.6)上，在樣品高速旋轉的同時滴入光阻劑(photoresist)，利用旋轉產生的離心力使光阻劑均勻附著在樣品表面。
- ii. 把樣品從平臺上取下，放入管爐(圖 3.7)中，在 70°C 的環境下，烘烤 10 分鐘，使光阻劑凝固。
- iii. 把樣品放入曝光箱(圖 3.8)中，對需要的部分進行遮蔽，暴露需要蝕刻掉的部分。確定擺放整齊後對曝光箱進行抽氣，使其內部的塑膠層緊貼樣品或遮蔽物。關閉曝光箱的上蓋，對樣品進行 90 秒的曝光。
- iv. 曝光完成後，把樣品放入顯影液(developer)，洗去曝光後的光阻劑。
- v. 把樣品放入去離子水中，洗去殘留的顯影液。
- vi. 配置碘-碘化鉀溶液。往 150 ml 的去離子水中加入 34 g 碘化鉀和 11 g 碘，攪拌至完全溶解。
- vii. 把樣品放入配置好的碘-碘化鉀溶液中約 15 分鐘，再放入去離子水中，洗去殘留的碘-碘化鉀溶液，結果如圖 3.9 所示。
- viii. 在一半為 Au 薄膜的 Si 基板上進行 3.2.3 中 Nb 的濺鍍過程，結果如圖 3.10 所示。
- ix. 重複過程 i~v。
- x. 把樣品放入氫氟酸(HF)中約 30 分鐘，使 Nb 層被腐蝕，再放入去離子水中，洗去殘留的氫氟酸溶液，結果如圖 3.11 所示。
- xi. 把樣品放入碘-碘化鉀中，洗去剩餘一半的 Au 薄膜，再放入去離子水中，洗去殘留的碘-碘化鉀溶液。
- xii. 對樣品進行 AFM 實驗，即可觀察到明顯的分層，從而測量 Nb 薄膜的厚度。

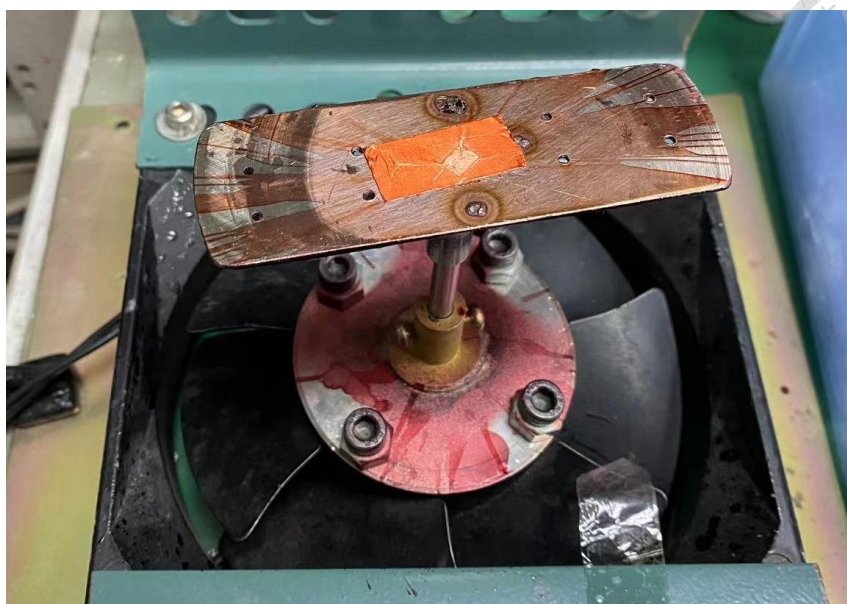


圖 3.6 高速旋轉平臺外觀圖。



圖 3.7 Thermo 管爐外觀圖。型號為 Linderg/Blue。



圖 3.8 PCB 板曝光機 KINSTEN 外觀圖。

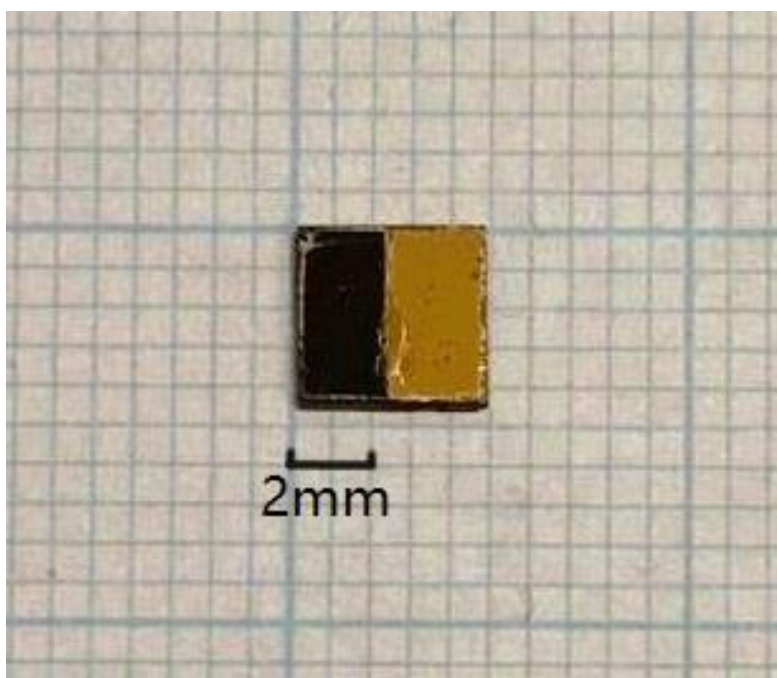


圖 3.9 蝕刻後保留一半 Au 薄膜的 Si 基板外觀圖。右側金色為有 Au 薄膜的部分，左側黑色為裸露的 Si 基板。

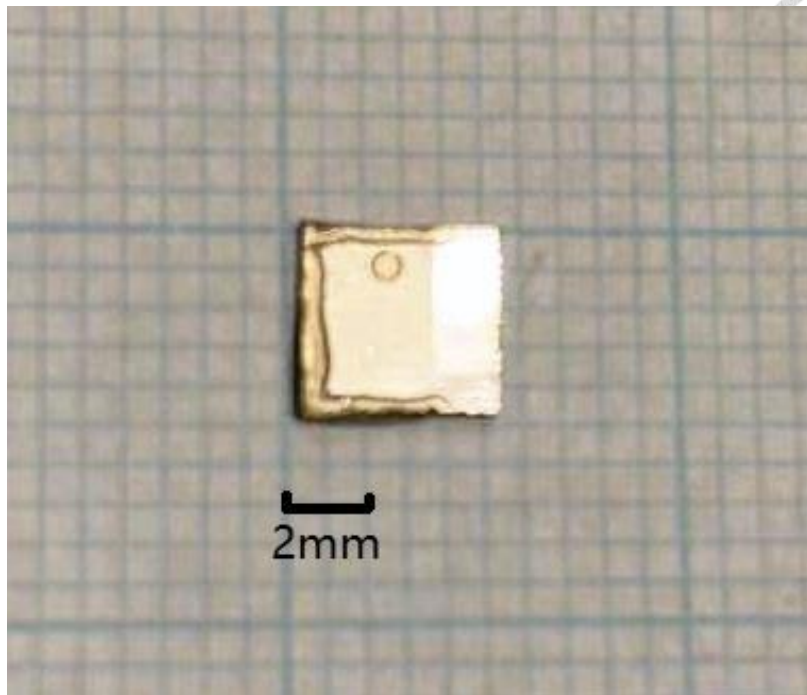


圖 3.10 在保留一半 Au 薄膜的 Si 基板上濺鍍 Nb 外觀圖。左側模糊的部分下層有 Au 薄膜，右側反光性好的為 Nb 直接濺鍍在 Si 基板上。

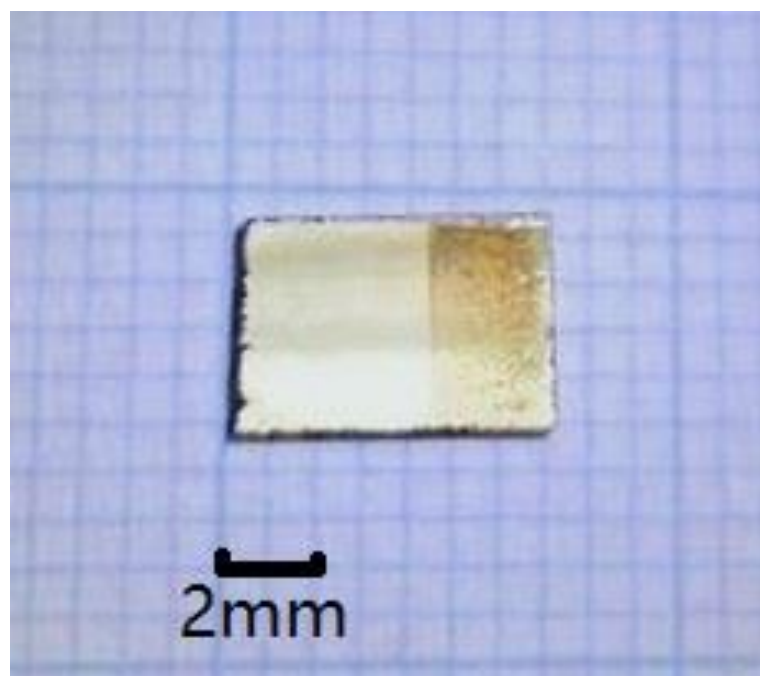


圖 3.11 利用氫氟酸洗去 Nb 薄膜後暴露出的 Au 薄膜外觀圖。左側銀色部分為 Nb 薄膜，右側金色部分為 Au 薄膜。



3.3 量測系統

3.3.1 X 光繞射分析儀(X-ray Diffractometer)

X 光繞射分析儀的原理基於英國物理學家 W.L.Bragg 和 W.H.Bragg 在 1913 年發現 X 光射入晶格平面後形成繞射現象^[51]。如圖 3.14 所示，當平行光打到晶格平面後，由於晶格結構的存在，產生了光程差，發射後會出現繞射情況，所以可以得到：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

其中 d 為晶格平面的間距， θ 為入射角， λ 為 X 光的波長，與 X 光繞射儀使用的靶材有關， n 為一個正整數(一般情況下 $n=1$)。上式也被稱為布拉格定律(Bragg's law)。圖 3.13 為本論文中使用的 X 光繞射分析儀，有 Bruker 公司製造，型號為 D2 - PHASER，靶材類型為銅靶，產生的波長 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 分別為 1.5406 Å 和 1.5444 Å。

結合公式(3.1)可以計算出樣品的晶格常數

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

此外利用謝樂公式(Scherrer equation)^[52]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl}\cos\theta} \quad (3.3)$$

從 XRD 圖中每個峰值的半高寬能夠得出對應樣品的晶粒大小，其中 B_{hkl} 為峰值半高寬(弧度)， θ 為入射角， λ 為 X 光的波長， K 為微晶形狀因數，與樣品的結構有關，本論文中的 Nb 為體心立方體結構， K 值為 0.9。

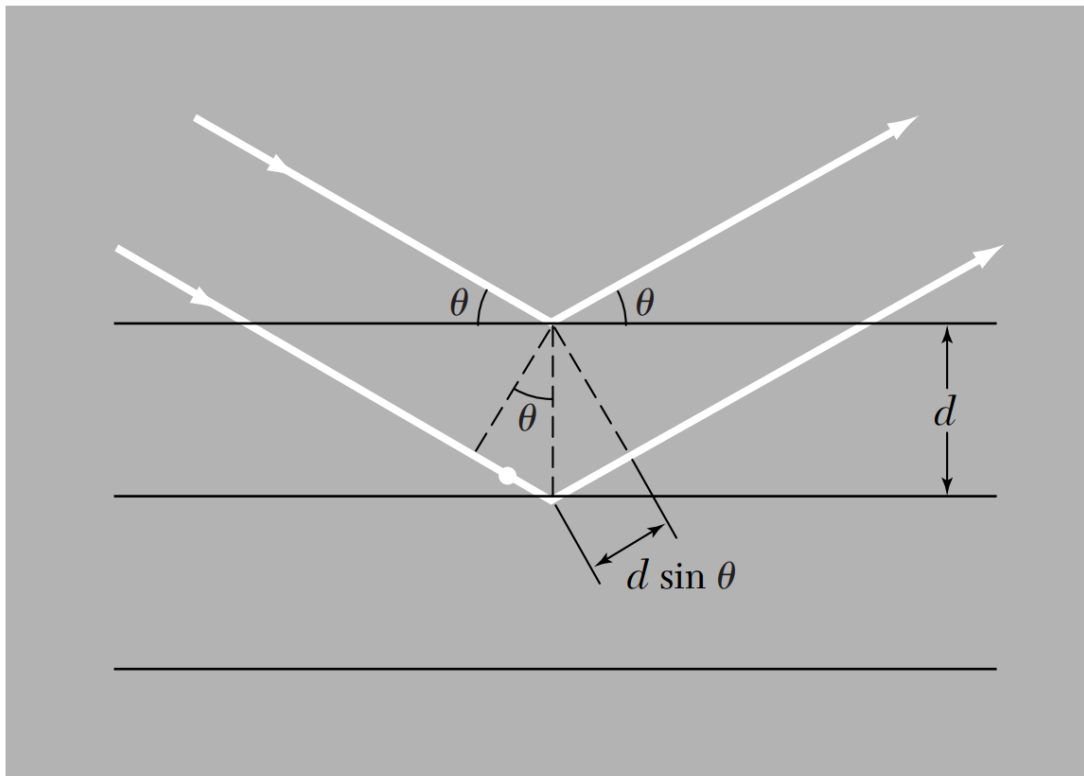


圖 3.12 布拉格繞射示意圖。平行 X 光入射晶格平面並反射後形成繞射現象^[38]。



圖 3.13 Bruker X 光繞射分析儀外觀圖。型號為 D2 - PHASER，使用銅靶作為靶材。

3.3.2 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM)

場發射掃描式電子顯微鏡是通過高電場發射電子，利用電磁線圈對其進行加速與聚焦，使其撞擊樣品表面。當入射電子撞擊樣品表面時會發生兩種情況，一種是撞擊到樣品原子的價電子，此時價電子會被撞出原子，這類電子被稱為二次電子(secondary electron)，而入射電子代替了原本價電子的位置。第二種情況則是入射電子沒有撞擊到價電子，而是撞到原子核後被反射回來，這類電子被稱為背向散射電子(backscattered electron)，SEM 系統會裝有二次電子和背向散射電子的接收器來接受並放大電子的訊號來成像。

對於背向散射電子而言，樣品內所含元素的原子序越大，反射入射電子的幾率越大，也就是產生背向散射電子的幾率越高，接收器接收到的訊號也就越強。所以利用背向散射電子可以看清樣品不同元素的分佈情況。

而對於二次電子而言，因為二次電子都來自於樣品的表面，所以讓表面每隔一段距離產生一顆二次電子，則凸起的表面產生的二次電子較多，接收器接收到的訊號比較強，這樣就能得到樣品表面形貌。

同時 SEM 會配備 EDS(energy-dispersive X-ray spectroscopy)，它能使樣品元素原子中的電子達到激發態，再利用電子回到基態時發出的特徵 x 光(characteristic X-ray)來得到元素的類型。

圖 3.14 為本論文中使用的場發射掃描式電子顯微鏡外觀圖，其型號為 JEOL JSM-7600F，加速電壓為 0.1 ~ 30 kV，倍率為 25 ~ 1000k ×，傾斜角度為 -5 ~ 70 °，工作距離為 1.5 ~ 25 mm，EDS 型號為 OXFORD X-Max。



圖 3.14 JEOL JSM-7600F 場發射掃描式電子顯微鏡外觀圖。

3.3.3 磁性量測系統(Magnetic Property Measurement System, MPMS)

MPMS 利用超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)技術進行磁性量測。它具有極高的靈敏度和精確度，可以測量非常小的磁性信號，包括磁化率、磁性曲線、磁化率溫度依賴性等。它可用於研究各種材料的磁性行為，包括超導體、磁性材料、拓撲材料、奈米材料等。

MPMS2 系統具有以下主要特點和功能：

1. 高靈敏度：能夠測量微弱的磁性信號，達到 10^{-8} emu 的磁化率靈敏度。
2. 寬溫度範圍：覆蓋從 2 K 到 400 K 的溫度範圍。
3. 磁場控制：可在高精度下控制外加磁場的大小和方向，包括直流磁場和交變磁場。
4. 多種測量模式：包括磁化率測量、磁化曲線測量、磁場掃描測量等，可根據實際需求選擇適當的測量模式。
5. 溫度控制：具有精確的溫度控制系統，可進行恆溫測量或溫度掃描測量。
6. 自動化和資料分析：配備強大的自動化功能和資料分析軟體，方便進行測

量、資料處理和結果分析。

雖然 MPMS 系統本身並不是專門用於電性測量的設備，但在一些特定情況下，可以通過一些附加的實驗配置和技術，利用 MPMS 系統進行有限的電性測量。例如，可以通過在 MPMS 系統中添加適當的電極和電測配置，將待測材料與外部電源連接，以測量材料在不同溫度和磁場條件下的電阻或電導率變化。圖 3.15 為本實驗室 MPMS2 的外觀圖，它額外有增加電性量測的設備，圖 3.16 為本實驗室 MPMS3 的外觀圖。



圖 3.15 MPMS2 的外觀圖。



圖 3.16 MPMS3 的外觀圖。

3.3.4 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

原子力顯微鏡(AFM)屬於掃描探針顯微技術(SPM)的一支，此類顯微技術都是利用特製的懸臂梁探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種交互作用，如穿隧電流、原子力、磁力、近場電磁波等等，其材質會是矽或者碳奈米管組成。然後使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面做左右前後掃描，並利用此掃描器的垂直微調能力及迴饋電路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定，此時兩者距離在 10^{-10} m 左右，而只要記錄掃描面上每點的垂直微調距離，便能得到樣品表面的等交互作用圖像，這些數據便可用來推導出樣品表面特性。

AFM 的優點是具有高分辨率、非破壞性、在各種環境下都能工作等，可用於研究不同材料的表面形貌、力學性質、電學性質等。它在奈米科學、材料科學、生物科學等領域有廣泛的應用。圖 3.17 為 AFM 實驗儀器外觀圖。

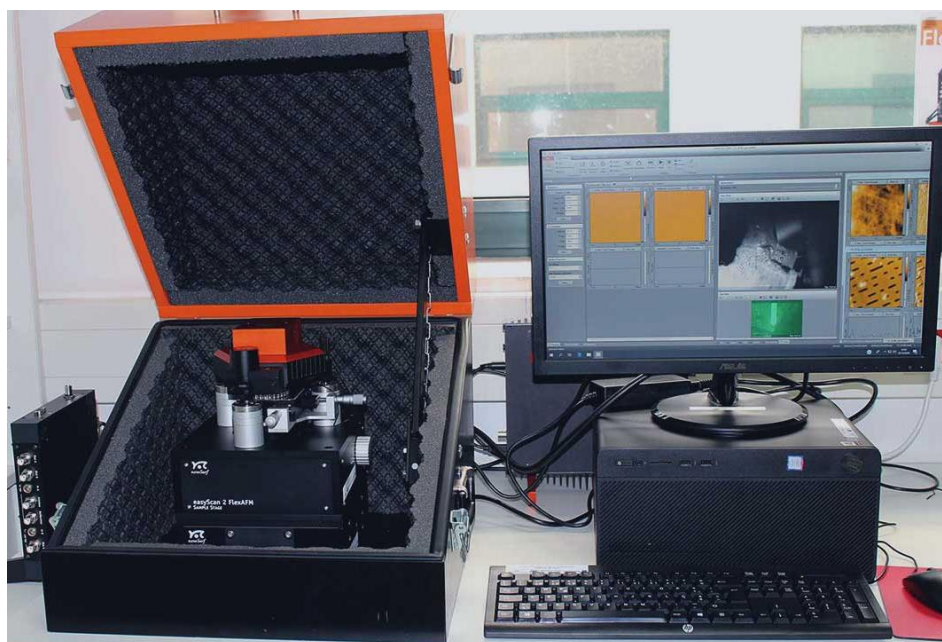


圖 3.17 AFM 實驗儀器外觀圖。型號為 easyScan 2 FlexAFM。

第四章 實驗結果與討論



4.1 Nb 單層薄膜成長條件最佳化

本論文對 Nb 單層膜樣品做基板溫度和薄膜厚度兩個維度的討論，以確保 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 雙層膜能夠有足夠高的品質。

4.1.1 調整基板溫度

首先是不同的基板溫度對樣品的影響。分別在 290 °C、350 °C、410 °C、480 °C、540 °C 以及 600 °C 的環境下製程樣品，選取每個條件下最好的樣品進行 XRD 量測，結果如圖 4.1 所示。每個樣品都有 Nb(110) 峰值，部分樣品有 Nb(220) 峰值，表示 Nb 單層膜的結構為 110 面向上，如圖 4.2 所示，黃色平面代表 Nb(110) 面，綠色部分代表 Si 基板。在 T_s 為 290 °C、350 °C、410 °C、480 °C、540 °C 以及 600 °C 條件下製程的 Nb 薄膜晶格常數分別為 3.330 Å、3.327 Å、3.325 Å、3.318 Å、3.317 Å、3.310 Å。圖 4.1 還展示了薄膜的峰值強度隨基板溫度上升而增強，在 540 °C 和 480 °C 環境下製程的樣品 Nb(110) 峰值強度最強，同時也出現了 Nb(220) 的峰值，但當基板溫度升高到 600 °C 時，Nb(110) 的峰值出現了明顯的減弱，而 Nb(220) 的峰值也消失不見，這也為之後選擇最佳鍍膜環境提供了重要參考。

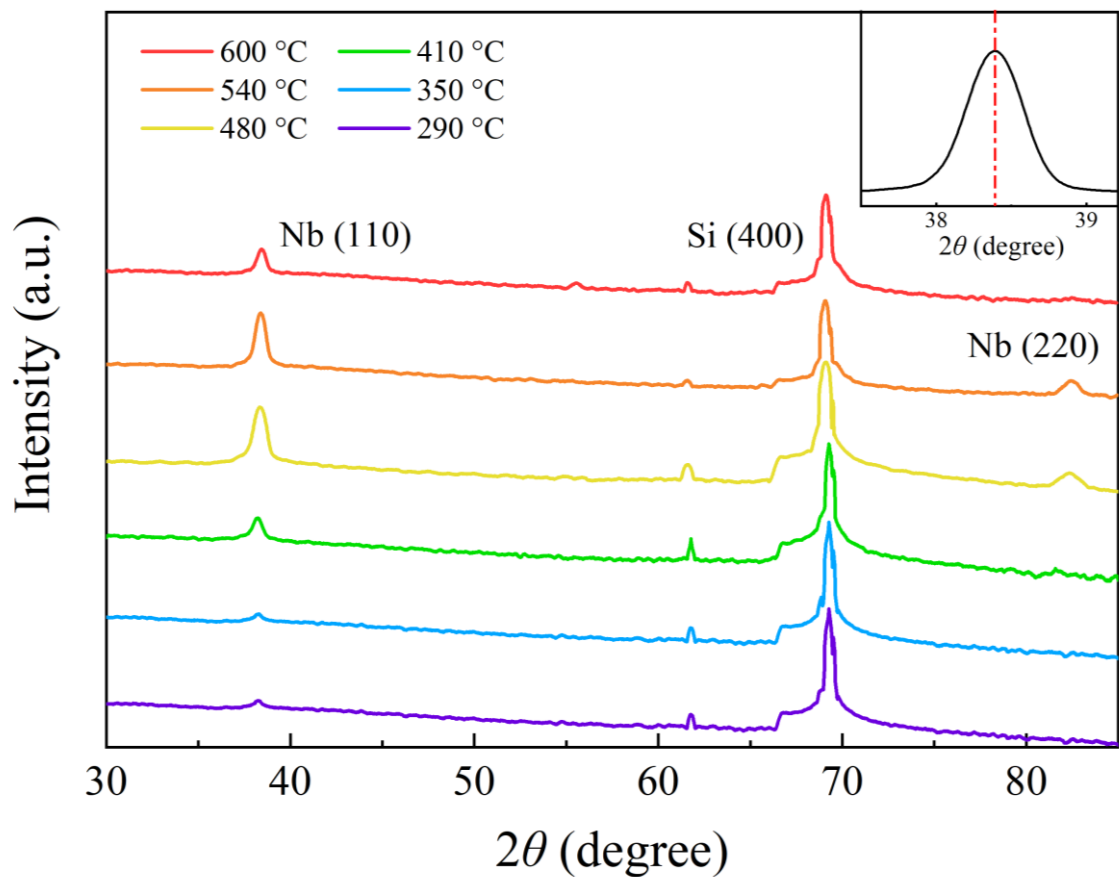


圖 4.1 不同 Si(100)基板溫度下製程 Nb 薄膜樣品的 XRD 圖。圖中縱坐標為取 $\log_{10}$ 的結果，並且扣除了多餘的背景值。不同顏色代表不同 Si(100)基板溫度，Nb 層厚度統一為 800 nm。插圖表示以最高點對應的角度為該峰值的 θ 值。

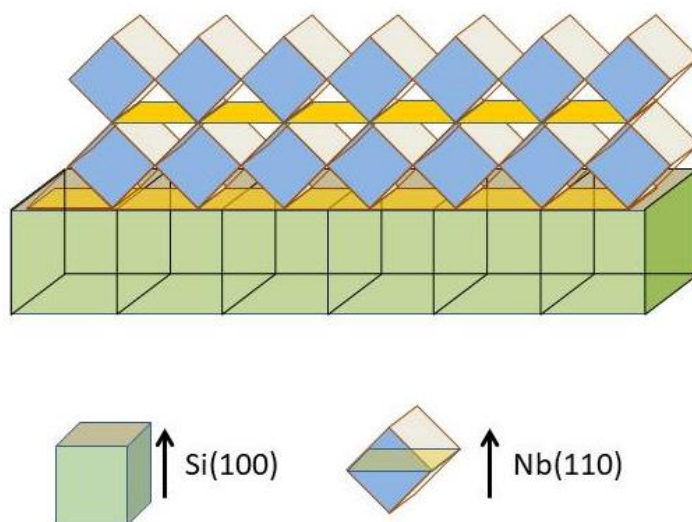


圖 4.2 Nb 單層膜與 Si(100)基板接觸面結構排列圖。綠色正方體為 Si 基板、藍色正方體為 Nb 薄膜。

計算每個樣品的晶格常數與晶粒大小，並通過

$$Strain = \frac{|a - a_{ref}|}{a_{ref}} \times 100\% \quad (4.1)$$

得到不同樣品中薄膜與基板之間的應力大小，其中 a_{ref} 為Nb塊材的晶格常數，數值為 3.32 Å。

圖 4.3 展示了晶格常數與基板溫度之間的關係，從中能夠得出晶格常數隨基板溫度上升而減小的反相關關係(紅色虛線)，基板溫度在 450 °C 前後，薄膜的晶格常數分別大於和小於塊材的晶格常數。右上角的小圖展示了在不同基板溫度下，薄膜與基板之間的應力大小，當基板溫度小於 500 °C 時，應力隨基板溫度增加而減小(綠色虛線)，而當基板溫度超過 500 °C 後應力則隨溫度增加而增大(藍色虛線)，且當基板溫度到達 600 °C 時，應力大小會有一個快速的提升，該溫度下製程的樣品 T_c 也會小於 540 °C 時製程的樣品。

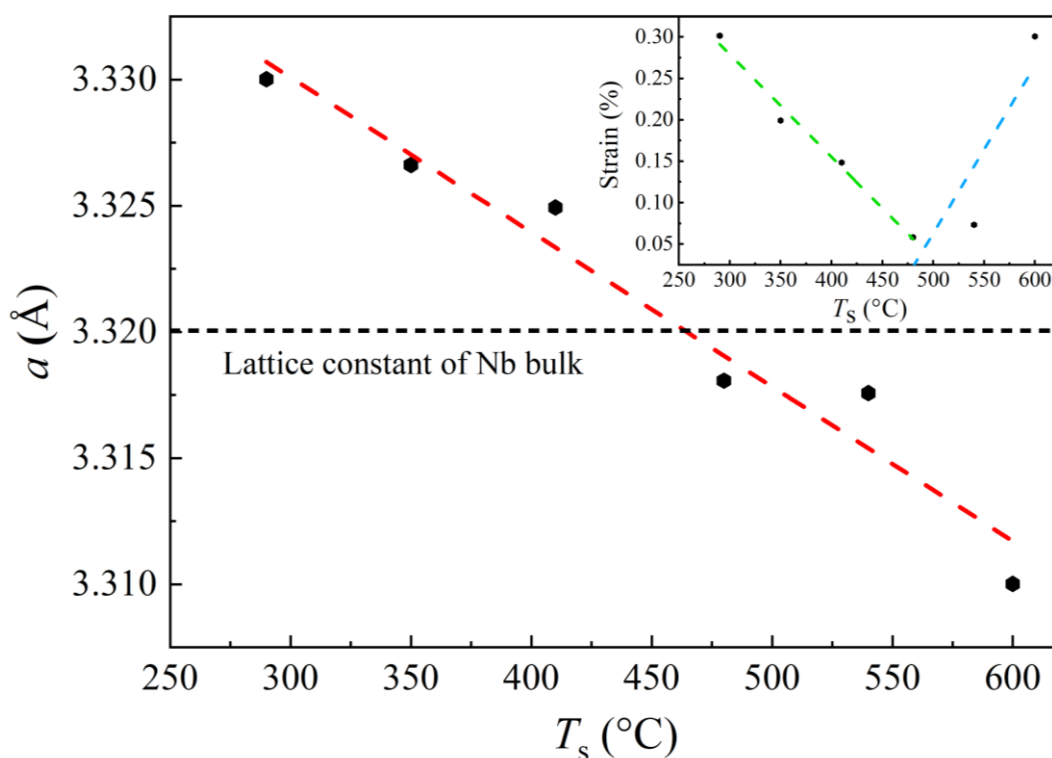


圖 4.3 不同 Si(100)基板溫度下製程 Nb 薄膜樣品的晶格常數圖。紅色虛線為晶格常數與基板溫度變化趨勢的表示，黑色虛線為塊材 Nb 的晶格常數。右上角小圖為 Nb 薄膜與 Si 基板之間的應力大小與基板溫度的關係圖，綠色虛線為對基板溫度小於 500 °C 數據變化趨勢，藍色虛線為對基板溫度大於 500 °C 數據變化趨勢。

通過公式(3.3)可計算出薄膜晶粒大小，圖 4.4 為薄膜晶粒大小與基板溫度之間的關係，當基板溫度小於 540 °C 時，薄膜晶粒大小整體隨基板溫度升高而增大(紅色虛線)，而當基板溫度達到 600 °C 時，其晶粒尺寸會略微小於 540 °C 環境下製程樣品的晶粒尺寸(黃色虛線)，這代表當基板溫度超過 540 °C 時，樣品的品質開始出現下滑。

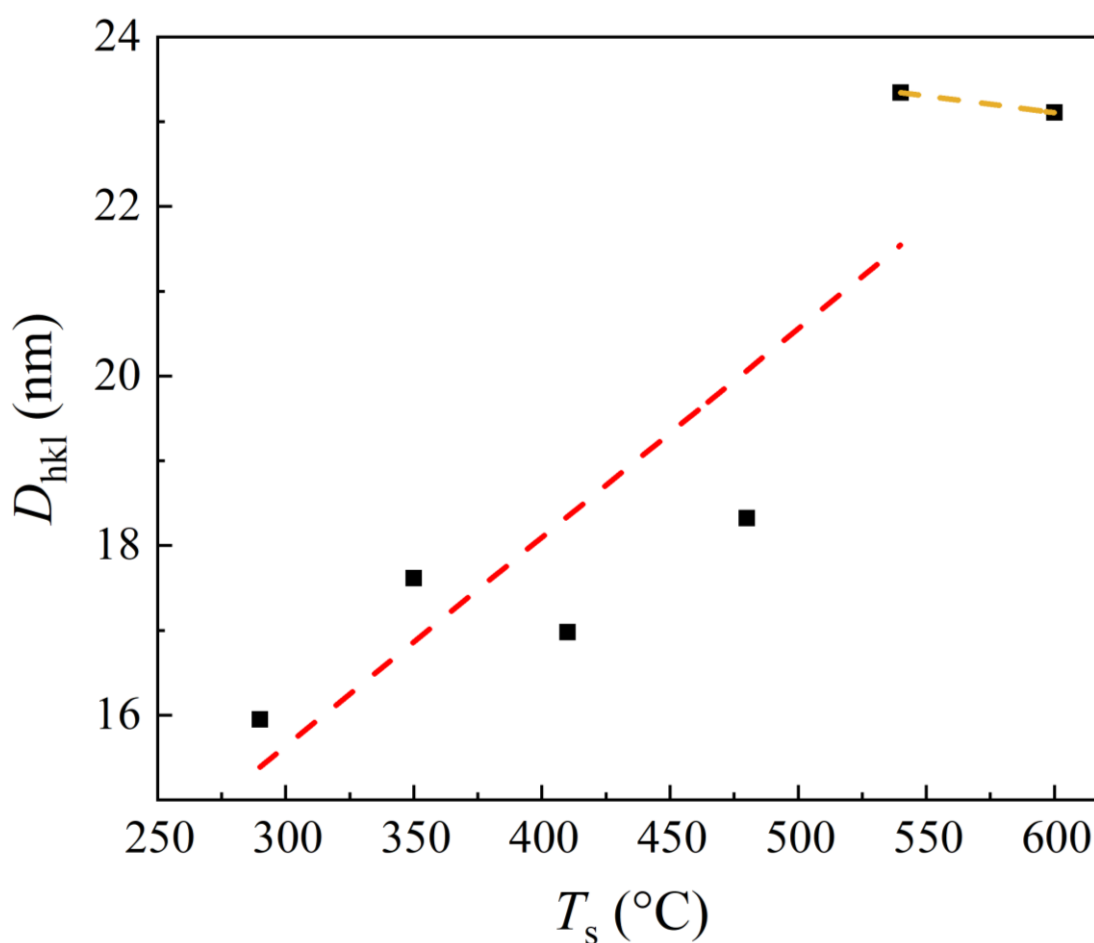


圖 4.4 不同 Si(100)基板溫度下製程 Nb 薄膜樣品的晶粒尺寸大小圖。紅色虛線為對基板溫度小於 540°C 的數據趨勢的表達形式，黃色虛線為對基板溫度大於 540°C 的數據趨勢的表達形式。

除了以上對薄膜的晶格常數和晶粒大小的討論外，本論文還利用零磁冷的方式測量了 6 組樣品的磁化率(Magnetic susceptibility, χ)隨溫度的變化，如圖 4.5 所示。圖中的磁化率為利用去磁因子調整後的 χ ，公式如下

$$\chi = \frac{\chi_{me}}{1 - N\chi_{me}} \quad (4.2)$$

其中 χ_{me} 為測量得到的磁化率， N 為去磁因子，對於薄膜而言 $N=1$ 。

在 2 K 的溫度下，6 組樣品的磁化率都接近-1，定義磁化率在-0.5 處的溫度為超導臨界溫度 T_c ，得到圖 4.6 中超導臨界溫度與基板溫度的關係。在基板溫度小於 550 °C 時， T_c 與 T_s 呈正相關的趨勢，但當基板溫度到達 600 °C 時， T_c 則開始下降，而此時薄膜與基板的應力也開始增加，晶粒尺寸也開始減小。

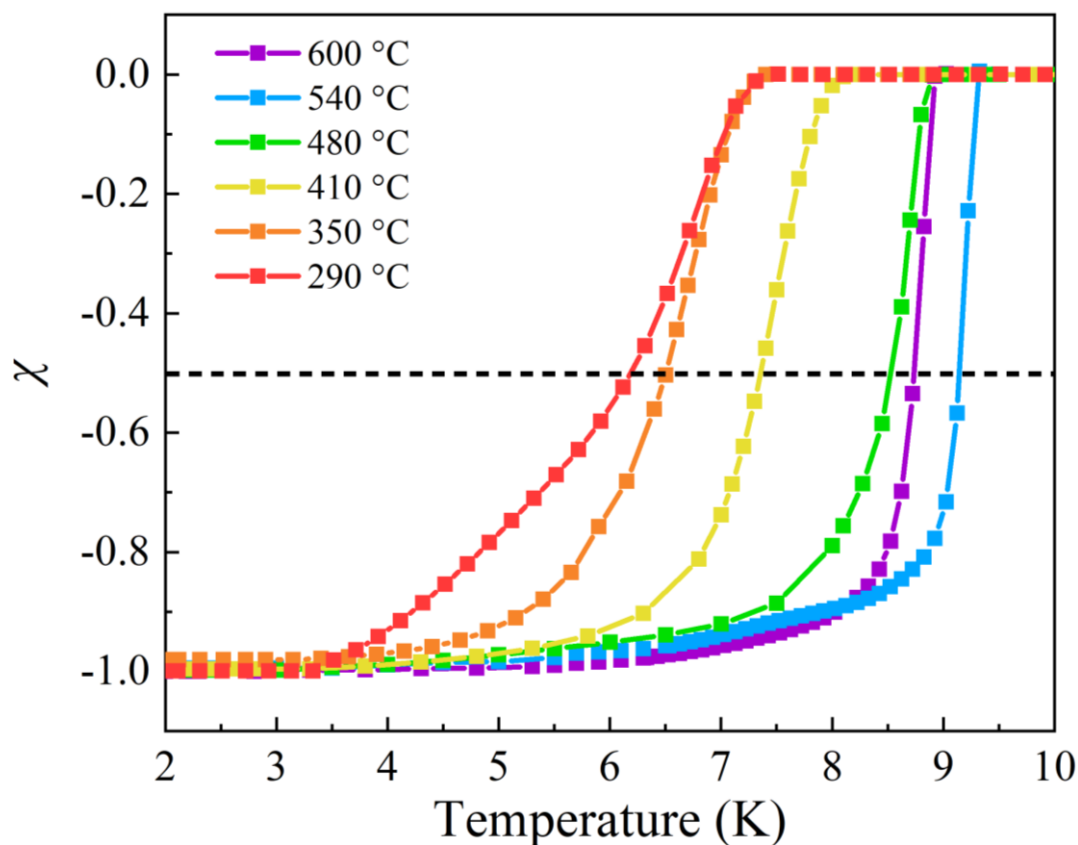


圖 4.5 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品在零磁冷條件下磁化率 χ 與溫度 T 的關係圖。

不同顏色代表不同 Si(100)基板溫度，Nb 層厚度統一為 800 nm。

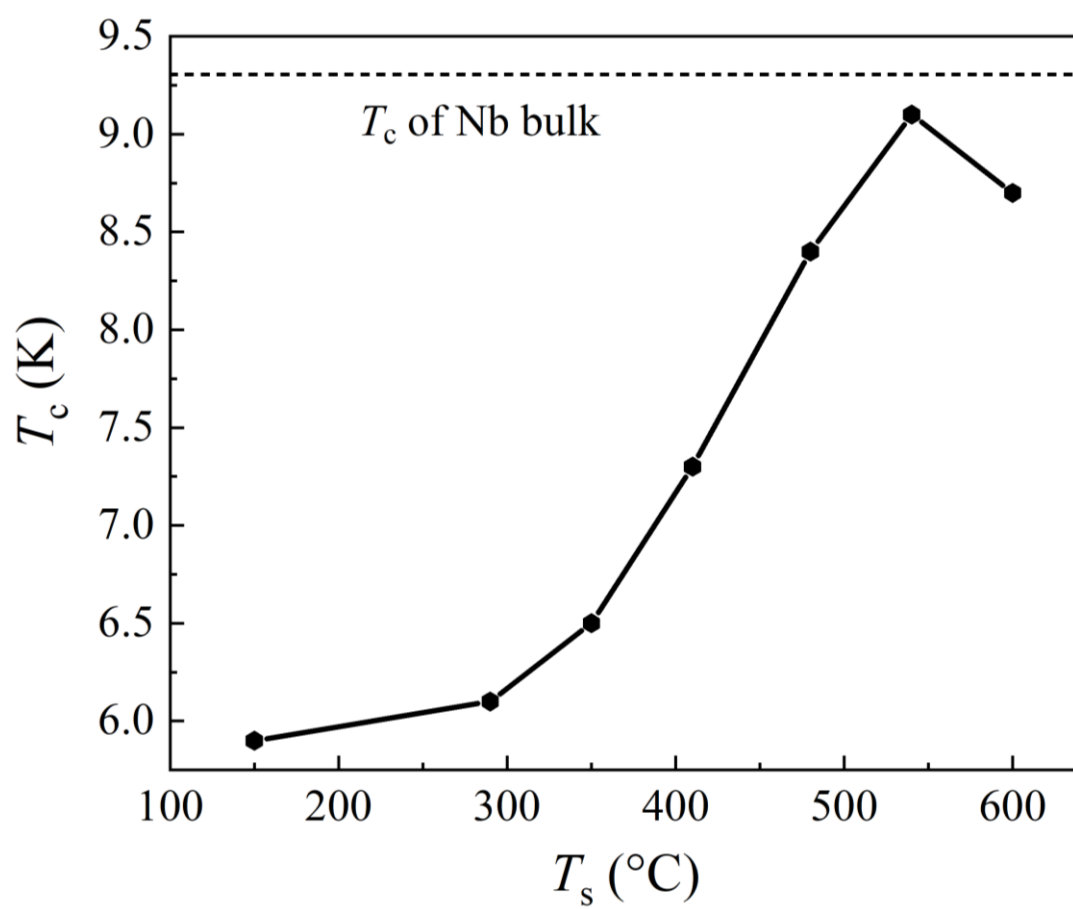


圖 4.6 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品的超導臨界溫度 T_c 與基板溫度 T_s 關係圖。

4.1.2 調整薄膜厚度

在確定最佳基板溫度為 540 °C 後，利用 AFM 量測出的薄膜厚度和鍍膜時間，大致計算出鍍膜速率，再以此為參考，調整薄膜的厚度，最後再利用 AFM 進行量測確認最終厚度。本論文在控制 Si(100) 基板溫度為 540 °C 下製程了 6 組不同厚度的薄膜樣品，分別為 60 nm、120 nm、210 nm、450 nm、600 nm、800 nm。與討論最佳基板溫度一樣，進行了 XRD 實驗，得出結果如圖 4.7 所示。Nb(110) 峰值的強度隨著厚度的減小而減弱，同時 Nb(220) 的峰值在厚度小於 600 nm 之後就消失不見。

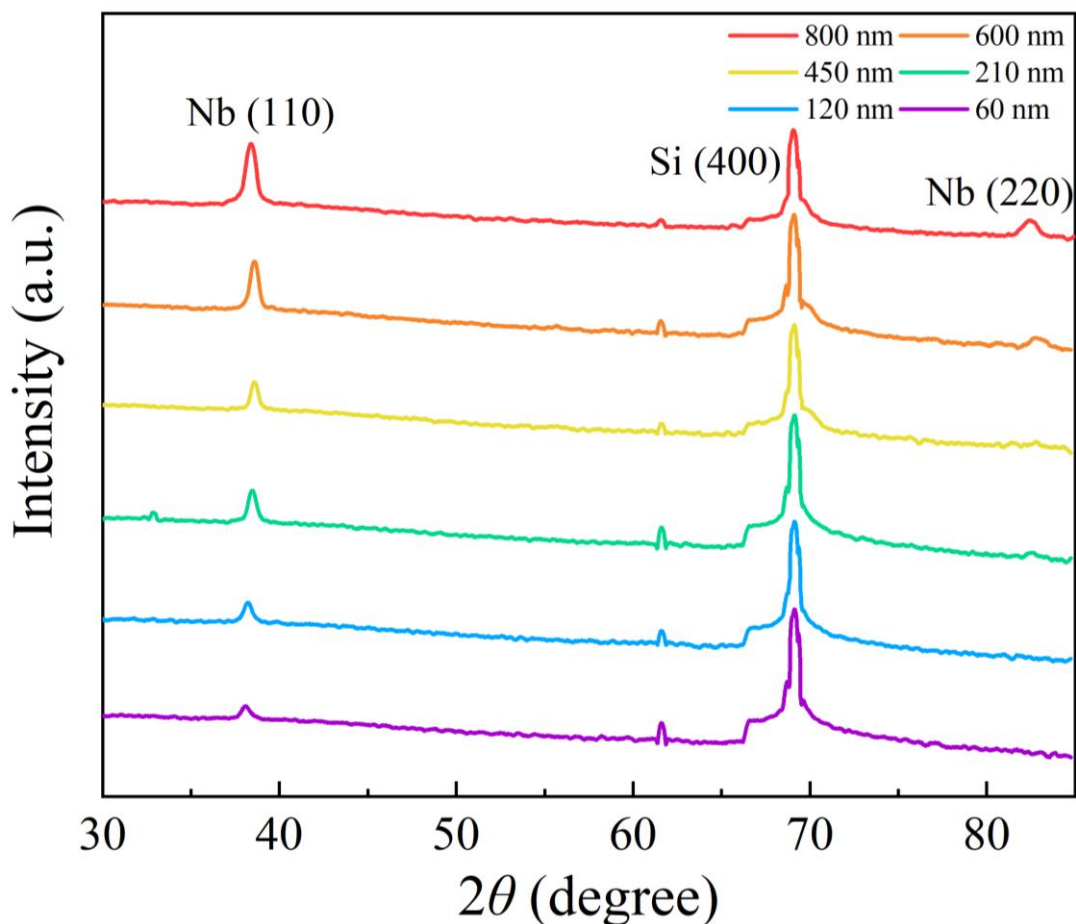


圖 4.7 在 Si(100) 基板上製程不同厚度 Nb 薄膜樣品的 XRD 圖。圖中縱坐標為取 $\log_{10}$ 的結果，並且扣除了多餘的背景值。不同顏色代表不同 Nb 薄膜厚度，Si(100) 基板溫度固定為 540 °C。

同樣，基於圖 4.7 中 XRD 的數據，分析計算了這 6 組不同厚度 Nb 薄膜樣品的晶格常數與晶粒大小。與圖 4.3 中所展示晶格常數與 Si(100) 基板溫度的關係不同，從圖 4.8 中能看出在薄膜厚度小於 500 nm 時，晶格常數呈現減小的趨勢(紅色虛線)，但當厚度達到 500 nm 以上時，Nb 薄膜樣品的晶格常數則會漸漸增加(黃色虛線)，在 800 nm 左右 Nb 薄膜的晶格常數已經接近 Nb 塊材的晶格常數。而右上角小圖為 Nb 薄膜與 Si 基板之間的應力與 Nb 薄膜厚度的關係。在 Nb 薄膜厚度小於 500 nm 時，薄膜與基板之間應力會隨厚度增加而增大(綠色虛線)，但隨 Nb 薄膜厚度繼續增加，應力開始逐漸減小(藍色虛線)，當厚度達到 800 nm 時，Nb 薄膜與 Si 基板之間的應力幾乎為 0。

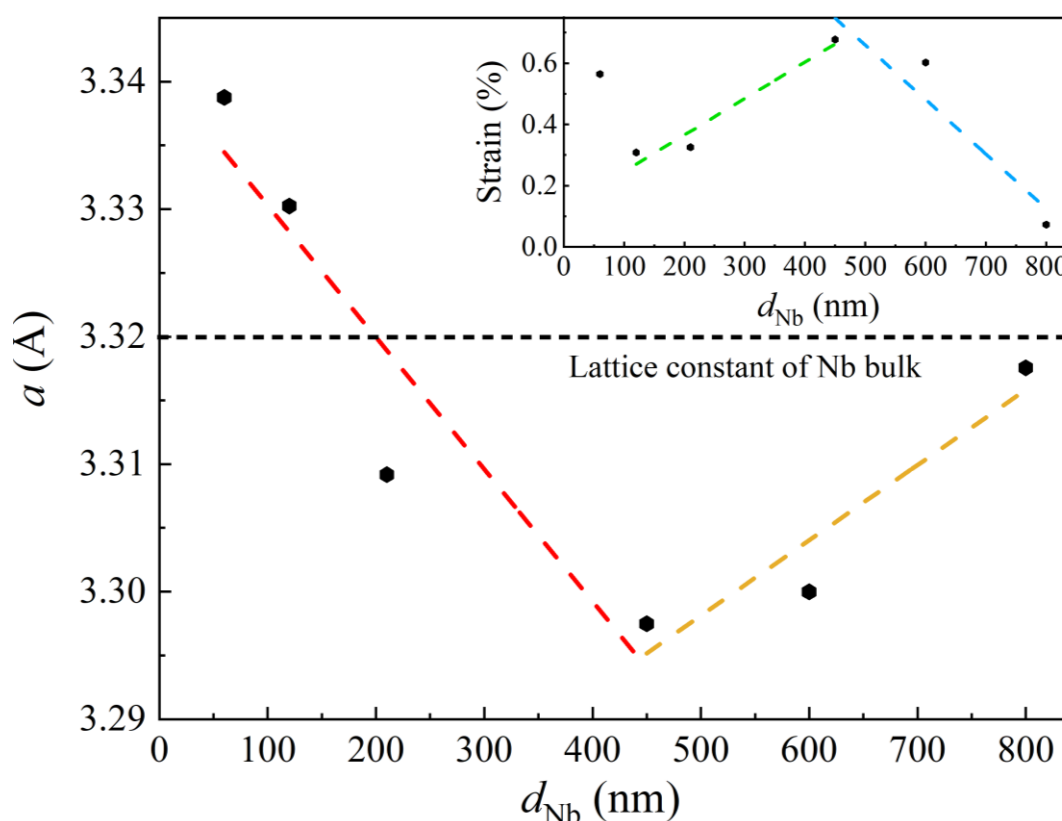
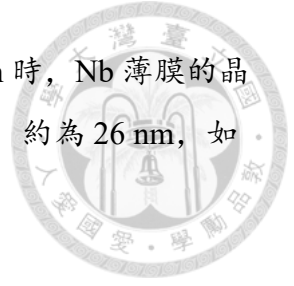


圖 4.8 在 Si(100) 基板上製程不同厚度 Nb 薄膜樣品的晶格常數圖。紅色虛線為 Nb 薄膜厚度小於 500 nm 的趨勢表示，黃色虛線為 Nb 薄膜厚度大於 500 nm 的趨勢表示，黑色虛線為塊材 Nb 的晶格常數。右上角小圖為 Nb 薄膜與 Si 基板之間的應力大小與 Nb 薄膜厚度的關係圖，綠色虛線為 Nb 薄膜厚度在 100~500 nm 範圍的趨勢表示，藍色虛線為 Nb 薄膜厚度大於 500 nm 的趨勢表示。



對於 Nb 薄膜樣品的晶粒大小而言，在厚度小於 600 nm 時，Nb 薄膜的晶粒大小隨厚度增加而增加並在 400 nm 左右達到一個飽和值，約為 26 nm，如圖 4.9 所示，之後一直會處於此飽和值的位置。

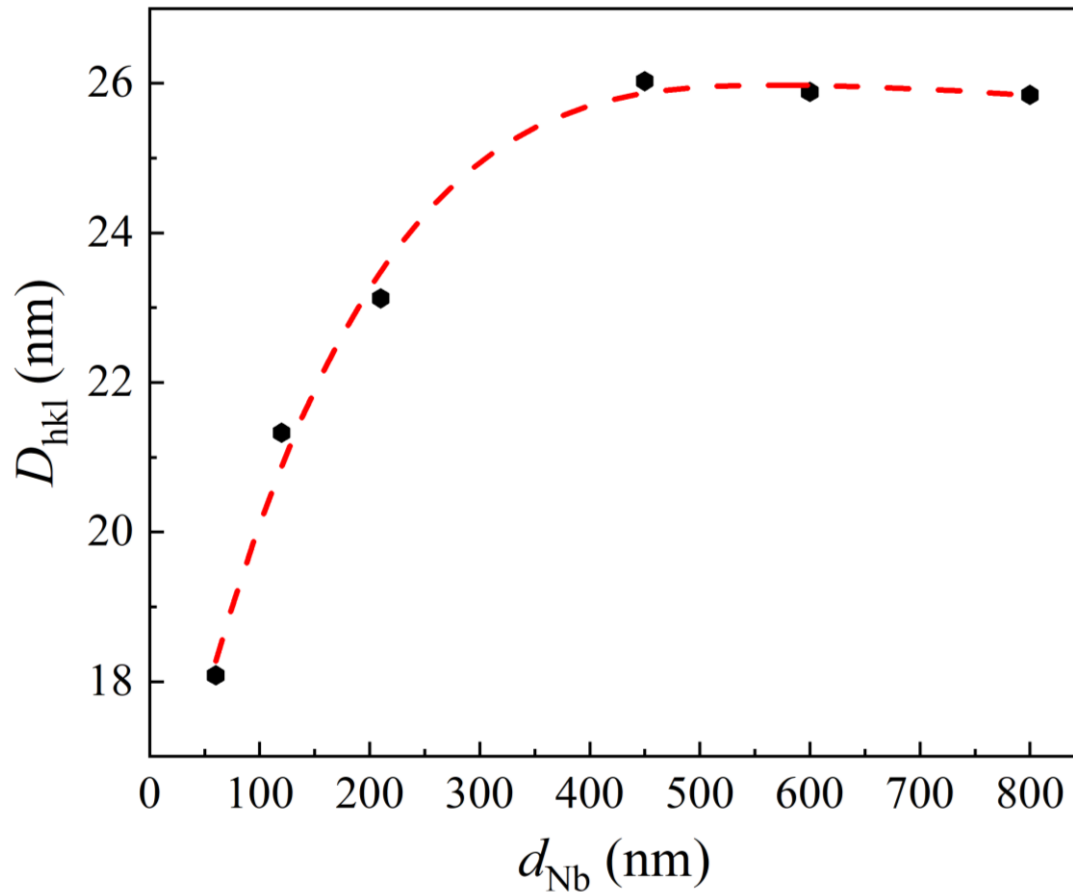


圖 4.9 在 Si(100)基板上製程不同厚度 Nb 薄膜樣品的晶粒尺寸大小圖。紅色虛線為晶粒大小隨 Nb 薄膜厚度變化的趨勢表現。

與 4.1.1 相同，對這 6 組不同厚度的樣品進行零磁冷條件下的磁化率測量，結果如圖 4.10 所示，在低溫時，磁化率基本等於-1。同樣定義 χ 為-0.5 時的溫度為超導臨界溫度，得出圖 4.11 的結果，與預期相同，超導臨界溫度 T_c 與 Nb 薄膜厚度 d_{Nb} 呈正相關的關係，當厚度為 800 nm 時，薄膜的 T_c 已經非常接近塊材。另外更加值得注意的是在 Nb 薄膜厚度小於 200 nm 時， T_c 還處於一個比較低的值，但當厚度超過 200 nm 之後，薄膜的 T_c 出現了一個較大幅度的增加，之後出現了邊際效應遞減的現象，等比例增加薄膜的厚度時， T_c 只會小幅度增加。出現這個現象可能的原因是薄膜與基板之間晶格不匹配，在厚度較小時，薄膜與基板之間的應力對 T_c 的貢獻非常大，當厚度達到一定程度後，應力對 T_c 的影響足夠小， T_c 自然而然就會增加。

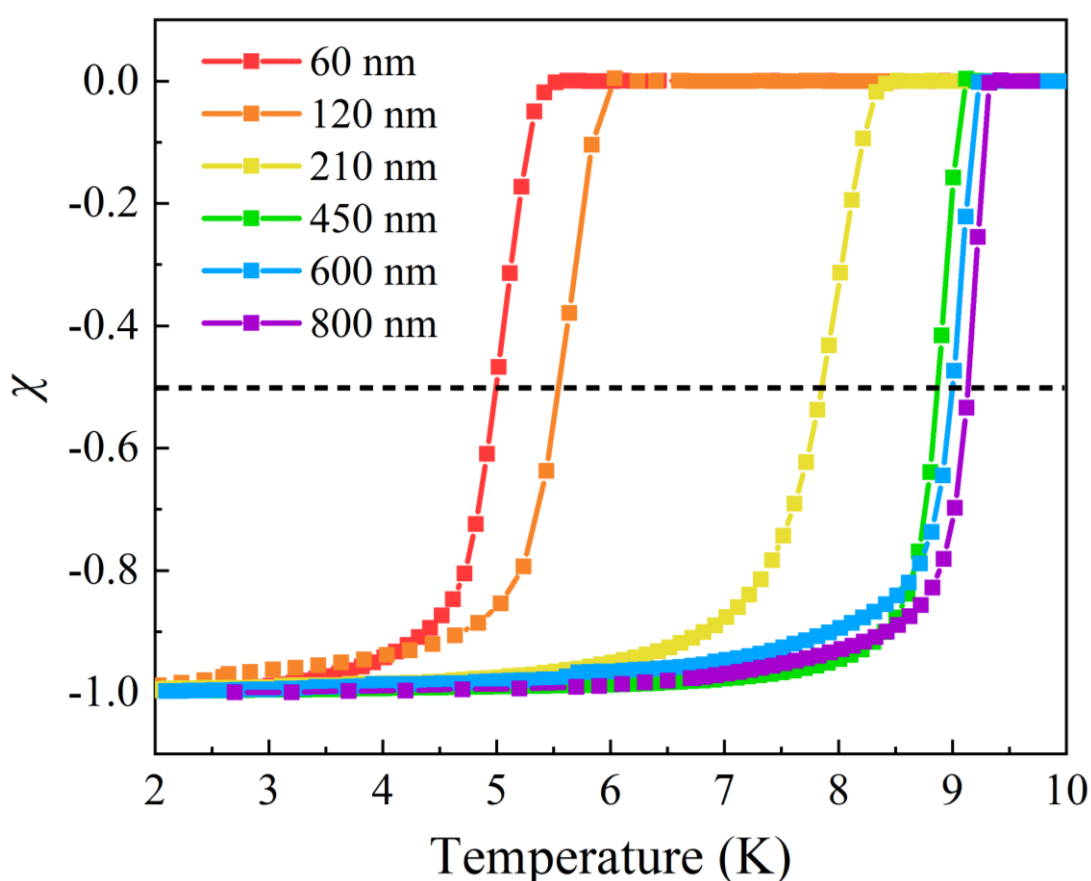


圖 4.10 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品在零磁冷條件下磁化率 χ 與溫度 T 的關係圖。

不同顏色代表不同 Nb 薄膜厚度，Si(100)基板溫度統一為 540 °C。

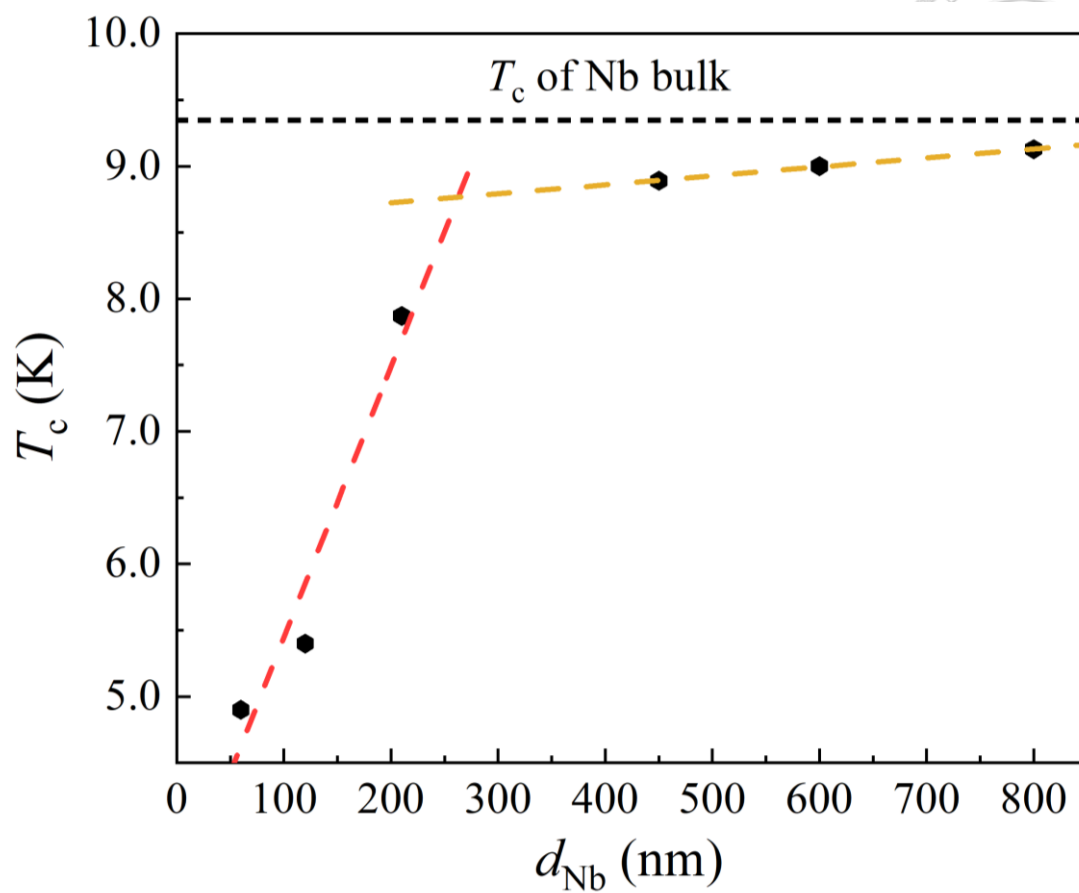


圖 4.11 在 Si(100)基板上製程 Nb 薄膜樣品的超導臨界溫度 T_c 與 Nb 薄膜厚度關係圖。紅色虛線表示為對 Nb 薄膜厚度小於 300 nm 時 T_c 與 Nb 薄膜厚度增長的趨勢，黃色虛線表示為對 Nb 薄膜厚度大於 300 nm 時 T_c 與 Nb 薄膜厚度增長的趨勢，黑色虛線為 Nb 塊材的 T_c 。

4.1.3 增加退火(Annealing)過程

除了調整基板溫度和薄膜厚度這兩個貢獻最大的因素之外，本論文還進行了對退火過程的討論。圖 4.12 是兩組樣品 XRD 的結果，黑色實線為在基板溫度 480 °C、薄膜厚度為 800 nm 條件下淬火製程的樣品，紅色實線為在同樣條件下製程樣品後額外增加以 5 °C/min 速率的退火過程。加入退火過程的目的是為了提到薄膜的結晶度的同時降低薄膜與基板之間的應力，但從實驗結果來看，Nb 薄膜表面的平整度下降，即表面更加粗糙，並且 Nb(110)與 Nb(220)的峰值位置都發生了左移(對齊 Si(100)峰值後)，意味著晶格常數變大，而且退火後的樣品 T_c 明顯低於淬火後的樣品。通過 AFM 去觀察兩組樣品表面的粗糙程度，如圖 4.13 所示。圖 4.13(a)~(c)為通過淬火過程得到的樣品在 30~1 μm 尺度下的表面形態，圖 4.13(d)~(f)為通過退火過程得到的樣品在 30~1 μm 尺度下的表面形態。能看到雖然退火后的晶粒確實變大，但是粗糙程度也隨之增加。所以之後在製程 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 雙層膜樣品中的 Nb 層時將會選擇淬火過程。

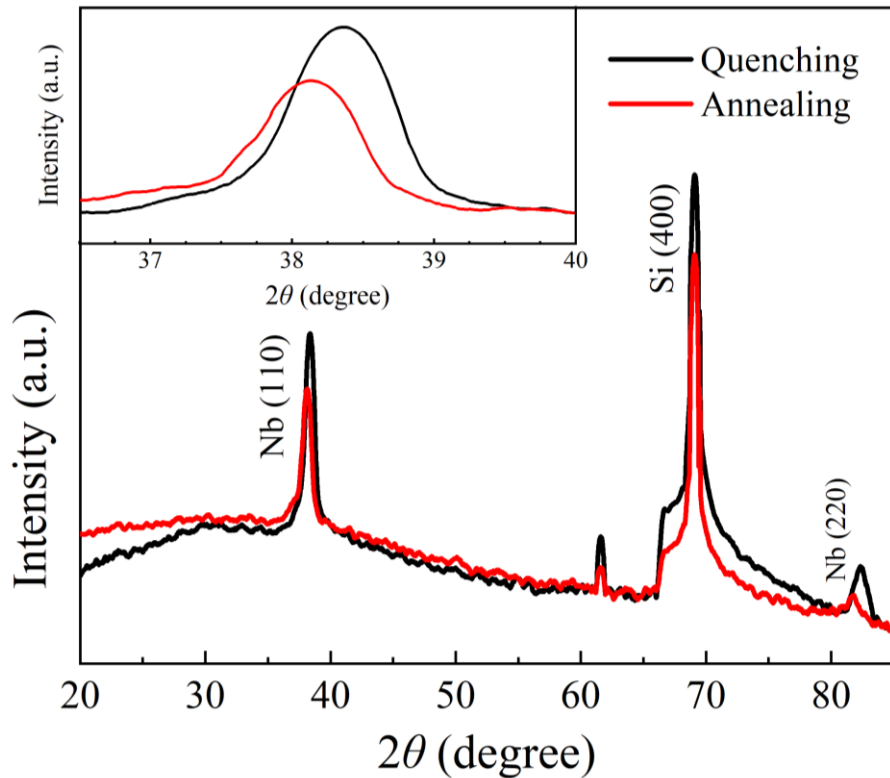
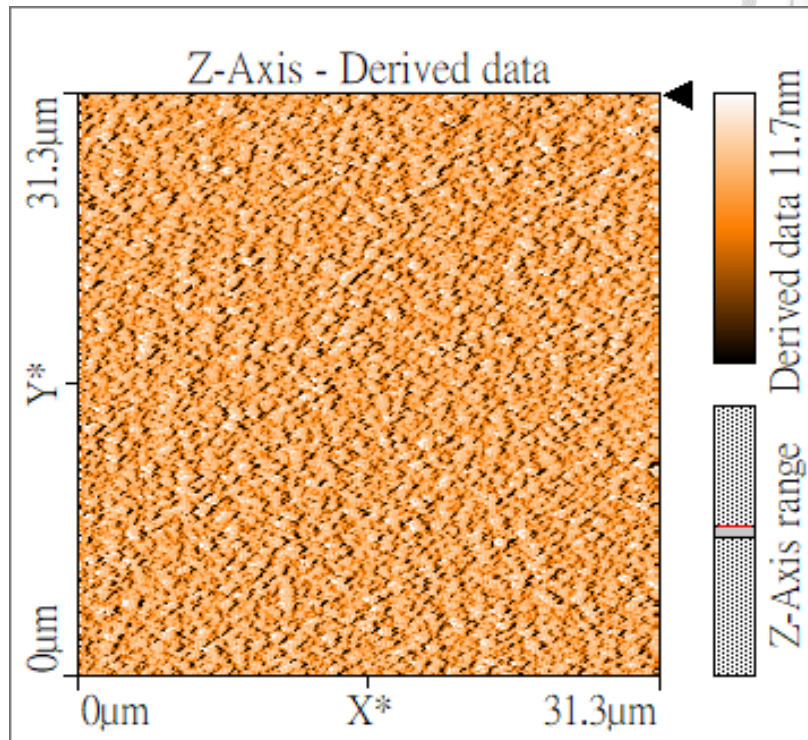
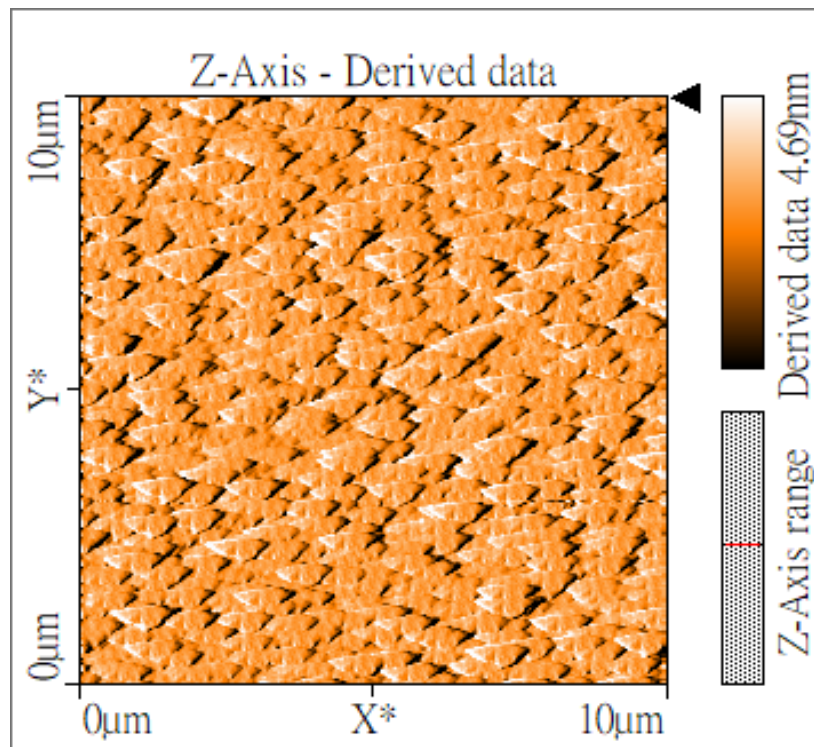


圖 4.12 加入退火過程的樣品 XRD 圖。黑色實線為 $T_s = 480^\circ\text{C}$ 的樣品，紅色實線為相同條件下加入退火過程的樣品，左上角小圖為 Nb(110) 峰值位置放大後的結果。

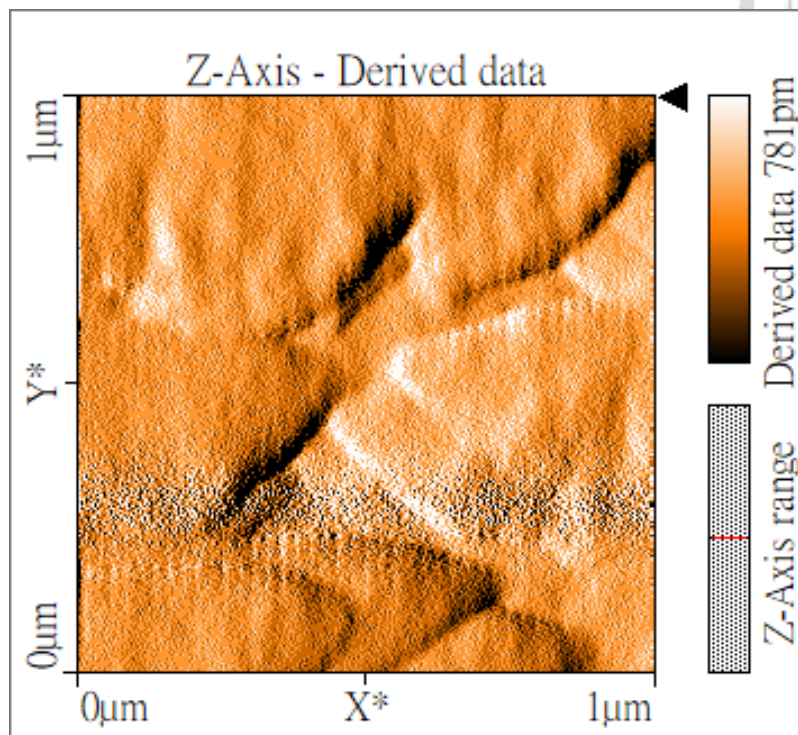
(a)



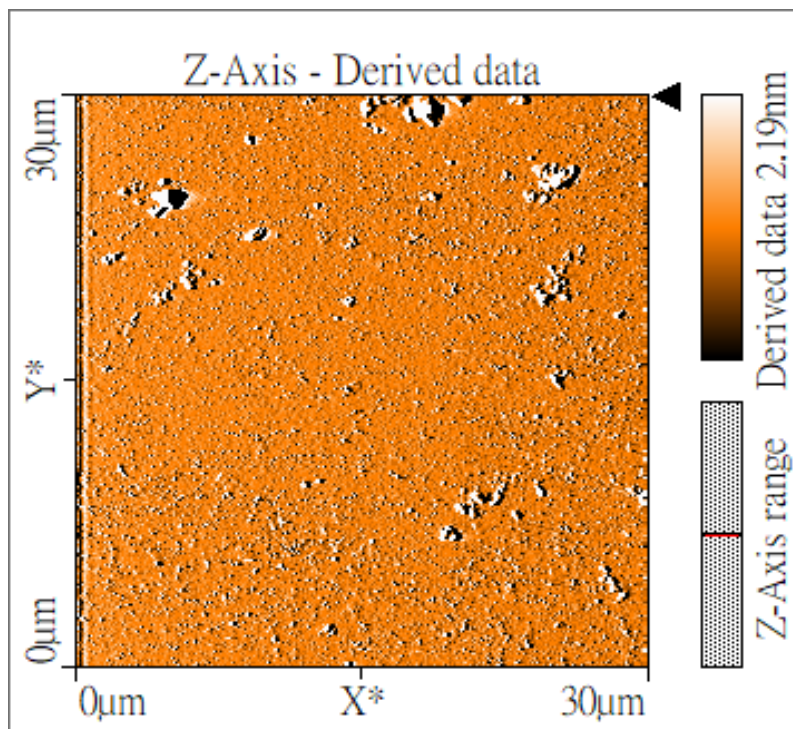
(b)



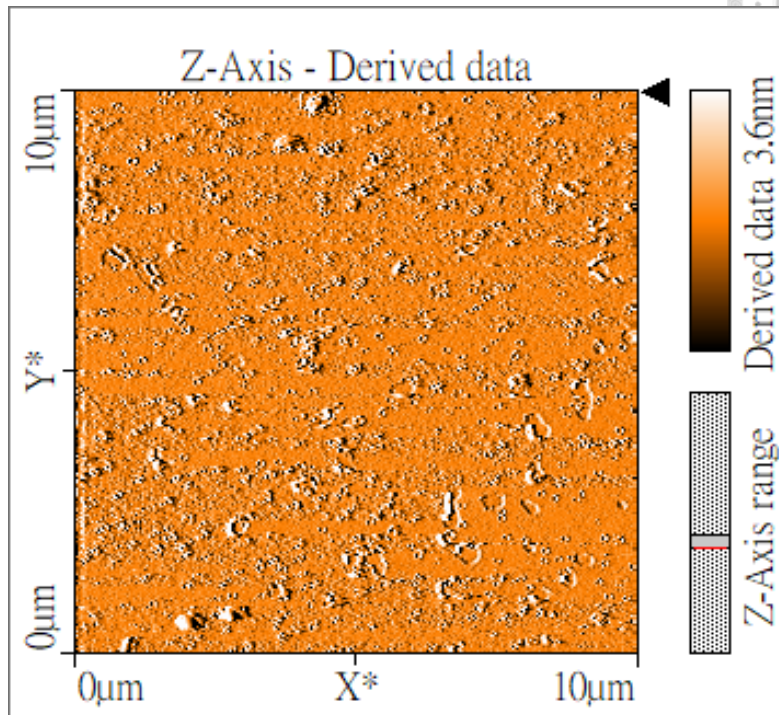
(c)



(d)



(e)



(f)

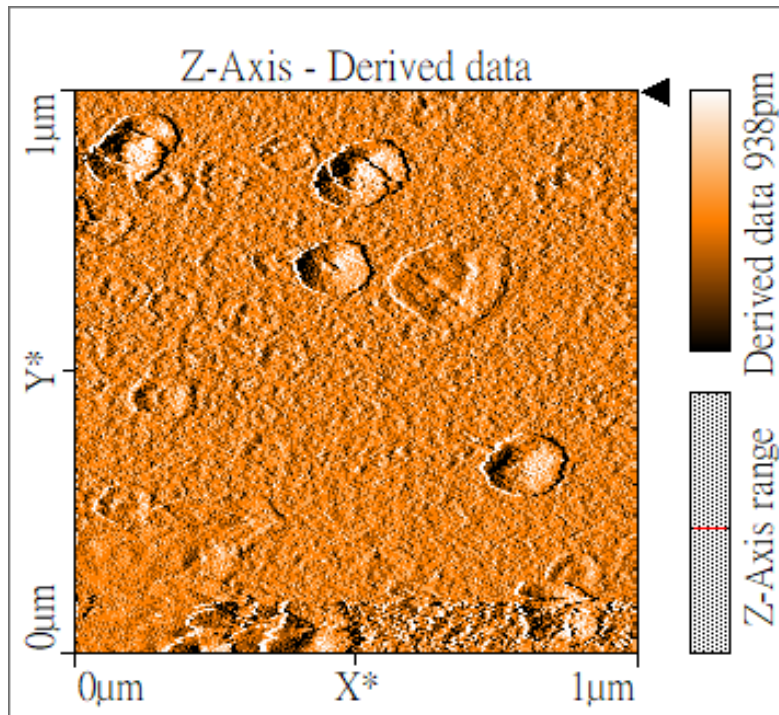


圖 4.13 AFM 粗糙程度。(a)、(b)、(c)為退火後不同尺度下樣品表面示意圖，(d)、(e)、(f)為退火前不同尺度下樣品表面示意圖。

4.1.4 晶體結構與超導臨界溫度的關係

通過以上三個小章節的討論，能夠總結出 Nb 薄膜的晶體結構參數與超導臨界溫度的關係，首先是晶格常數與超導臨界溫度的關係，如圖 4.14 所示。黑色虛線為 Nb 塊材的晶格常數，而圖中 T_c 較高的點都分佈在黑色虛線以左的位置，從中能夠得出想要製程高 T_c 的 Nb 薄膜樣品需要保證其晶格常數小於等於 $3.32 \text{ \AA}$ ，即 Nb 塊材的晶格常數。其次，圖 4.15 展示了晶粒大小對於 Nb 薄膜 T_c 的影響，與以往的鍍膜經驗類似，高 T_c 的樣品都會出現在晶粒大小較大的情況，而保證晶粒尺寸足夠大的條件就是需要合適的溫度以及足夠的厚度。最後，退火過程對於 Nb 薄膜的製程沒有明顯的幫助，無法提高薄膜的超導臨界溫度。

在後續 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 雙層膜製程中，會設定基板溫度為 540°C ，Nb 層厚度為 300 nm 以確保雙層膜有足夠好的品質。

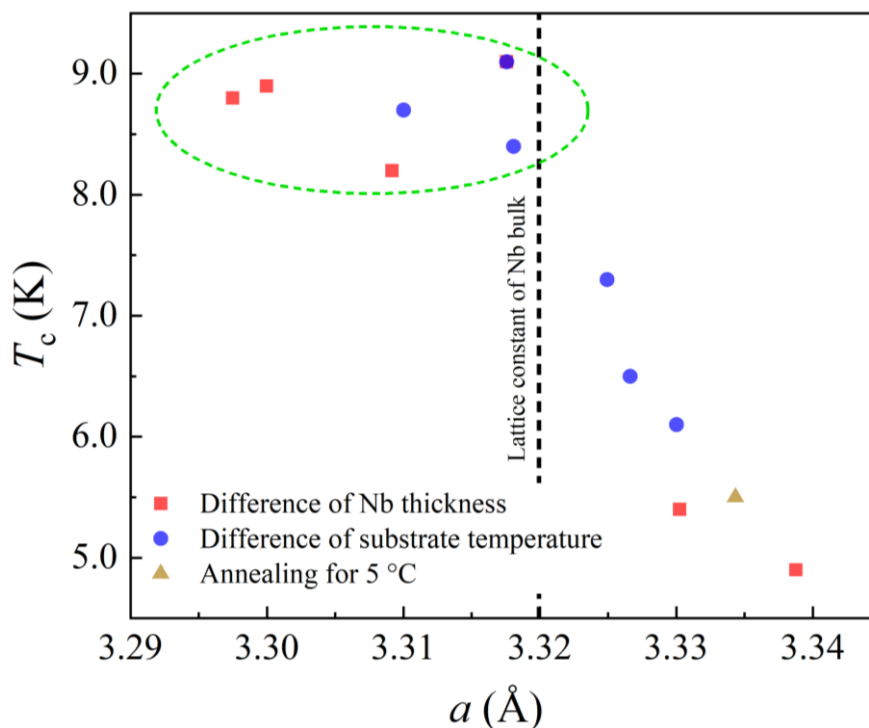


圖 4.14 在不同條件下製程 Nb 薄膜樣品的晶格常數與 T_c 關係圖。黑色虛線為 Nb 塊材的晶格常數，綠色區域為品質較高的 Nb 薄膜樣品的晶格常數分佈情況。

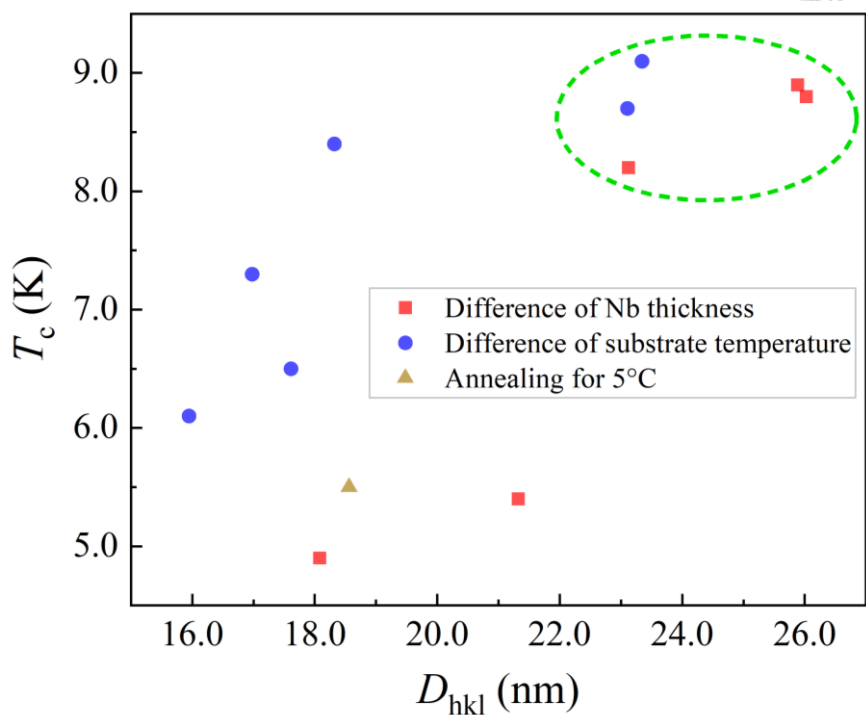


圖 4.15 在不同條件下製程 Nb 薄膜樣品的晶粒大小與 T_c 關係圖。綠色區域為品質較高的 Nb 薄膜樣品的晶粒大小分佈情況。

4.2 Nb/Sb₂Te₃ 雙層薄膜

通過 3.2.3 中所描述的條件濺鍍了 3 組 Nb/Sb₂Te₃ 雙層膜，分別為 300 nmNb+50 nmSb₂Te₃(後續簡稱 NST350)、300 nmNb+20 nmSb₂Te₃(後續簡稱 NST320)以及 150 nmNb+20 nmSb₂Te₃(後續簡稱 NST170)的組合，再加入 300 nmNb 單層膜(後續簡稱 N300)的樣品，以此來探討該系統中 Nb 與 Sb₂Te₃ 之厚度對樣品拓撲超導特性的影響。

4.2.1 SEM 量測

圖 4.13 為雙層膜截面的 SEM 影像圖，最下面為 Si(100)基板，中間較亮的位置為 Nb 薄膜，厚度為 300 nm 左右，最上層為 Sb₂Te₃，厚度為 50 nm 左右。在 Si 基板和 Nb 薄膜中間有一層較薄的物質，從其導電性較差推測其為 SiO₂，其出現的原因應該是在腔體抽真空過程中，加熱器加熱基板加快了腔體內殘留

的氧氣與 Si 基板發生氧化反應，這層氧化層可能會影響到 Nb 層與 Si 基板之間的應力大小。

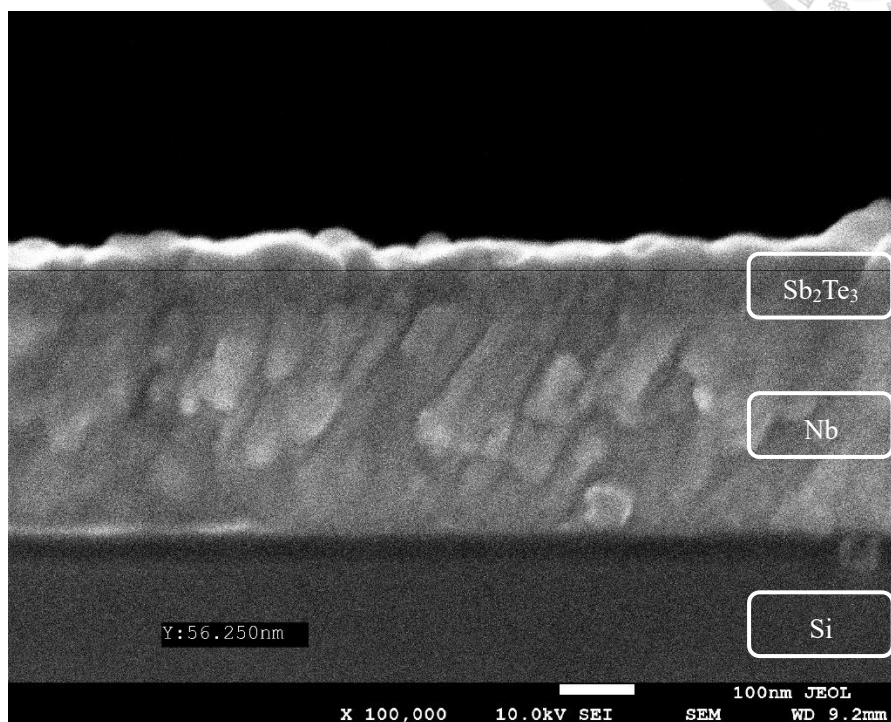


圖 4.16 雙層膜截面 SEM 影像。最下層為 Si(100)基板，中間較亮的為 Nb 薄膜，厚度為 300 nm，最上層為 Sb₂Te₃，厚度為 50 nm。

4.2.2 XRD 量測

四組樣品 XRD 圖像表現如圖 4.17 所示，從圖中能看出代表 Nb 的(110)峰與代表 Sb₂Te₃ 的(015)和(1010)峰同時存在，這與圖 4.16 的 SEM 影像共同證明了 Sb₂Te₃ 成功濺鍍到 Nb 層上。

另外計算了 Sb₂Te₃ c 軸長度並與塊材進行比較，結果如表 4.1 所示。NST350 的應力在三組樣品中最小，NST320 的應力最大，造成原因主要是樣品 NST350 中 Sb₂Te₃ 厚度較厚，Nb 層對 Sb₂Te₃ 層影響較小，

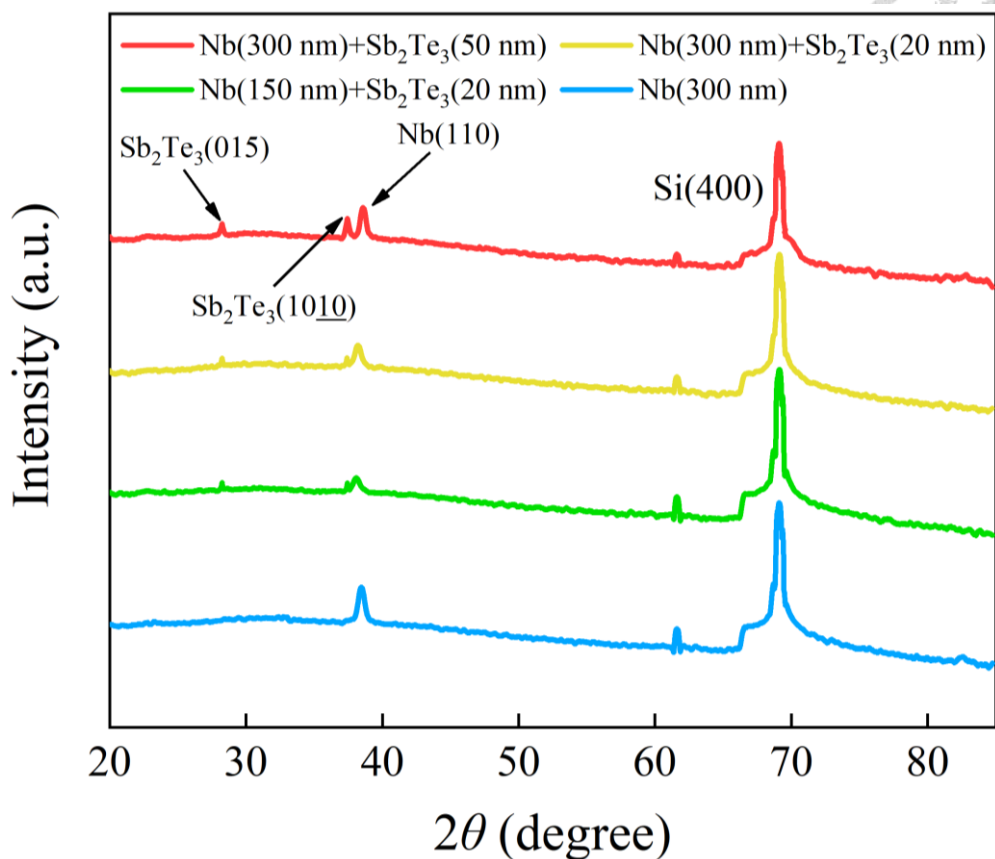


圖 4.17 NST350、NST320、NST170 雙層膜以及 N300 單層膜 XRD 圖。圖中縱坐標為取 $\log_{10}$ 的結果，並且扣除了多餘的背景值。

	Sb_2Te_3 c 轴长度 ($\text{\AA}$)	应力大小 (%)
Sb_2Te_3 bulk	31.78	0
NST350	31.97	0.60
NST320	32.17	1.23
NST170	32.05	0.85

表 4.1 Sb_2Te_3 c 轴长度，应力大小计算结果表。

4.2.3 R - T 量測

圖 4.18 給出了 5~300 K 大範圍內無外加磁場時，所有樣品的電阻值。所有樣品都表現出金屬的行為，即電阻率與溫度呈正相關。通過計算，N300、NST320、NST350、NST170 四組樣品在 300 K 時的電阻率分別為 $61 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 、 $53 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 、 $19 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 、 $641 \times 10^{-9} \Omega \cdot m$ 。

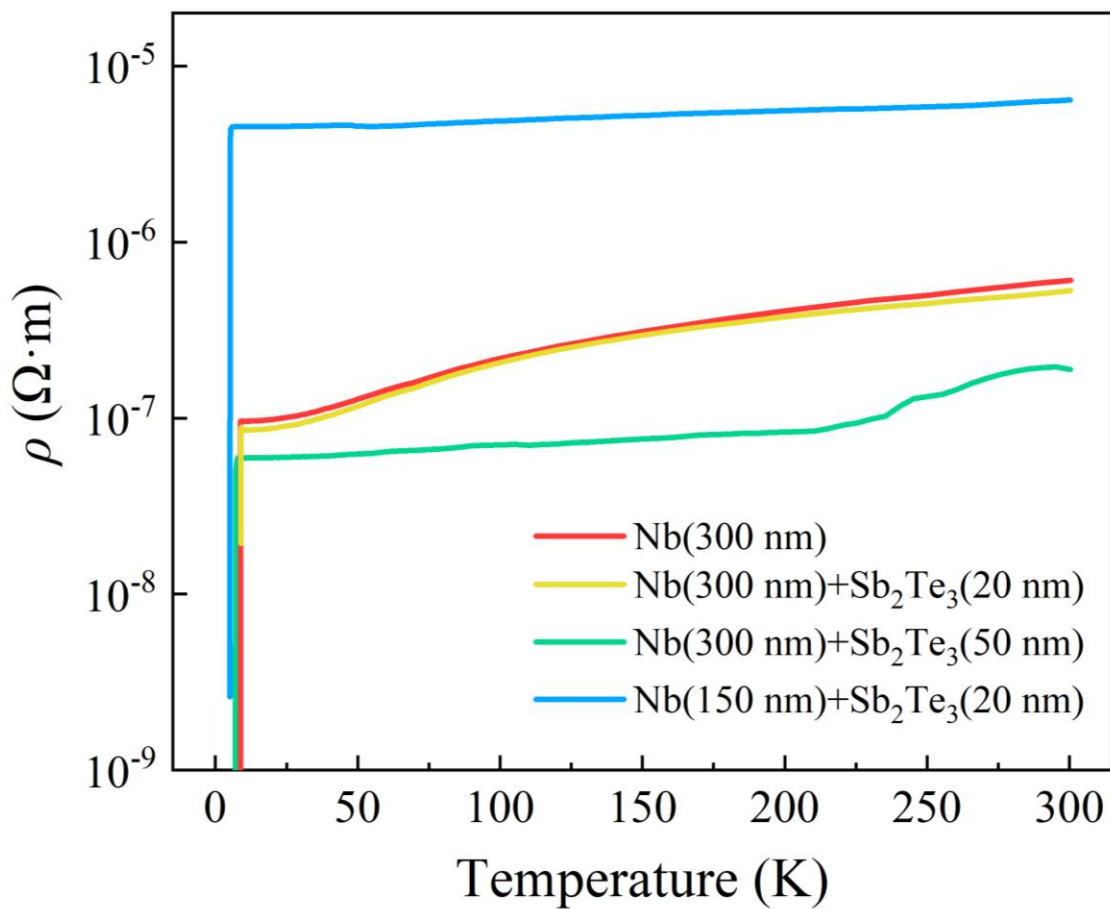


圖 4.18 四組樣品 2~300 K 電阻率與溫度關係。

圖 4.19 展示了在低溫 2~10 K 下量測的所有樣品電阻值歸一結果 R/R_{10K} 與溫度 T 的關係，其中 R_{10K} 為 10 K 時的電阻值。定義超導臨界溫度 T_c 為 $R/R_{10K} = 0.5$ 時的溫度，得到四組樣品通過電性量測的 T_c 值從小到大依次為 5.13 K(NST170)、7.17 K(NST350)、8.85 K(NST320)、8.88 K(N300)。

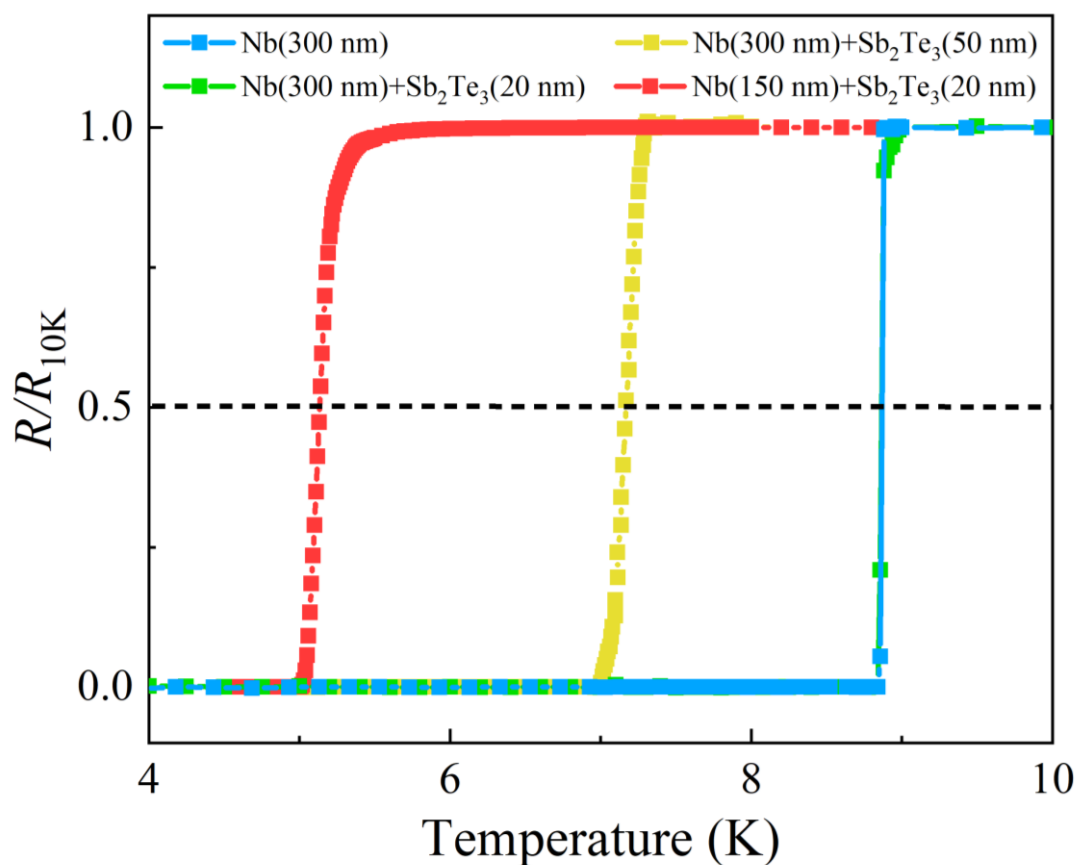


圖 4.19 在低溫 2~10 K 下量測的所有樣品電阻值歸一結果 R/R_{10K} 與溫度 T 的關係圖。其中 R_{10K} 為 10 K 時的電阻值。定義超導臨界溫度 T_c 為 $R/R_{10K}=0.5$ 時的溫度，得到四組樣品通過電性量測的 T_c 值依次為 5.13 K(NST170)、7.17 K(NST350)、8.85 K(NST320)、8.88 K(N300)。

由此說明，Nb 層與 Sb_2Te_3 層之間確實發生了鄰近效應，並且影響到其系統的 T_c 。不同系統 T_c 的變化與 2.3.8 中引用論文^[46]所描述的關係一致，再進一步研究 T_c 變化的程度則會發現 Nb 層與 Sb_2Te_3 對系統 T_c 貢獻權重並不相同，其證據為 Nb 層同樣為 300 nm 厚的 NST350、NST320、N300 的三組樣品， T_c 隨 Sb_2Te_3 層厚度增加而下降的程度不高，但比較相同 Sb_2Te_3 層為 20 nm 的 NST170 和 NST320 兩組樣品，其 T_c 卻先降了 42%，代表 Nb 層對系統 T_c 貢獻的權重更大。

4.2.4 磁性量測

根據 2.2.2 中討論的結果，把量測出的 M 代入公式(2.3)和(4.2)中，可計算出磁化率 χ 。由於量測的樣品為薄膜，固去磁因子 N 為 1。

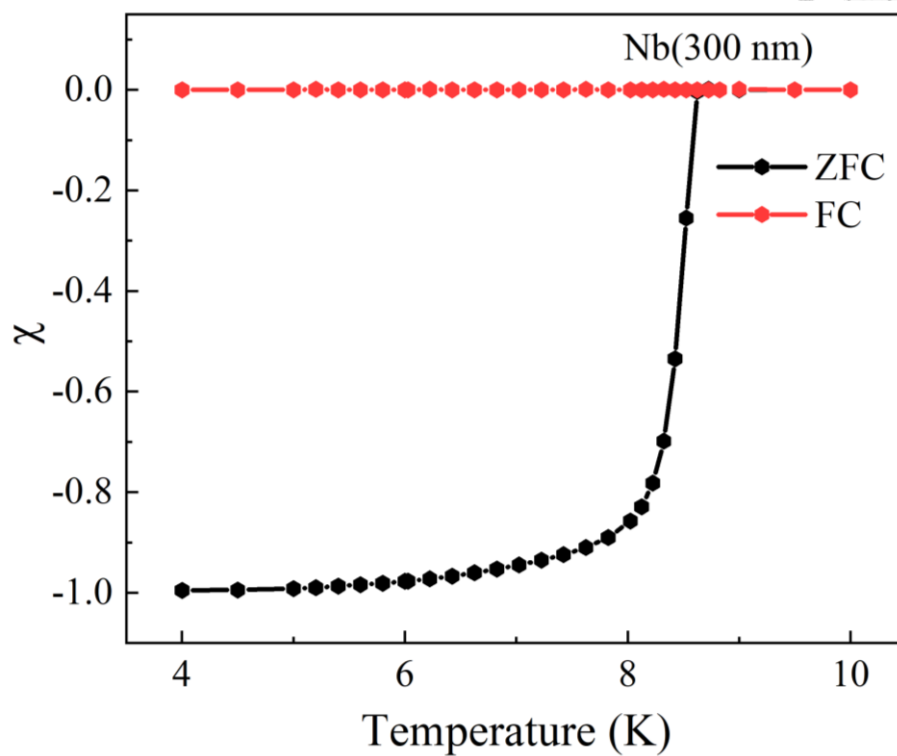
圖 4.20(a)~(d)分別為對 N300、NST320、NST350、NST170 樣品進行磁性量測得到的結果，從圖中不難看出通過磁性量測定出的 T_c 會略低於通過電性量測定出的結果，結合之後量測，本論文把電性量測的 T_c 值作為實際的 T_c 值，而磁性量測的結果也會作為參考。

從結果來看，樣品表現出一定的抗磁性，這代表樣品材料在外部磁場作用下產生的磁矩與外部磁場方向相反，即磁矩與外部磁場呈反向平行。而抗磁性的強弱則與 χ 值有關，樣品 NST350 表現出較強的抗磁性，樣品 NST170 抗磁性相對較弱。

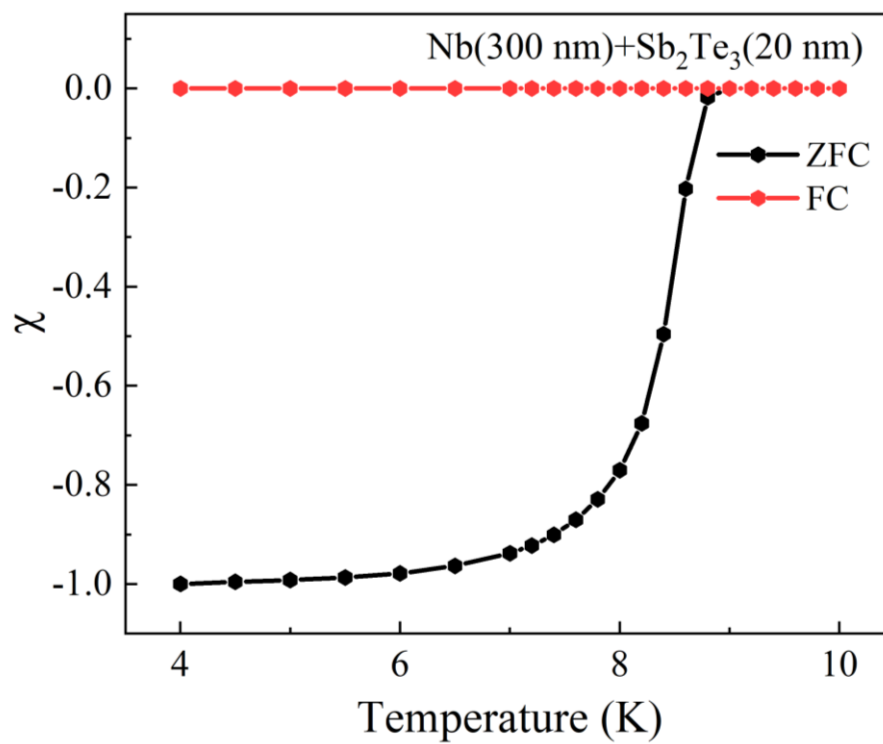
磁冷量測得到較為平直的直線代表磁通被大量捕獲於樣品中，即幾乎沒有磁場都被排出超導體之外。



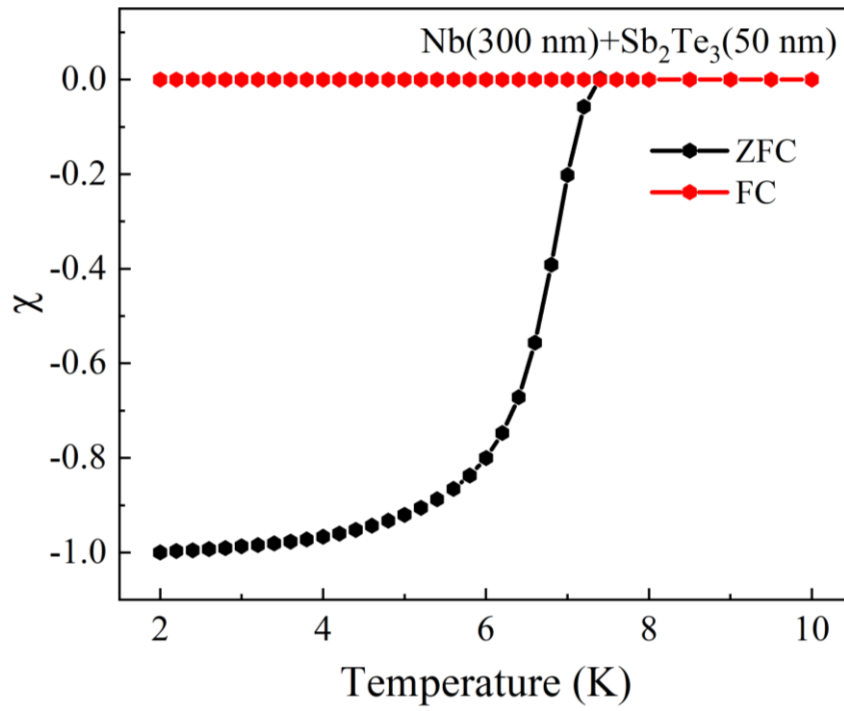
(a)



(b)



(c)



(d)

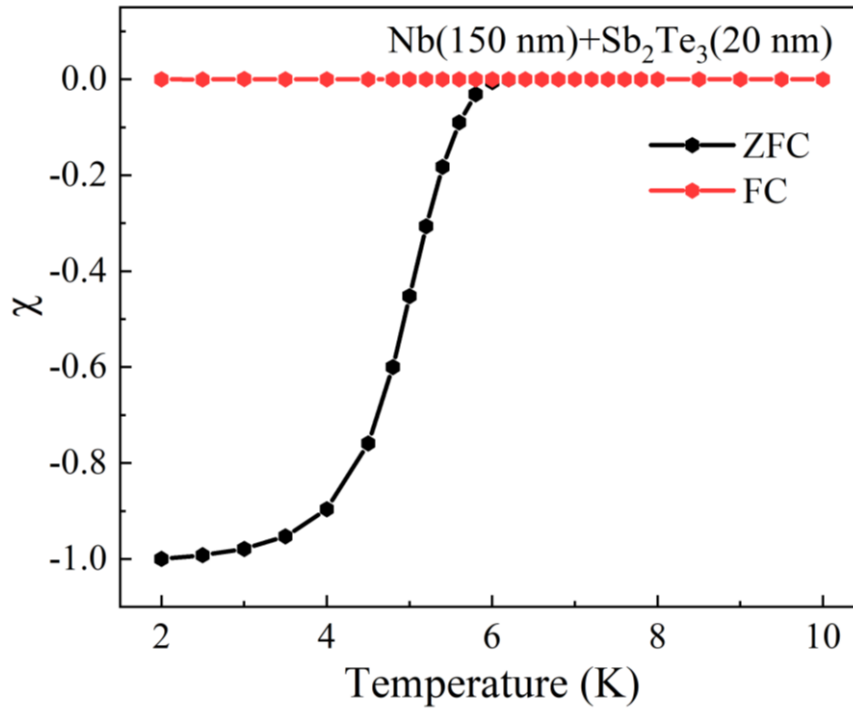


圖 4.20 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 磁冷和零磁冷過程的 M - T 量測結果圖。

黑色實線為零磁冷過程，紅色實線為磁冷過程。

4.2.5 外加磁場垂直於樣品之電性量測

為了得到每個樣品的上臨界磁場 H_{c2} ，本論文測量了在不同外加磁場下樣品的 R - T 曲線，在不同大小的外加磁場下，能得到不同的 T_c ，因此，當 $T = T_c$ 時，外加磁場的大小就是 H_{c2} 。另外，定義外加磁場垂直於樣品表面時的 H_{c2} 為 $H_{c2,\perp}$ ，外加磁場平行於樣品表面時的 H_{c2} 為 $H_{c2,\parallel}$ 。

首先，圖 4.21 展示了四組樣品在垂直外加磁場下的 R - T 變化曲線，其中圖 4.21(a)、(b)、(c)、(d)分別代表了樣品 N300、NST320、NST350、NST170。從這四組數據中，可以得到上臨界磁場 $H_{c2,\perp}$ 與溫度 T 的關係，如圖 4.22 所示。可以明顯看出 $H_{c2,\perp}$ 與 T 呈線性的關係，符合結合公式(2.18)、(2.19)、(2.21)、(2.26)得到的 GL 模型

$$H_{c2,\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(0)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (4.3)$$

但是 GL 模型只適用於 T_c 附近，所以在計算 0 K 環境下超導相干長度 $\xi(0)$ 時，只對 T_c 附近的點進行擬合，通過計算可得到樣品 N300、NST320、NST350、NST170 的 $\xi(0)$ 分別為 15.5 nm、14.7 nm、7.4 nm、8.1 nm。塊材鈮的相干長度在 20~30 nm 的範圍^[53]，一般情況下薄膜由於其尺寸的限制，相干長度會相對較小，相比之下塊材的尺寸較大，Cooper pair 的延展範圍更加廣，因此塊材的相干長度通常大於薄膜。除此之外，薄膜在製備過程中更容易引入鄰近效應，表面缺陷等，這些因素也會降低樣品的相干長度。

另一方面，由於 GL 模型的局限性，本論文用其他論文^[54]所使用的擬合方法 WHH(Werthamer-Helfand-Hohenberg)來得到完整擬合曲線，並計算出 $H_{c2,\perp}(0)$ 的值，如圖 4.22 插圖所示，其中樣品 N300、NST320、NST350、NST170 的 $H_{c2,c}(0)$ 分別為 16708Oe、16992Oe、28754Oe、31666Oe。WHH 擬合公式為

$$\ln \frac{1}{t} = \left(\frac{1}{2} + \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{\lambda_{so}}{2} + i\gamma}{2t}\right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{i\lambda_{so}}{4\gamma}\right) \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\bar{h} + \frac{\lambda_{so}}{2} - i\gamma}{2t}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4.4)$$

其中 $t = \frac{T}{T_c}$ ， $\bar{h} = \frac{2eHv_F^2\tau_{tr}}{6\pi ck_B T_c}$ ， $\gamma = [(\alpha\bar{h})^2 - \left(\frac{\lambda_{so}}{2}\right)^2]^{1/2}$ ， $\alpha = \frac{3\hbar}{2mv_F^2\tau_{tr}}$ 。

由於 WHH 的公式過於繁瑣，本論文將利用其以下近似公式計算 $H_{c2,\perp}(0)$ 的近似值

$$H_{c2}(0) \cong 0.69 \times \frac{dH_{c2}}{dT} \bigg|_{T_c} \times T_c \quad (4.5)$$

在此插圖中比較四組樣品的 $H_{c2,\perp}(0)$ 與其雙層膜厚度比之間的關係。正如 4.2.3 中所描述的，Nb 層與 Sb_2Te_3 層的厚度對系統 $H_{c2,\perp}(0)$ 影響的權重不同，但還是能得到一個大致的規律，即 $H_{c2,\perp}(0)$ 會隨 $d_{Sb_2Te_3}/d_{Nb}$ 的比例增加而增加。

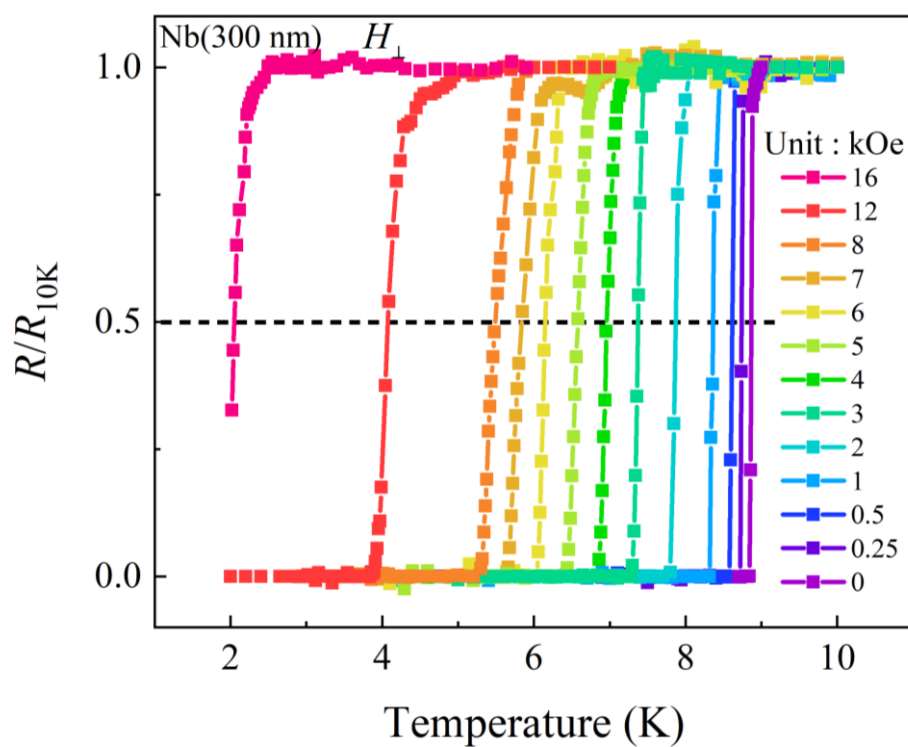
塊材鈮的 $H_{c2,\perp}(0)$ 則在 5000~8000 Oe^[53]之間。而影響系統 H_{c2} 變化的因素主要有以下 4 點：

- (1) 不同元素的摻雜或合金化會改變材料的電子結構，晶格常數以及電子與聲子之間的相互作用，從而影響 H_{c2} 的大小。例如在 MgB_2 中摻雜碳元素^[55]，在 Nb_3Sn 中摻雜過渡金屬元素^[56]等，引入有效的電子散射中心，增加系統的 H_{c2} 比值。
- (2) 晶格結構的幾何對稱性特徵可以調控電子的運動方式以及磁場的響應。特定的晶格結構甚至可以提供更多的電子能級和更高的能帶寬度，從而增加材料的 H_{c2} 。
- (3) 在超導體中引入雜質或缺陷也會導致 H_{c2} 增加，因為這些雜質和缺陷可以提供散射中心限制 Cooper pair 的相干長度，從而抑制超導態的破壞。至於 H_{c2} 增加的程度則與雜質和缺陷的類型與濃度有關。
- (4) 外部應力也會因為改變超導材料的晶格結構而間接影響 H_{c2} 的值，並且外部應力會改變電子的能帶結構和費米面形狀，從而增加電子的散射時間，提高材料對磁場的抵抗能力。

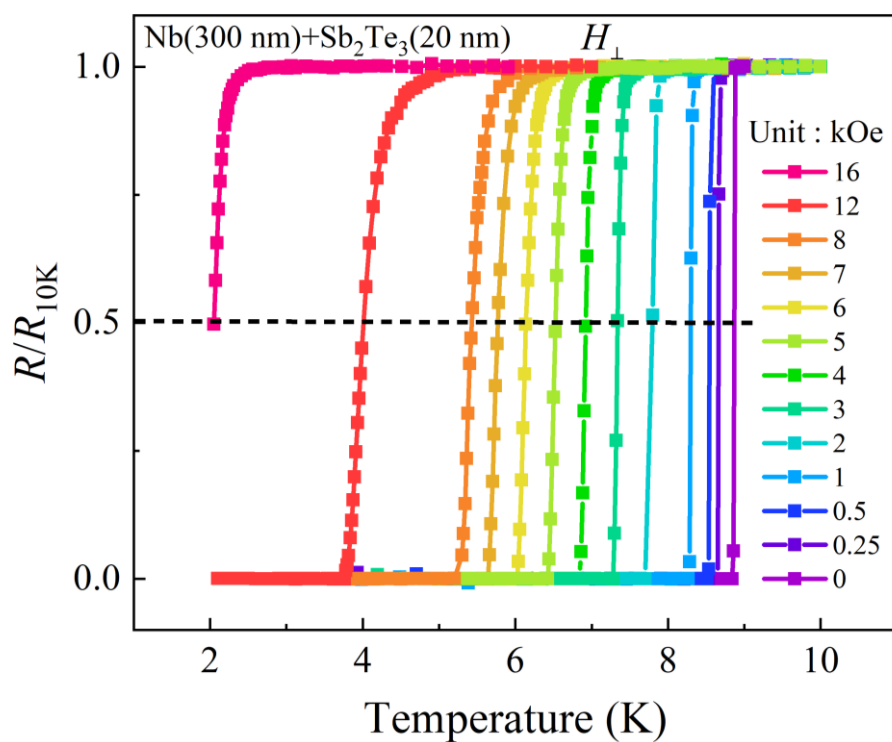
本論文中的 4 組樣品一方面受到 Si(100)基板應力的影響，另一方面因為 Sb_2Te_3 層對 Nb 層植入缺陷或部分粒子進入 Nb 層內部的關係，進而提高了樣品的 $H_{c2,\perp}$ 值，同時也證明了超導材料 Nb 與拓撲材料 Sb_2Te_3 之間發生了鄰近效應，在界面處可能形成了拓撲超導材料。在 2.3.12 中有提到 p-wave 超導由於具有自旋三重態的特殊配對對稱性，導致它對外部磁場的耐磁性更強，其表現就是 H_{c2} 值更大，這與在拓撲超導系統 $NbSe_2/Bi_2Te_3$ 中所觀察到行為相符^[57]。



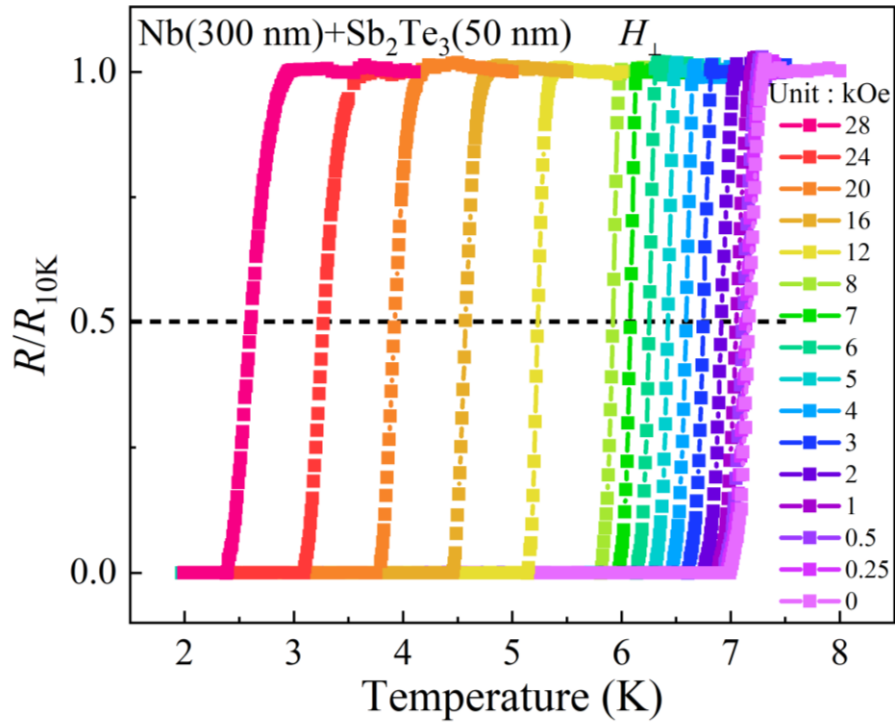
(a)



(b)



(c)



(d)

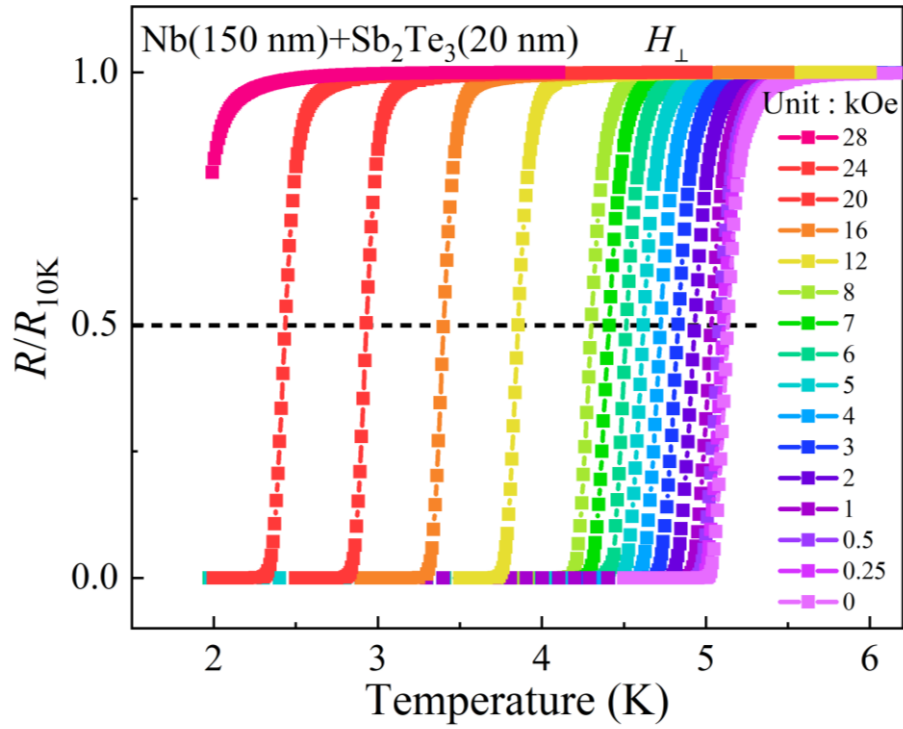


圖 4.21 外加磁場垂直於樣品(a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 之 R - T 關係圖。

黑色虛綫為 $R/R_{10K} = 0.5$ 的位置。

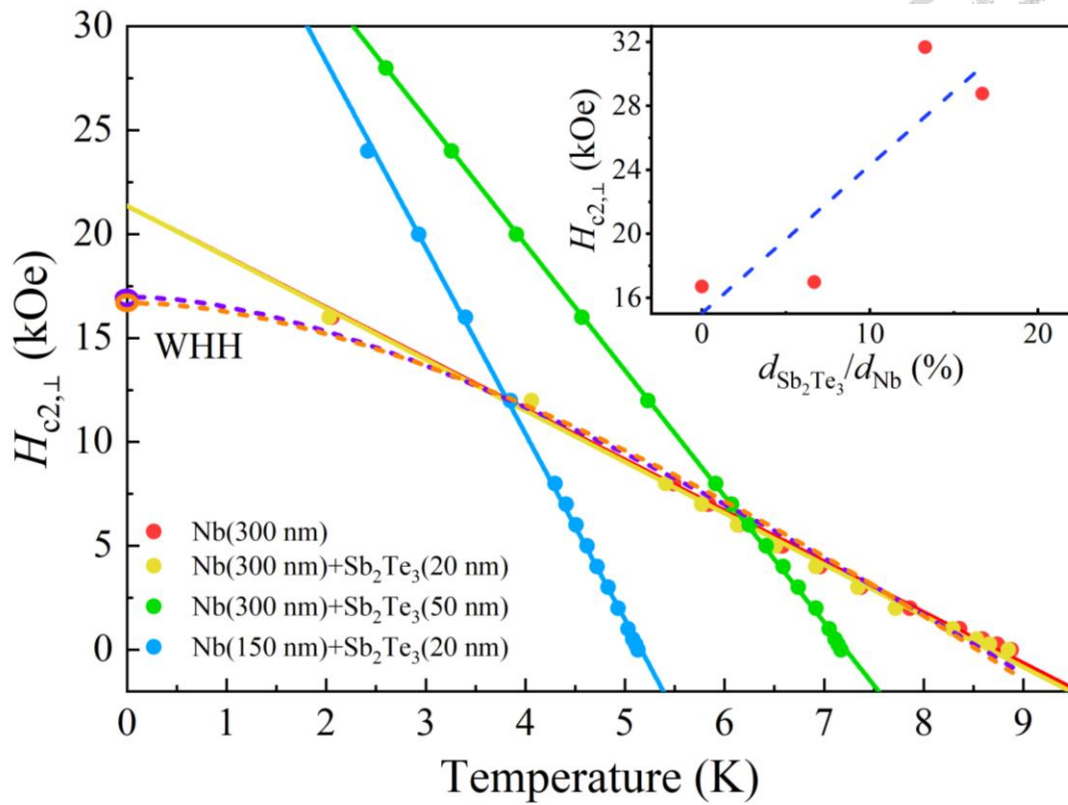


圖 4.22 四組樣品上臨界磁場 $H_{c2,\perp}$ 與溫度 T 關係圖。紫色虛綫為 NST320 WHH 擬合曲綫，
 橙色虛綫為 N300 WHH 擬合曲綫。紅色、黃色、綠色、藍色實綫分別為 N300、NST320、
 NST350、NST170 綫性擬合結果。插圖為四組樣品 $H_{c2,\perp}(0)$ 與其 $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Nb}$ 厚度比的關係，
 深藍色虛綫表示 $H_{c2,\perp}$ 大致隨 $d_{\text{Sb}_2\text{Te}_3}/d_{\text{Nb}}$ 增加而增加之關係。

4.2.6 外加磁場平行於樣品之電性量測

圖 4.23 展示了四組樣品在平行外加磁場下的 $R - T$ 變化曲線，其中圖 4.23(a)、(b)、(c)、(d) 分別代表了樣品 N300、NST320、NST350、NST170。同樣，通過這四組數據得到 $H_{c2,\parallel}$ 與溫度 T 的關係，如圖 4.24 所示。不同於垂直磁場的情況，當施加平行磁場後得到的 $H_{c2,\parallel}$ 會大於相同溫度下的 $H_{c2,\perp}$ 。將公式 (2.26) 進一步改寫得到

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} = \frac{4\pi\lambda^2 H_c}{\Phi_0} = \frac{\sqrt{2}\lambda H_c}{\xi(T)} \quad (4.6)$$

結合引用論文^[43]中提出的表達式：

$$H_{c2,\parallel} = 2\sqrt{6} \frac{H_c \lambda}{d_{sc}} \quad (4.7)$$

進一步得到適用於二維超導 T_c 附近的擬合式

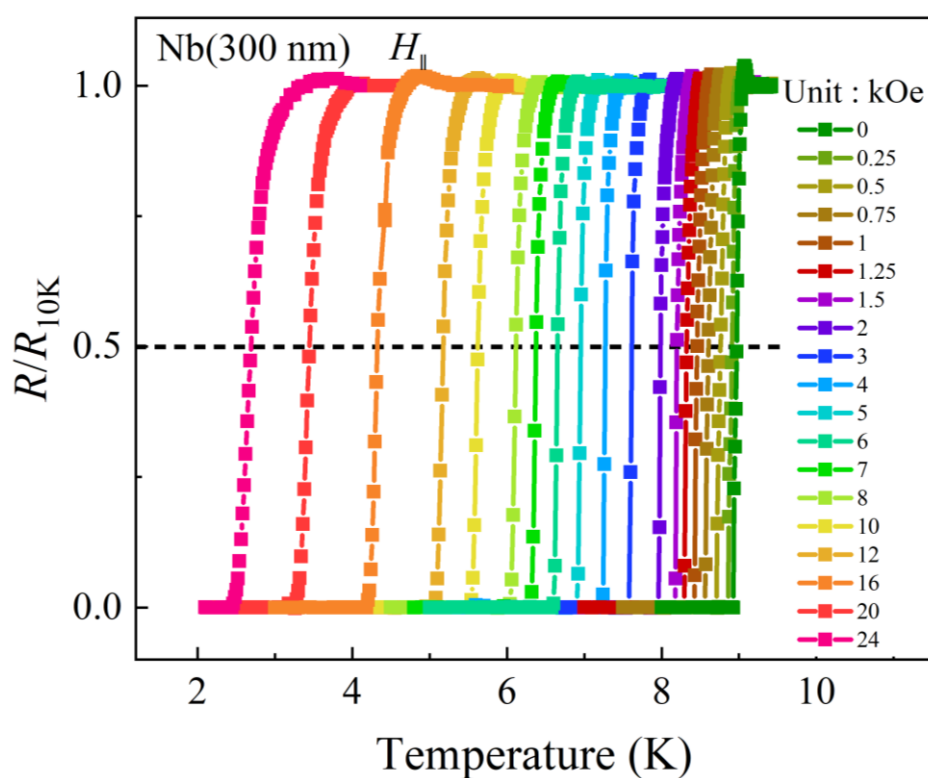
$$H_{c2,\parallel}(T) = \frac{\sqrt{3}\Phi_0}{\pi d_{sc}\xi(0)} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (4.8)$$

其中 d_{sc} 為實際超導厚度。

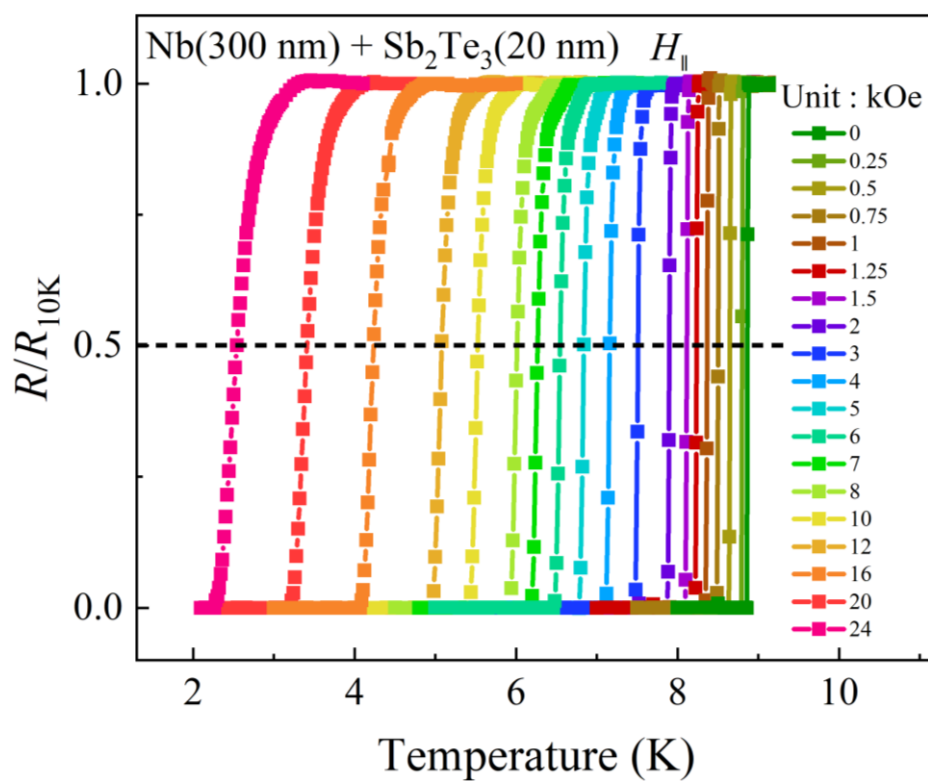
利用上述公式擬合的結果在圖 5.23 中用橙色虛線表示，得到 N300、NST320、NST350、NST170 的 $H_{c2,\parallel}(0)$ 分別為 5021 Oe、4595 Oe、10909 Oe、17471 Oe 並且可以計算出它們的實際超導厚度 d_{sc} 分別為 146 nm、168 nm、141 nm、81 nm。之所以實際超導厚度比薄膜厚度小推測是因為 Nb 層與 Si(100) 基板之間應力的存在，使得最底層的 Nb 為無序且無超導特性。



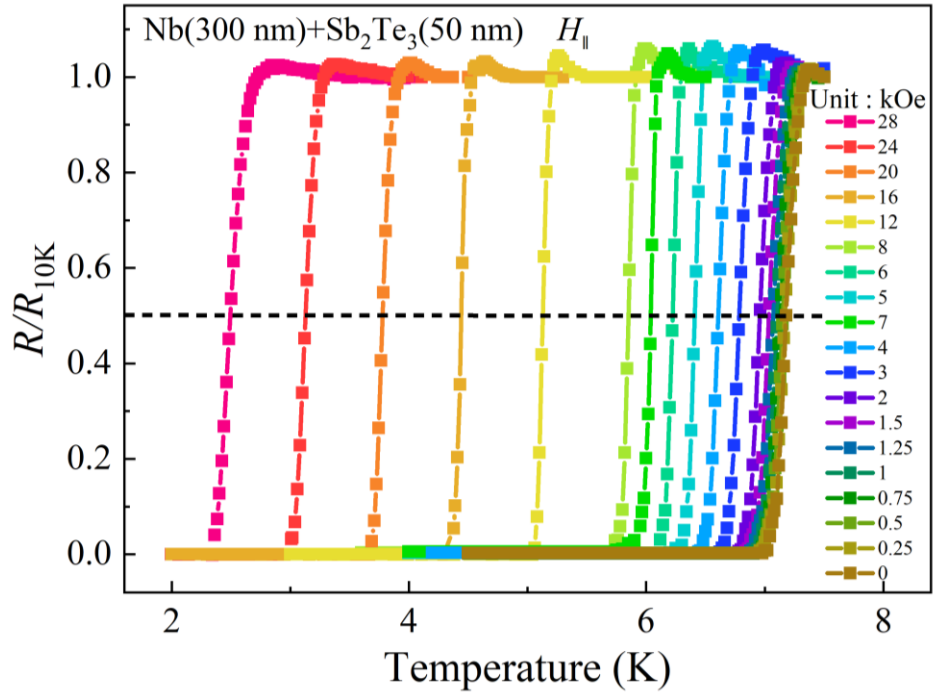
(a)



(b)



(c)



(d)

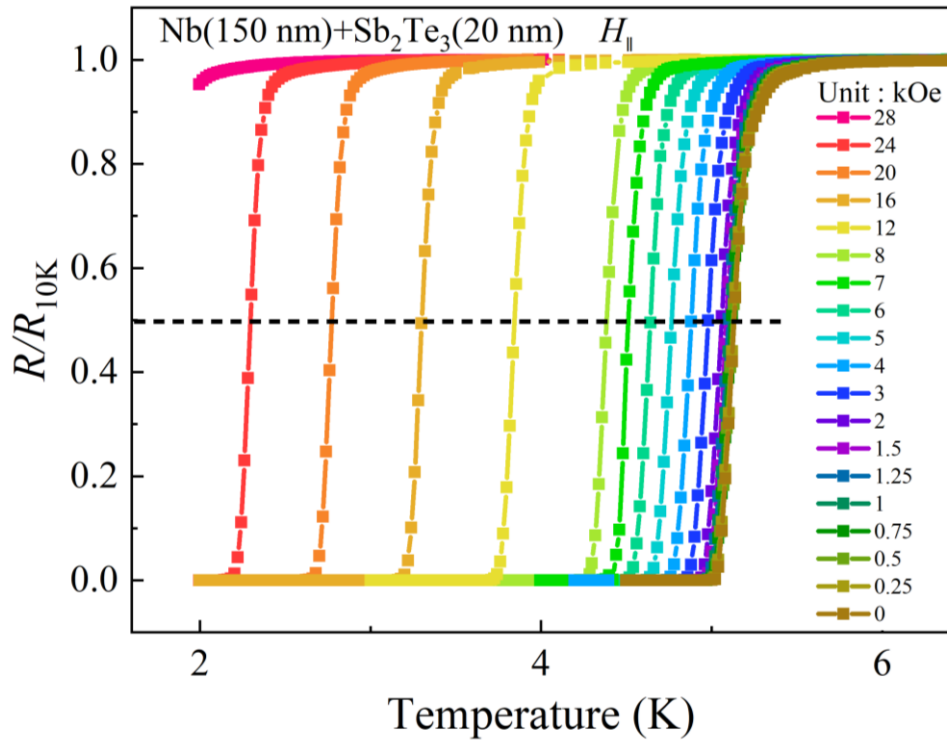


圖 4.23 外加磁場水平於樣品(a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 之 R - T 關係圖。

黑色虛線為 $R/R_{10K} = 0.5$ 的位置。

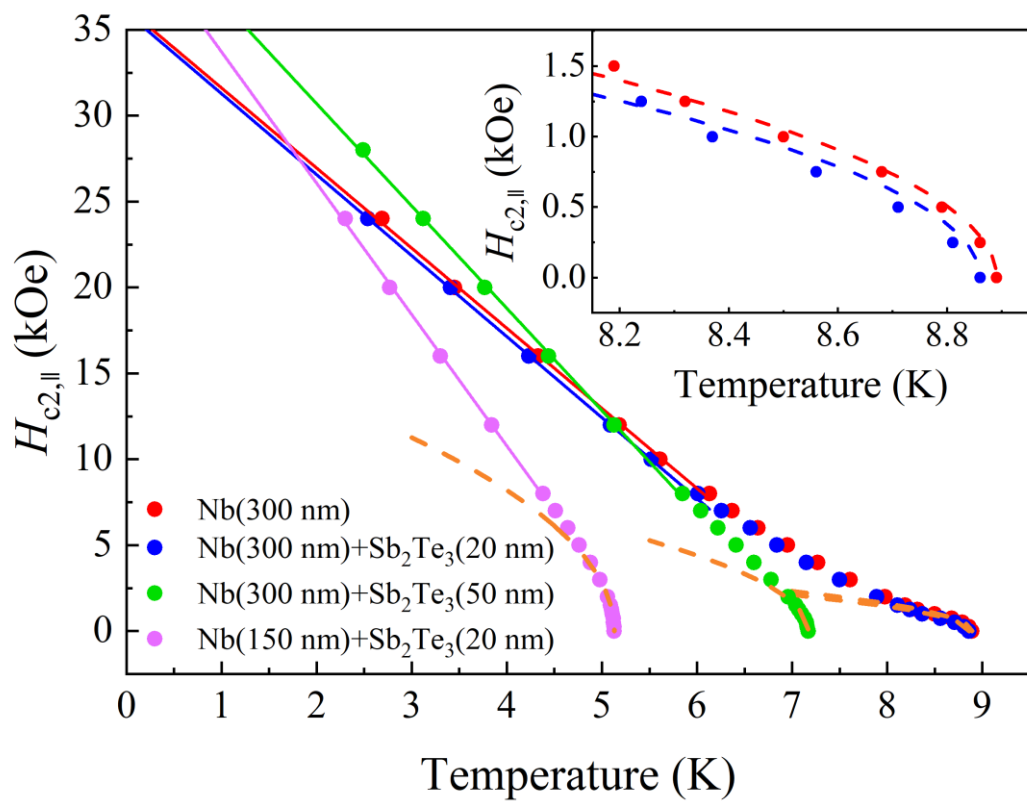
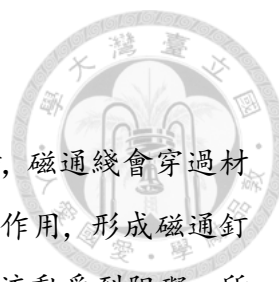


圖 4.24 四組樣品上臨界磁場 $H_{c2,||}$ 與溫度 T 關係圖。四條紅色曲線為對 T_c 附近擬合結果。紅色、藍色、綠色、粉色直線分別為 N300、NST320、NST350、NST170 在大磁場範圍線性擬合結果。橙色虛線為適用與二維超導的擬合結果。插圖為 N300 與 NST320 擬合曲線在 8.2~9 K 範圍放大圖，紅色虛線為 N300 的二維超導擬合結果，藍色虛線為 NST320 的二維超導擬合結果。



4.2.7 釘扎位能(Activation Energy)與磁場之關係

在 2.3.4 和 2.3.5 中可得知當超導材料處於外部磁場中時，磁通綫會穿過材料形成磁通束，這些磁通束可以與材料中的雜質與缺陷相互作用，形成磁通釘扎中心，而這些釘扎中心會阻止磁通綫的移動，使超導電流流動受到阻礙。所以當外部電流施加到超導材料中時，必須克服釘扎能才能突破磁通釘扎中心。

通過公式(2.31)可知釘扎能 U 的大小可以通過 $\frac{\rho}{\rho_0} - \frac{1}{T}$ 的關係得知，由於電阻與電阻率之間只有常數的差距，不影響最終結果，所以畫出四組樣品在垂直和平行於樣品表面的不同量級磁場下電阻歸一值隨 $1/T$ 變化的 Arrhenius 圖，在 T_c 以下的電阻跳躍變化在 Arrhenius 圖中呈現線性變化，如圖 4.25 與 4.26 所示，其中(a)、(b)、(c)、(d)分別代表樣品 N300、NST320、NST 以及 NST170。

在圖 4.25(a)、(b)、(d)中，不同磁場的擬合直綫均相交於一點，其對應溫度 T_m 分別為 8.4 K、8.2 K、5.4 K，接近於其系統的 T_c ，與 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ 異質結構的結果一致^[58]。但當外加磁場增大時，Arrhenius relation 無法滿足，猜測是因為過大的外加磁場會破壞材料的二維超導特性，但是這類行為很少在其他二維超導材料中觀察到，只有在 $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ 有接近的行為，所以暫時無法解釋出現的原因。而對於樣品 NST350 而言，擬合直綫無法快速相交於一點，猜測其原因可能與 Sb_2Te_3 層厚度達到了 50 nm 從而破壞某些超導特性有關。

比較值得注意的是當外加磁場方向為平行樣品表面時，電阻跳躍擬合直綫並沒有表現出垂直時的特性，有論文提出這是因為簡單的 Arrhenius 關係只能在一定的範圍得到滿足，可能是 $U(T, H)$ 的非線性關係導致在平行磁場下 $R(T, H)$ 偏離 Arrhenius 關係^[59]。

圖 4.25 與 4.26 中擬合直綫的斜率的絕對值為釘扎能大小，將每組樣品垂直與平行磁場的釘扎能和對應磁場提取出後得到 $\frac{U}{k_B} - H$ 的關係圖，如圖 4.27 所示，其中(a)、(b)、(c)、(d)分別為 N300、NST320、NST350、NST170。對於 N300 和 NST320 兩組樣品而言，它們的釘扎能與磁場的關係為 Power-Law，對於 NST350 而言就是單純的線性關係，對於 NST170 而言則是磁場的對數與釘扎能呈線性關係。

有論文指出，在純淨的二維超導體中，釘扎能 U 會遵循對磁場的對數關係^[60]。而在四組樣品中 NST170 符合這一特點，如圖 4.27(d)所示。這與在二維

超導體 1T-MoS₂^[61]、Mo₂C^[62]中觀察到 $U(H) - \ln(H)$ 的線性關係行為一致，可作為樣品 NST170 具有二維超導性質的證據之一。

通過改寫公式(2.31)可得到

$$\ln \rho_m = \ln \rho_0 - \frac{U}{k_B T_m} \quad (4.9)$$

代入

$$U = U_0 \ln \frac{H_0}{H} \quad (4.10)$$

得到

$$\ln \rho_m = \ln \rho_0 - \frac{U_0}{k_B T_m} \ln \frac{H_0}{H} \quad (4.11)$$

令 $p = \frac{U_0}{k_B T_m}$ ，公式(4.11)可簡化成

$$\ln \frac{\rho_0}{\rho_m} = \ln \left(\frac{H}{H_0} \right)^{-p} \quad (4.12)$$

將等號左邊的電阻率同時更換成電阻得到

$$\ln \frac{R_0}{R_m} = \ln \left(\frac{H}{H_0} \right)^{-p} \quad (4.13)$$

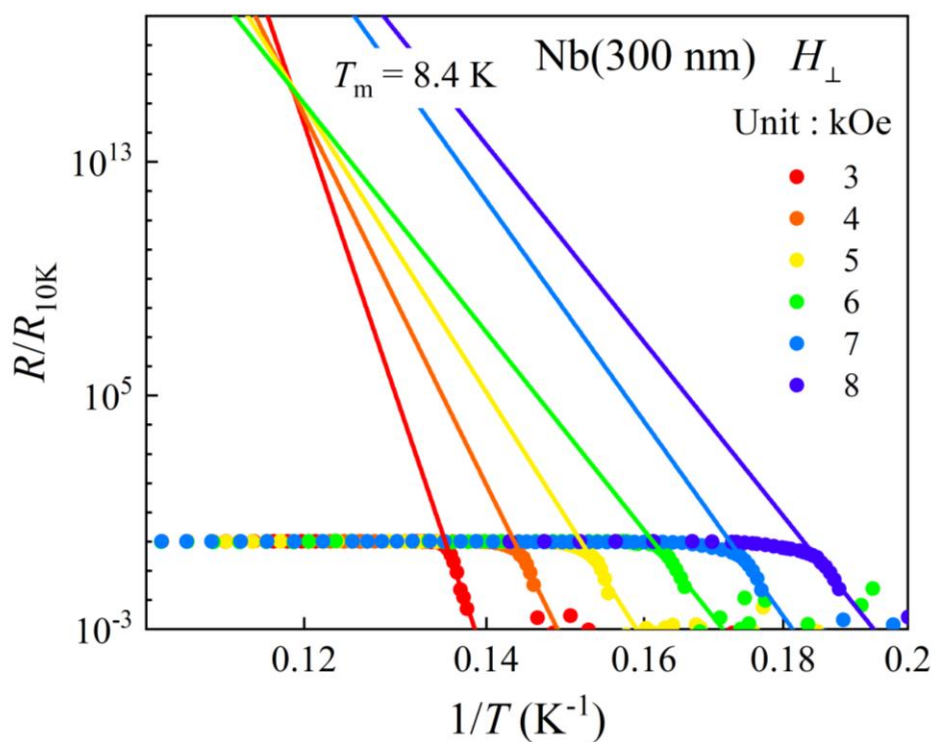
圖 5.27 展示了在垂直磁場下從 Arrhenius 圖中提取的 $\ln R_0 - \ln H$ 關係，其斜率 $p \cong 80$ 。通過 4.27(d)中提取 $\frac{U_0}{k_B}$ 的數值為 254，其與 T_m 的比值為 47，比實際的 p 小。

而 N300、NST320、NST350 三組樣品的 Arrhenius 圖並沒有體現出二維的特性。

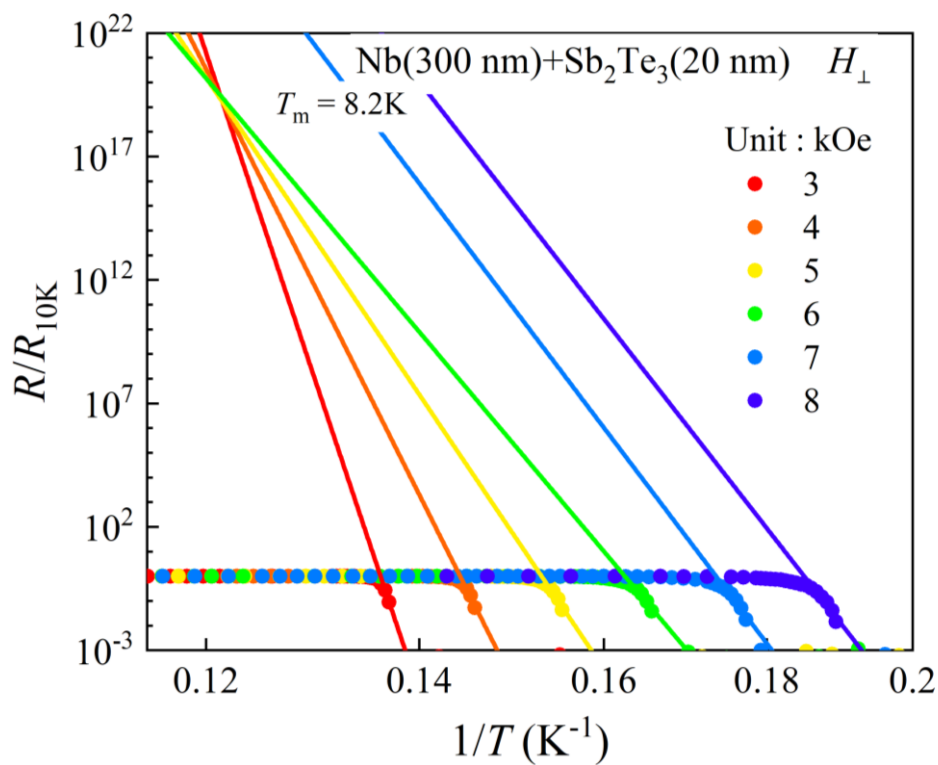




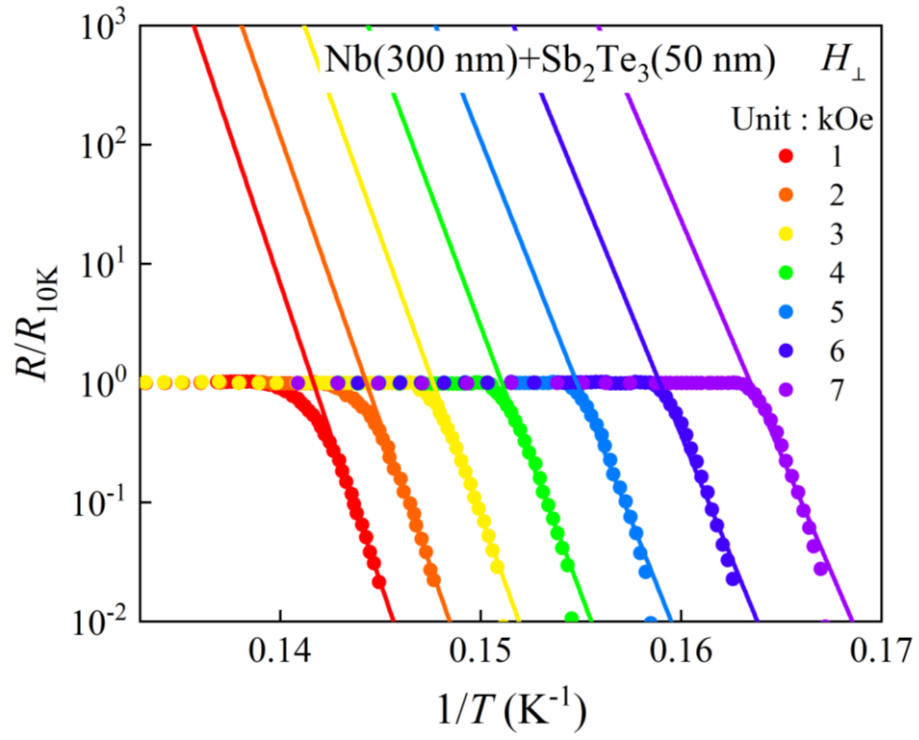
(a)



(b)



(c)



(d)

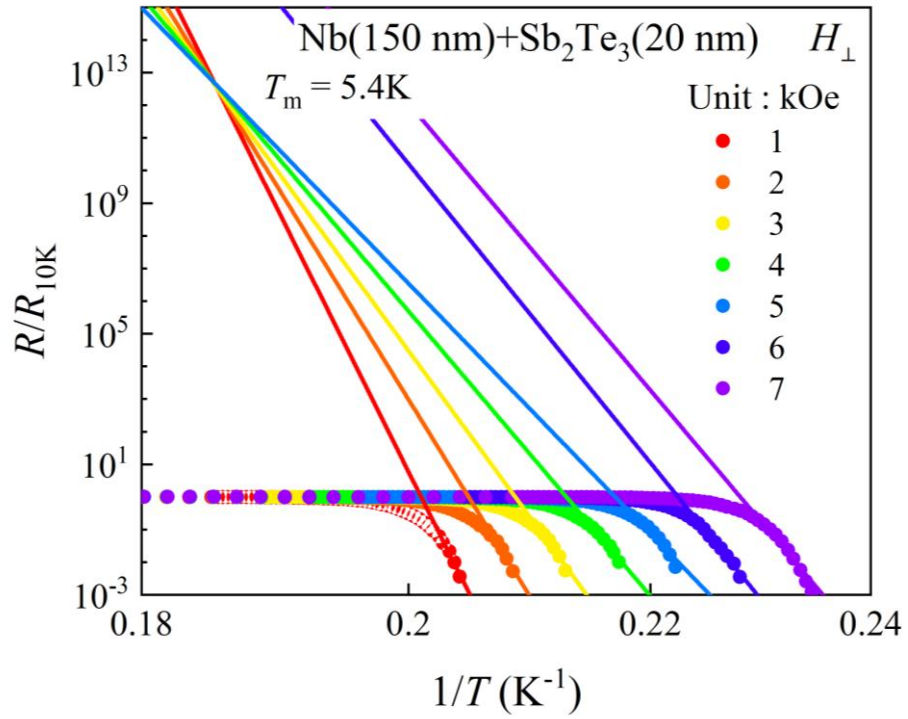
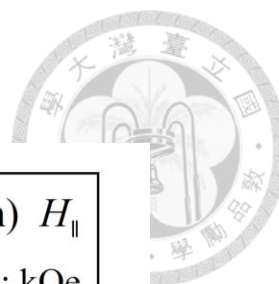
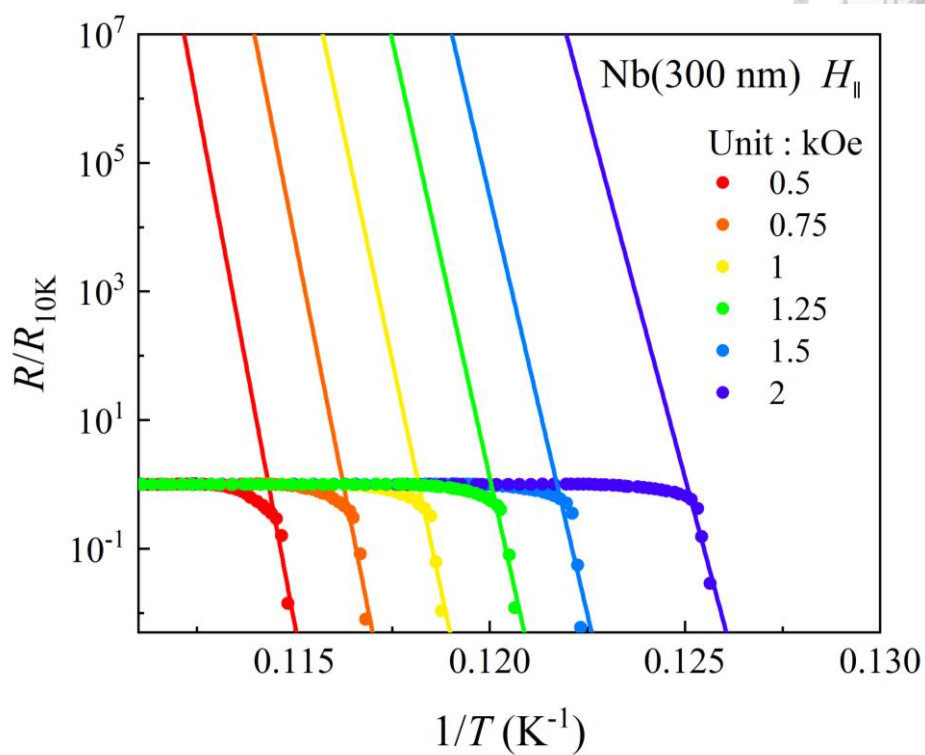


圖 4.25 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 在不同大小的垂直磁場下之 Arrhenius

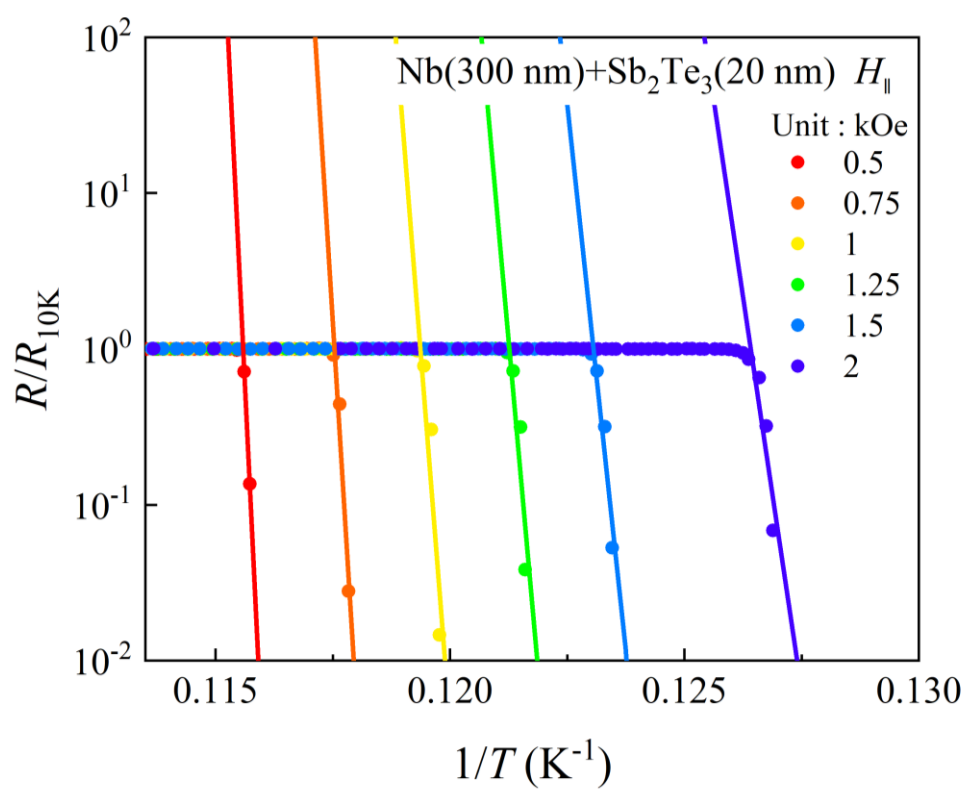
關係圖。縱坐標為電阻歸一值取對數後的結果。



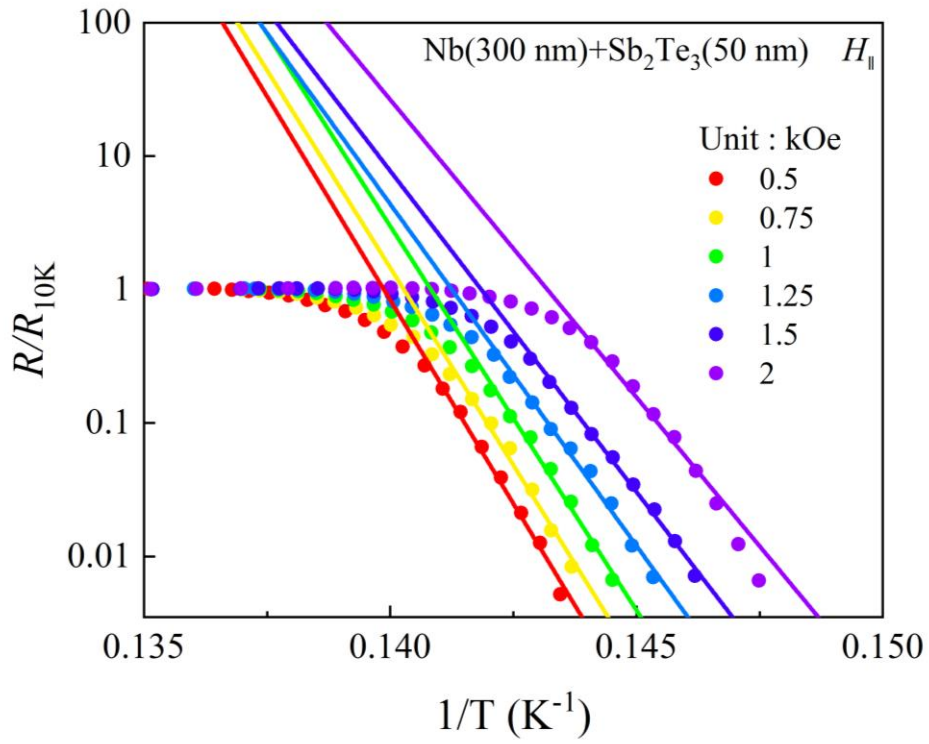
(a)



(b)



(c)



(d)

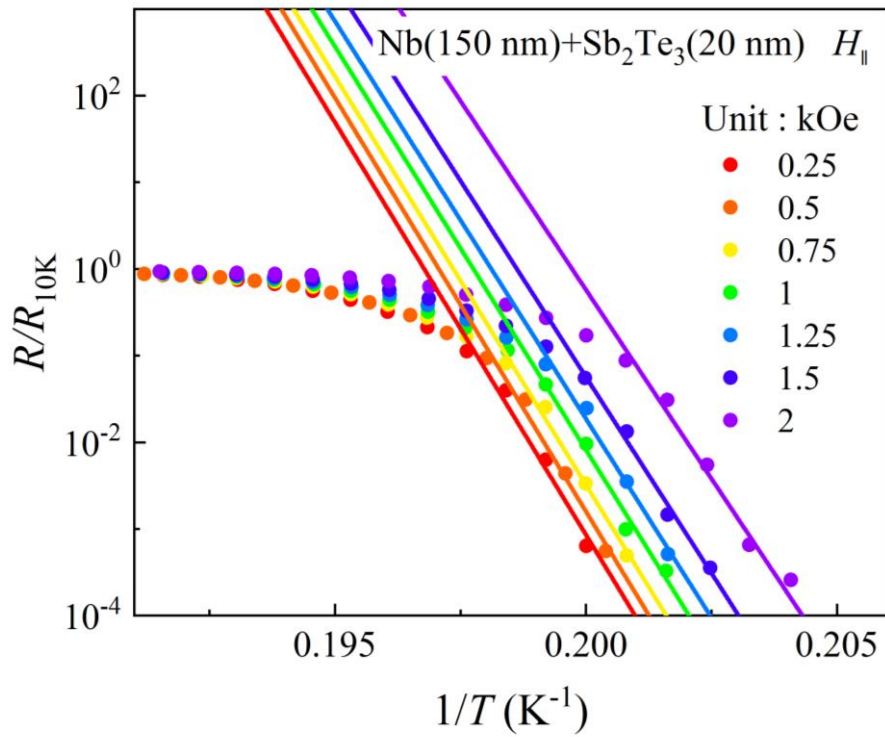
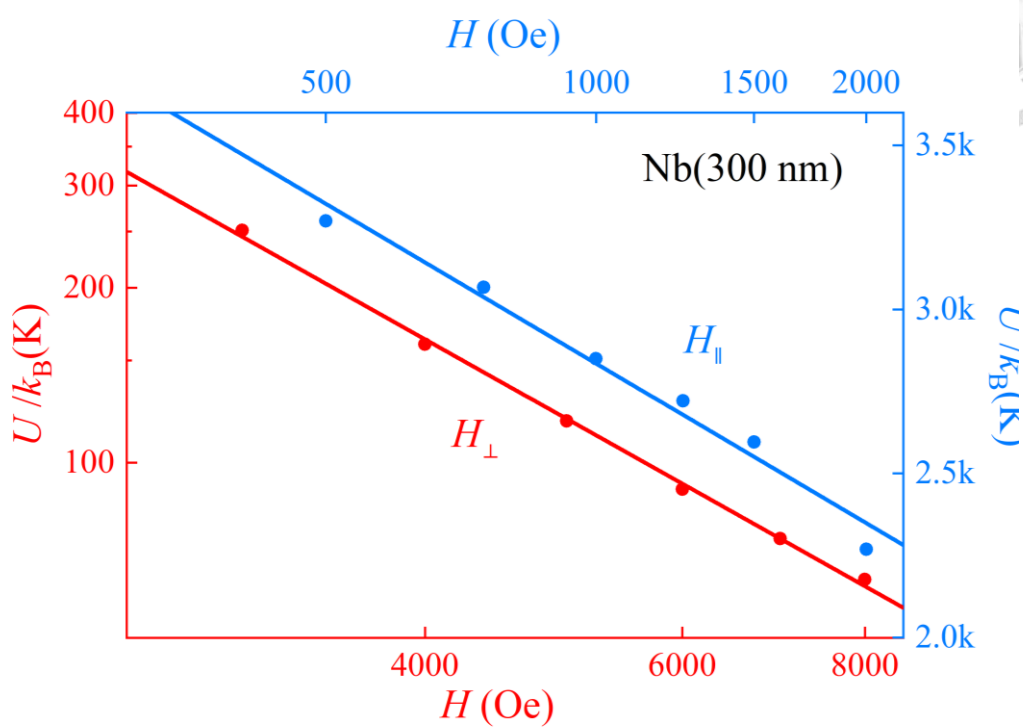


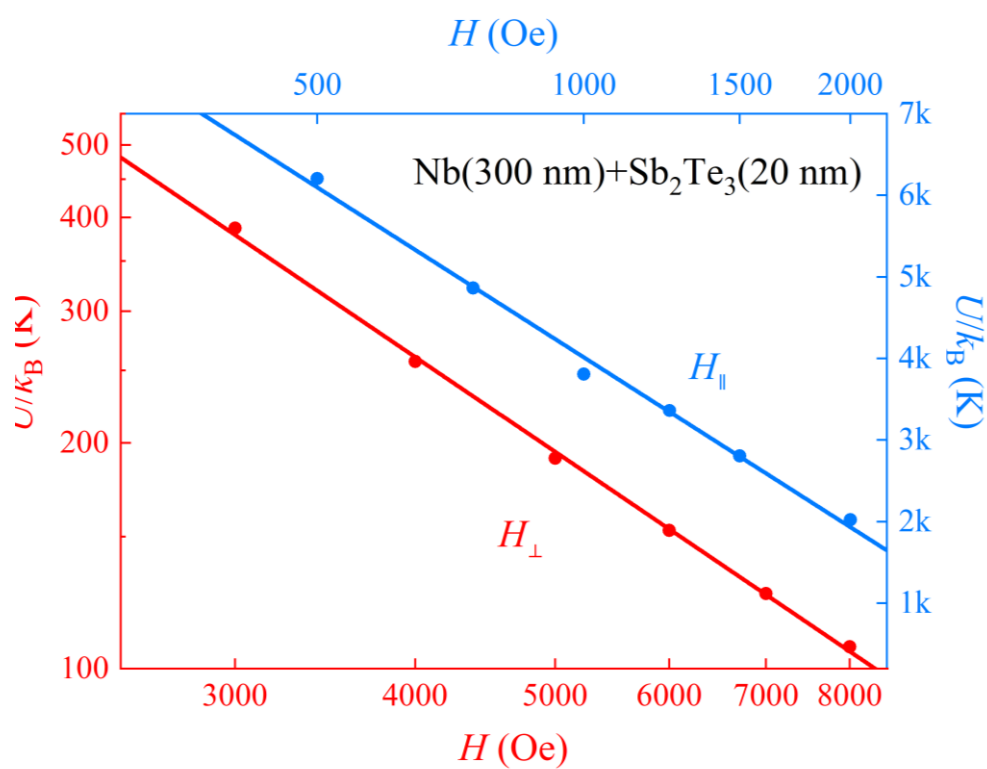
圖 4.26 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 在不同大小的平行磁場下之 Arrhenius 關係圖。縱坐標為電阻歸一值取對數後的結果。



(a)



(b)



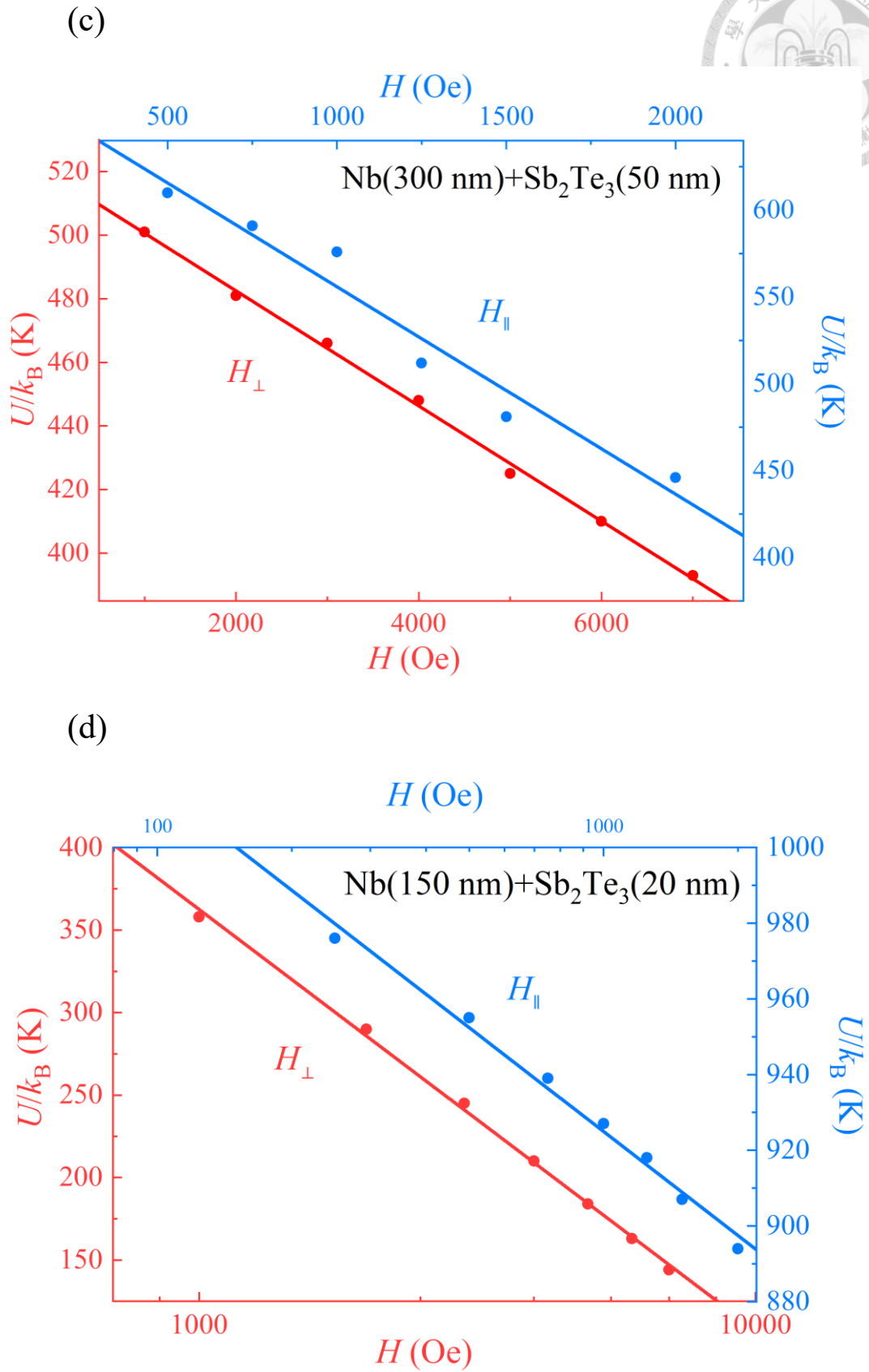


圖 4.27 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 釘扎能與其對應磁場關係圖。紅色部分為 $H \parallel c$ 的情況，藍色部分為 $H \parallel ab$ 的情況。

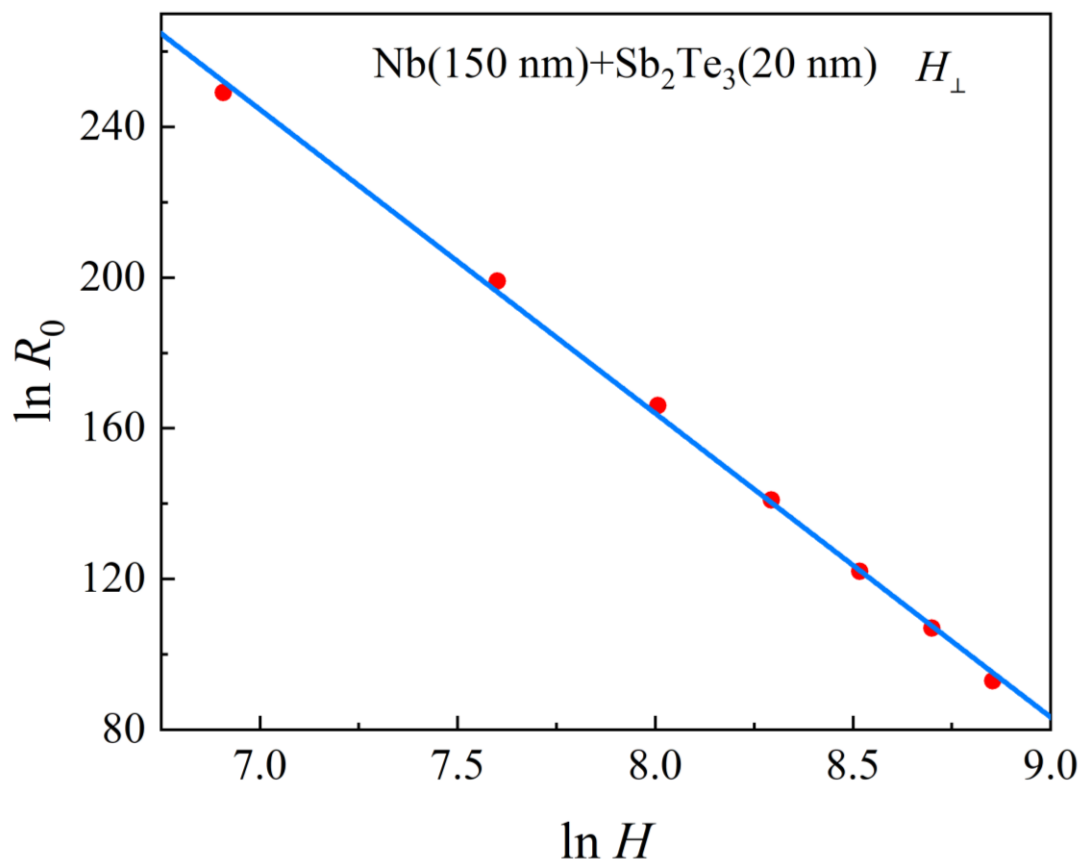


圖 4.28 樣品 NST170 在垂直磁場下 $\ln R_0$ 與 $\ln H$ 之關係圖。藍色實線為線性擬合結果。

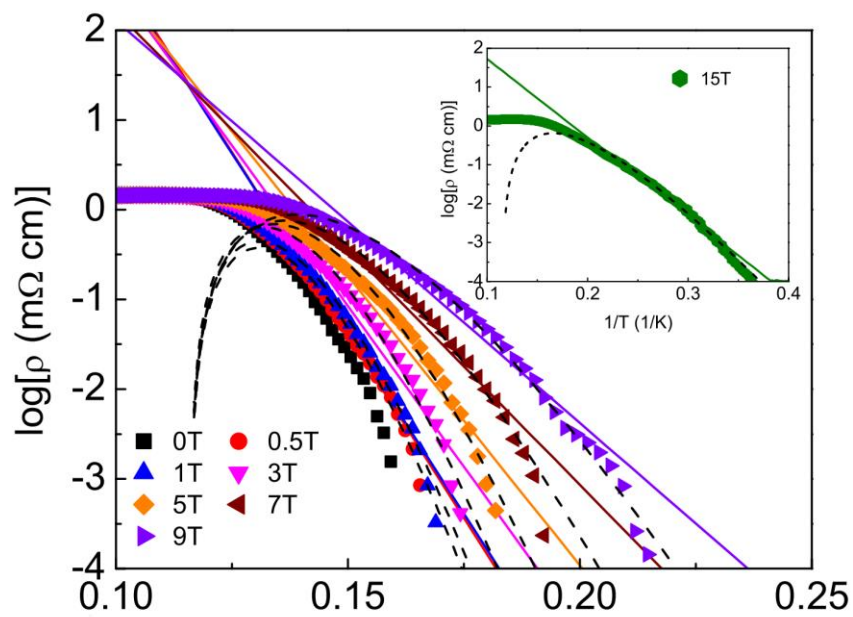


圖 4.29 $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ Arrhenius 關係圖。[64]



4.2.8 BKT 相變量測

根據 2.3.6 的討論可知，可以通過量測樣品的電傳輸特性是否具有 BKT 相變的特徵來證實所觀察到的二維超導性。BKT 轉變時的溫度用 T_{BKT} 來表示，在該溫度以下，系統會處於一種有序狀態。

圖 4.29 展示了四組樣品在對數-對數尺度下的 I - V 曲線，則圖中擬合直線表示 Power Law 行為，而其斜率為次方數 α ，即 $V \propto I^\alpha$ 。按照 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ 異質結構^[57]中所描述的那樣，綫性擬合通常會應用於 I - V 非綫性區域附近，即剛好低於臨界電流 $I < I_c$ 的位置。

眾所周知，標準的 BKT 躍遷是在零磁場下進行的，有序相中的渦旋-反渦旋對以成對的方式出現，當溫度逐漸接近 T_{BKT} 時，渦旋和反渦旋開始解纏，而有磁場存在的情況下。BKT 相變的起始溫度則會降低，也就意味著 BKT 相變將會被抑制。所以本論文在零磁場的基礎上額外增加了 5 Oe(10 Oe) 的磁場，以確定這一現象，如圖 4.30 和 4.31 所示。圖 4.30(a)~(d) 分別為 N300、NST320、NST350 以及 NST170 在 5 Oe 磁場下的 I - V 關係圖。圖 4.31(a)、(b) 為 N300 和 NST350 在 10 Oe 磁場下的 I - V 關係圖。

以樣品 NST320 為例，如圖 4.29(b) 所示， I - V 曲線在 8.87 K 及以上的溫度基本重合，且斜率為 1，表明其遵循歐姆定律的特徵，而當溫度降至 8.86 K 時，斜率已經略過超過 3，標志著 BKT 相變已經開始，而隨溫度繼續降低 α 值穩步增加。

與樣品 N300 和 NST320 α 值快速跳躍增加相比，樣品 NST350 和 NST170 兩組樣品 α 值隨溫度變化的幅度較小，這兩組樣品的共同點就是 Sb_2Te_3 層比例較大，所以猜測 Sb_2Te_3 在一定程度上會抑制系統發生 BKT 相變。

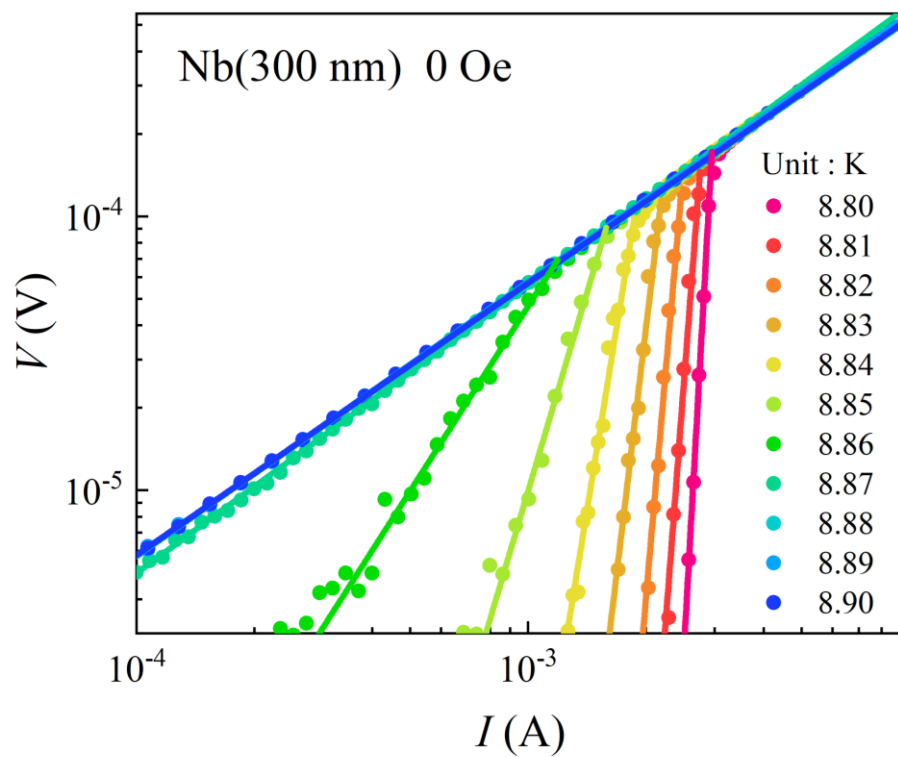
另外值得注意的一點是有別於其他樣品，NST170 其 α 值隨溫度變化不是綫性而更偏向於指數的形式，這也與二維超導材料 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ 異質結構^[57]的行為一致，進一步證明其具備二維的特性。利用綫性差乘方式可得到樣品 N300、NST320、NST350、NST170 精確的 T_{BKT} 值分別為 8.857 K、8.861 K、7.002 K 以及 5.021 K。而當施加 5 Oe 小磁場時，其 T_{BKT} 下降至 8.855 K、8.860 K、6.995 K、5.001 K，說明在加磁場的情況下，四組樣品的 BKT 相變過程確實受到一定程度的抑制，其具體變化分別如圖 5.31(a)~(d) 所示。

正如二維超導體的 BKT 理論所描述的那樣，在溫度略高於 T_{BKT} 時，零磁場下電阻隨溫度變化關係預測為 HN(Halperin-Nelson)關係^[63]的形式

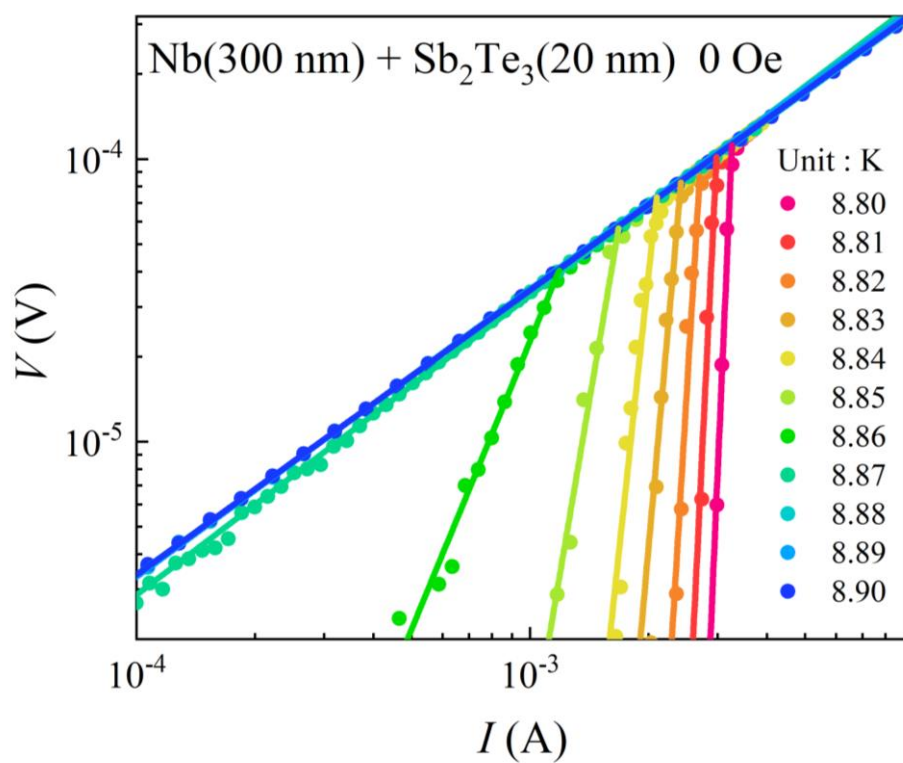
$$\rho(T) = \rho_n e^{-bt^{-\frac{1}{2}}} \quad (4.12)$$

其中 $t = T - T_{\text{BKT}}$ ， ρ_n 和 b 為材料特定參數。結果如圖 4.32(a)~(d)插圖所示， T_{BKT} 附近的 R - T 曲綫可以較好地擬合 HN 關係，其 b 值分別為 $0.004\text{K}^{1/2}$ 、 $0.008\text{K}^{1/2}$ 、 $0.003\text{K}^{1/2}$ 、 $0.016\text{K}^{1/2}$ ，這也可以作為樣品 NST170 為二維超導體的證據之一。

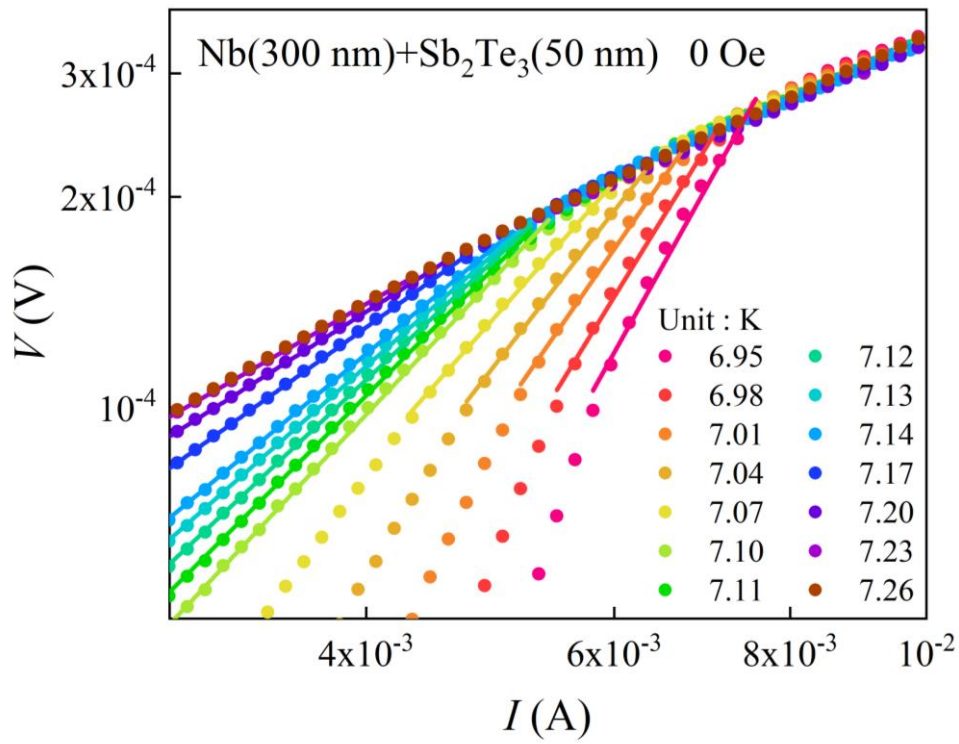
(a)



(b)



(c)



(d)

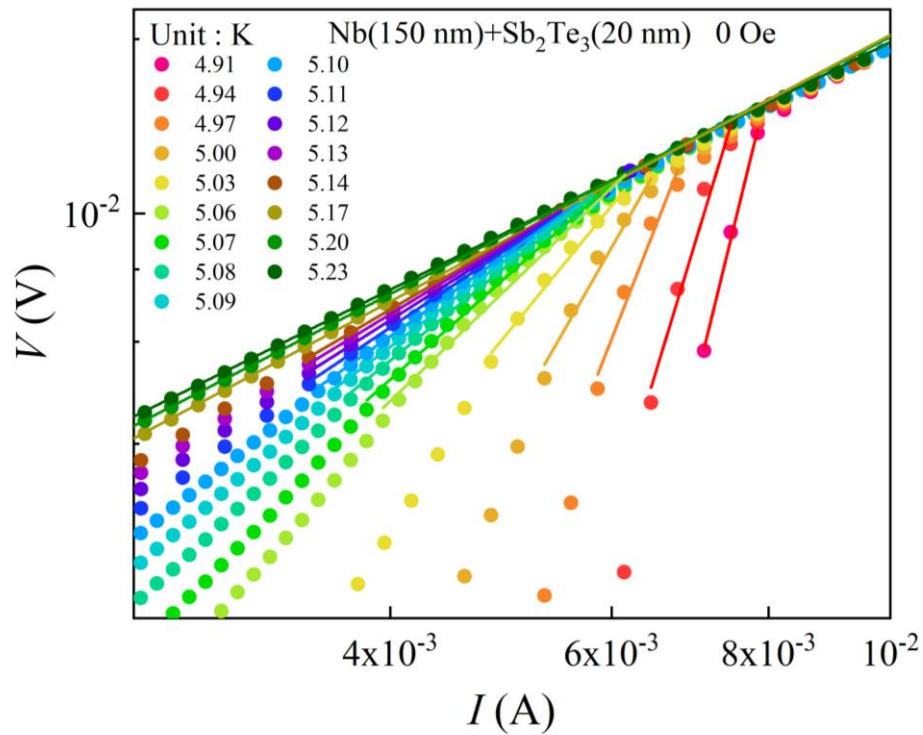
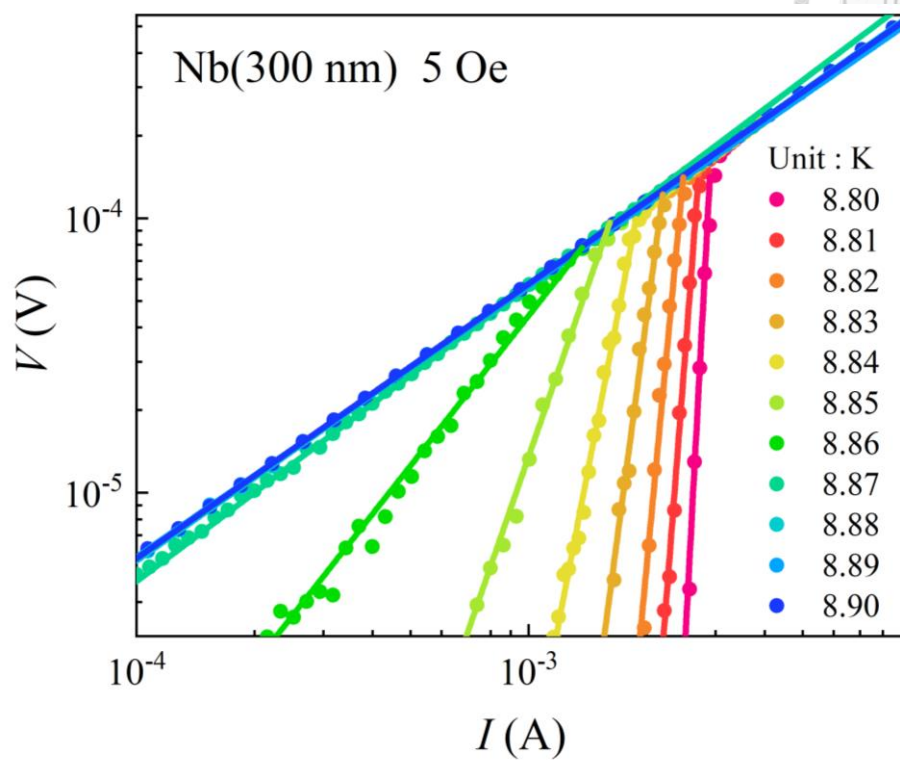


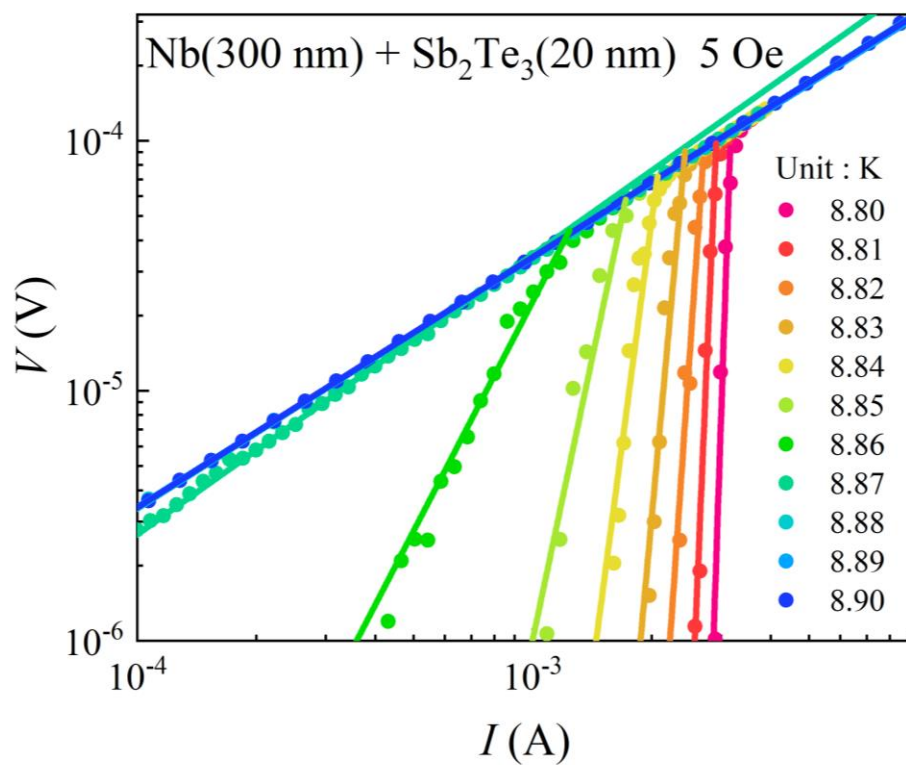
圖 4.30 (a)N300, (b)NST320, (c) NST350, (d)NST170 在零磁場且不同溫度下的 I - V 曲線圖。

各色實線為 I - V 非線性區域附近的線性擬合結果。

(a)



(b)



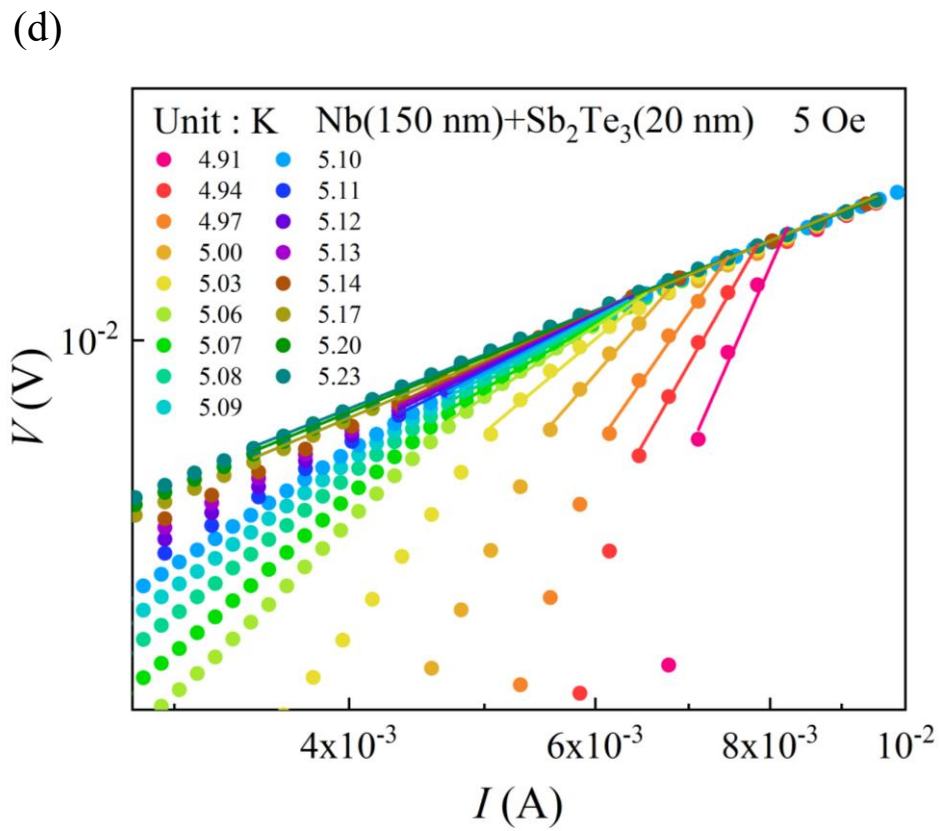
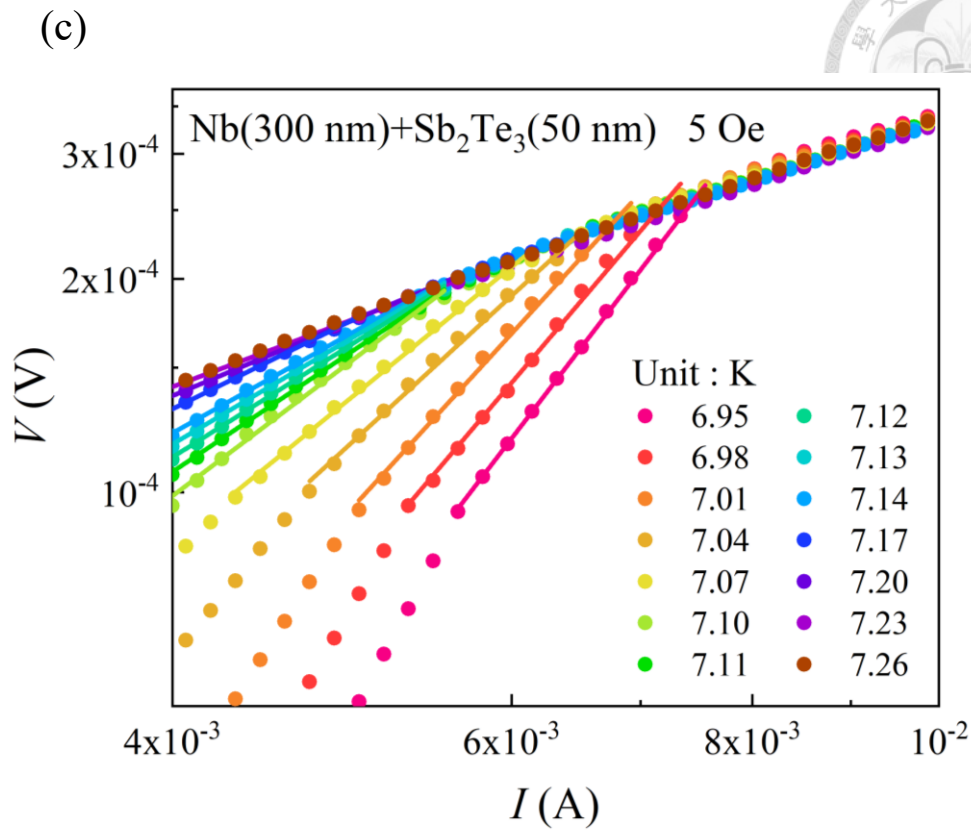
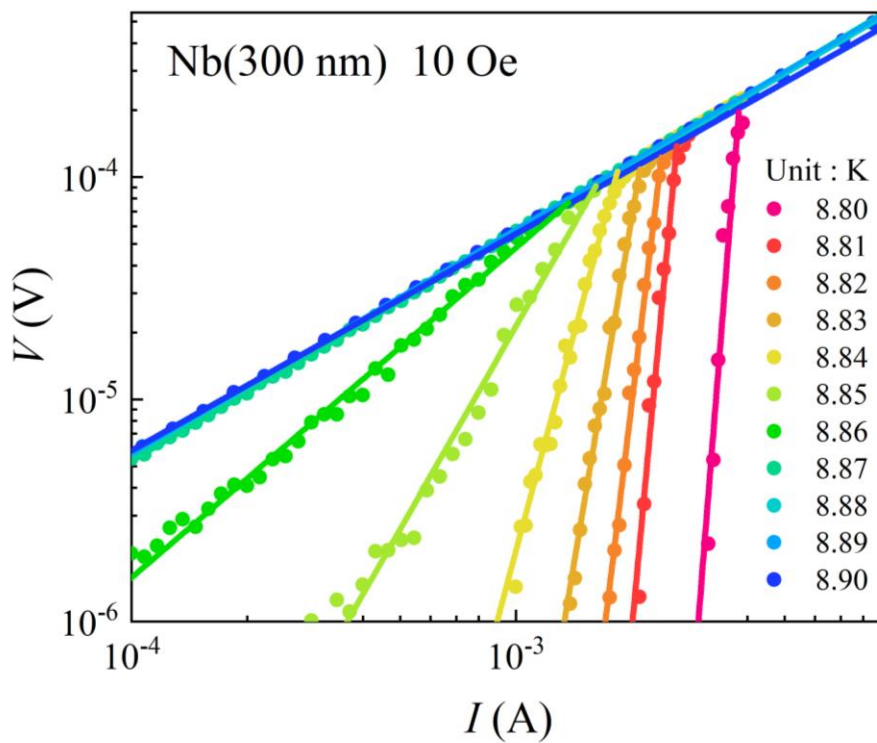


圖 4.31 (a)N300, (b)NST320, (c) NST350, (d)NST170 在 5Oe 磁場且不同溫度下的 I - V 曲線

圖。各色實線為 I - V 非線性區域附近的線性擬合結果。

(a)



(b)

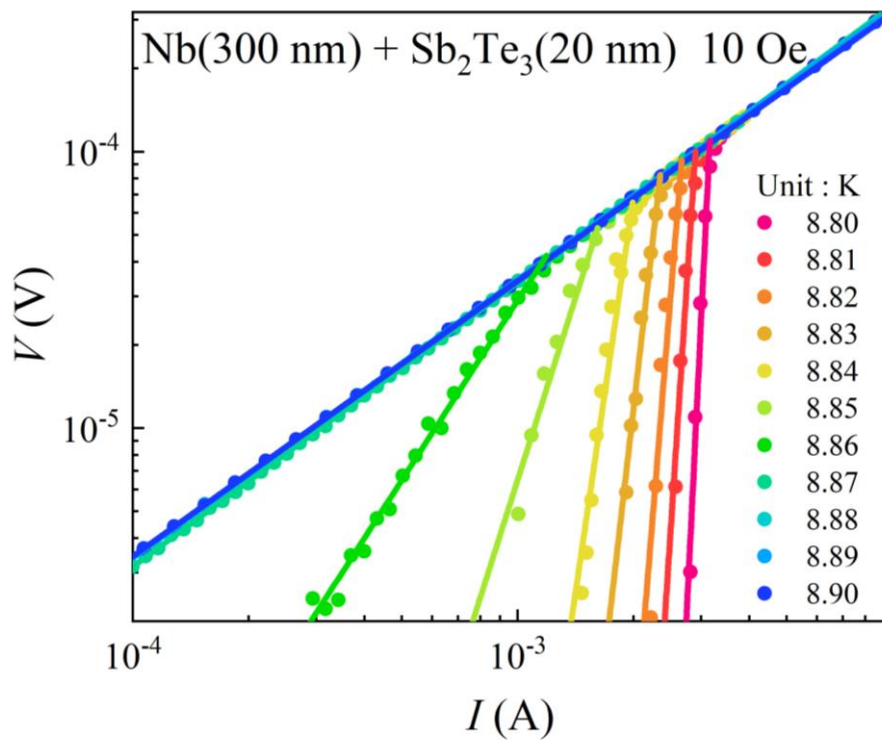
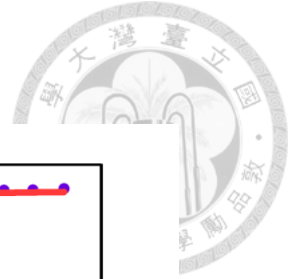
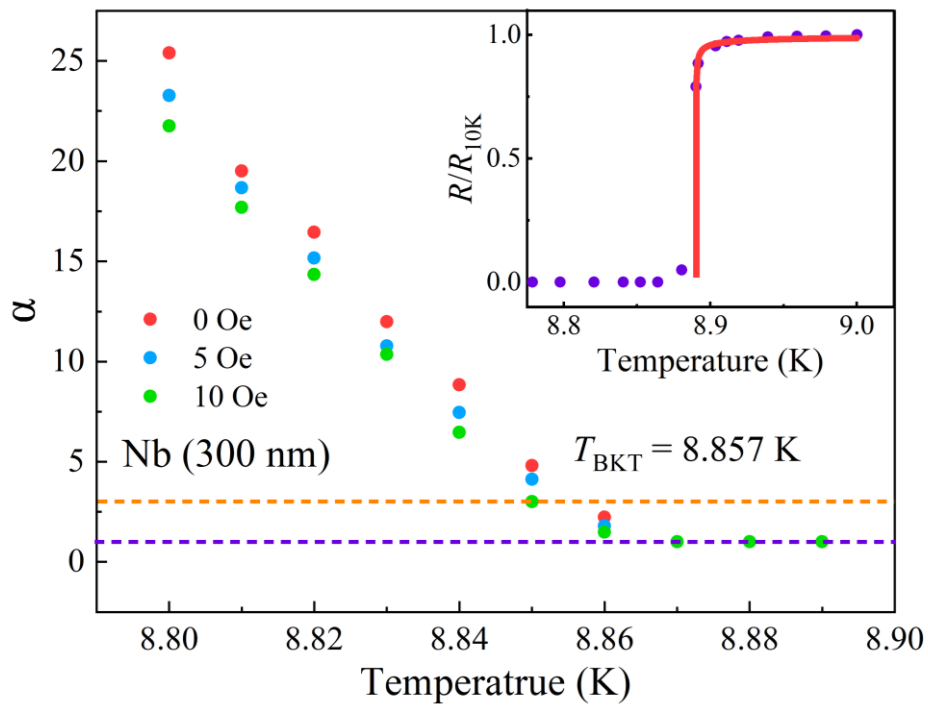


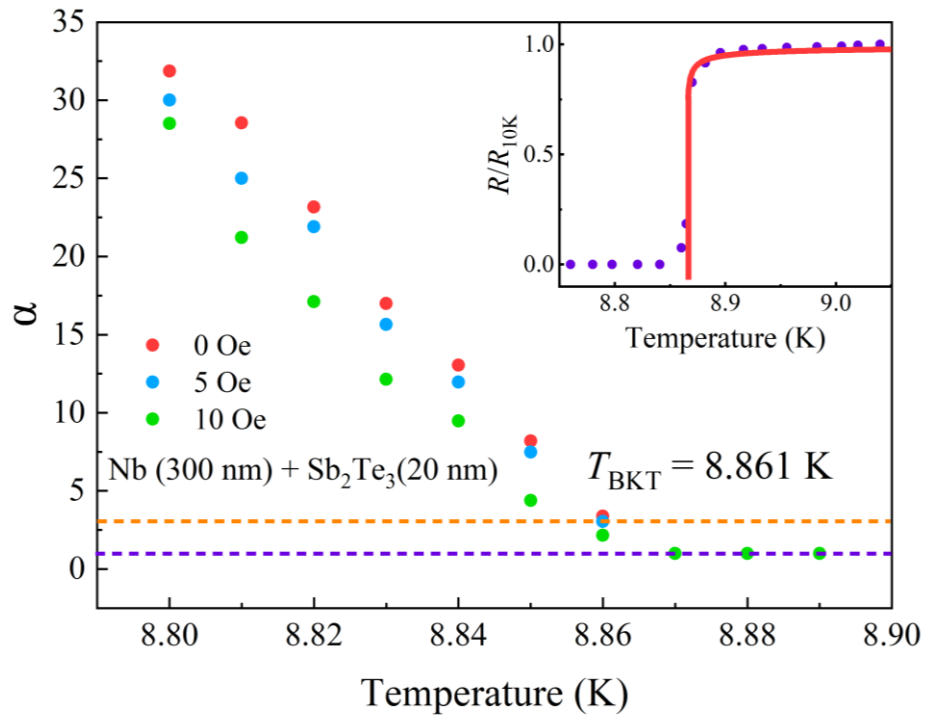
圖 4.32 (a)N300, (b)NST320 在 10Oe 磁場且不同溫度下的 I - V 曲線圖。各色實線為 I - V 非線性區域附近的線性擬合結果。

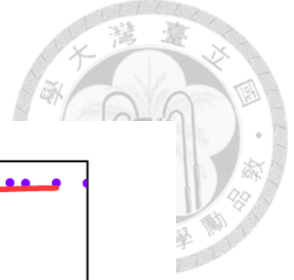


(a)

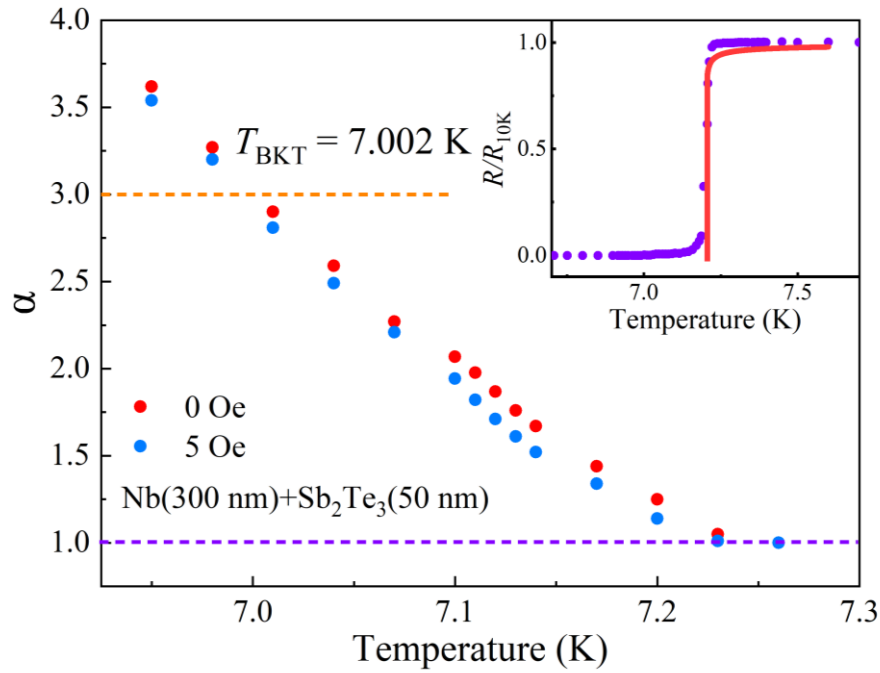


(b)





(c)



(d)

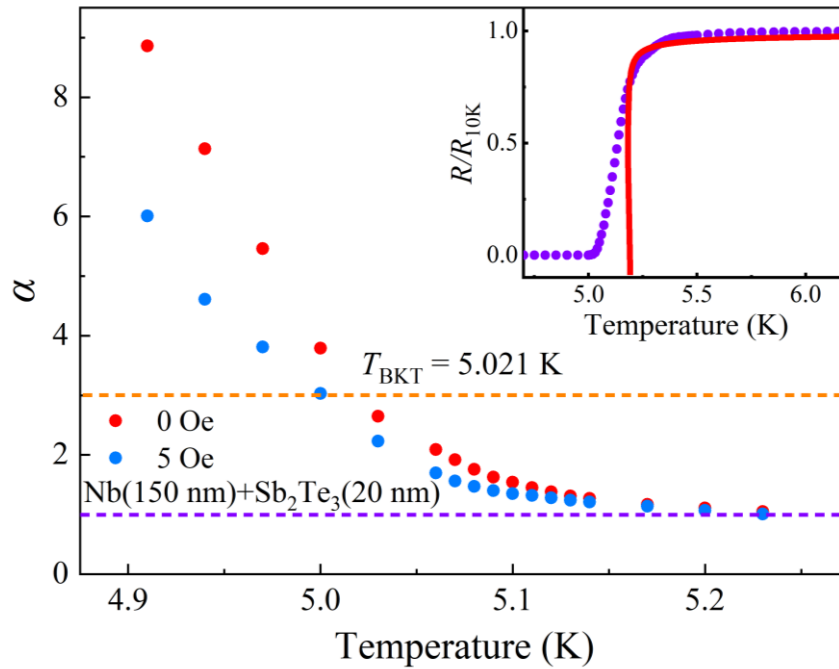


圖 4.33 (a)N300, (b)NST320, (c)NST350, (d)NST170 在不同磁場下 α 值與溫度 T 的關係圖。

橙色虛線為 $\alpha = 3$ 的水平線，標誌 BKT 相變的開始。紫色虛線為 $\alpha = 1$ 的水平線，表示正常態時的情況。插圖為零磁場下電阻歸一值與溫度的關係，紅色實線為 Halperin-Nelson 函數擬合結果。



4.2.9 拓撲特性量測

在 3.2.11 中有討論到，在拓撲超導體中有機會觀察到 ZBCP，但在對樣品 NST350 實際的量測中並沒有出現 ZBCP，如圖 4.33 所示。造成的原因可能有以下兩點：

1. 樣品質量。ZBCP 的觀察需要高質量的拓撲超導材料，如果樣品的製備品質不好，導致內部雜質與缺陷較多，則可能會對電導量測結果產生干擾，使 ZBCP 不明顯或難以觀察。
2. 量測條件。ZBCP 的觀察可能需要非常精準和特殊的量測條件，如果量測條件不夠理想或量測精度不夠高，可能會掩蓋或模糊 ZBCP 的特徵。

根據 dI/dV 的量測結果，可以計算出材料的能隙為 1.594 meV 其與超導臨界溫度的比值 $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ 約為 2.58，大於傳統 BCS 理論計算結果的 1.76。表明該樣品材料是一種非傳統超導材料。

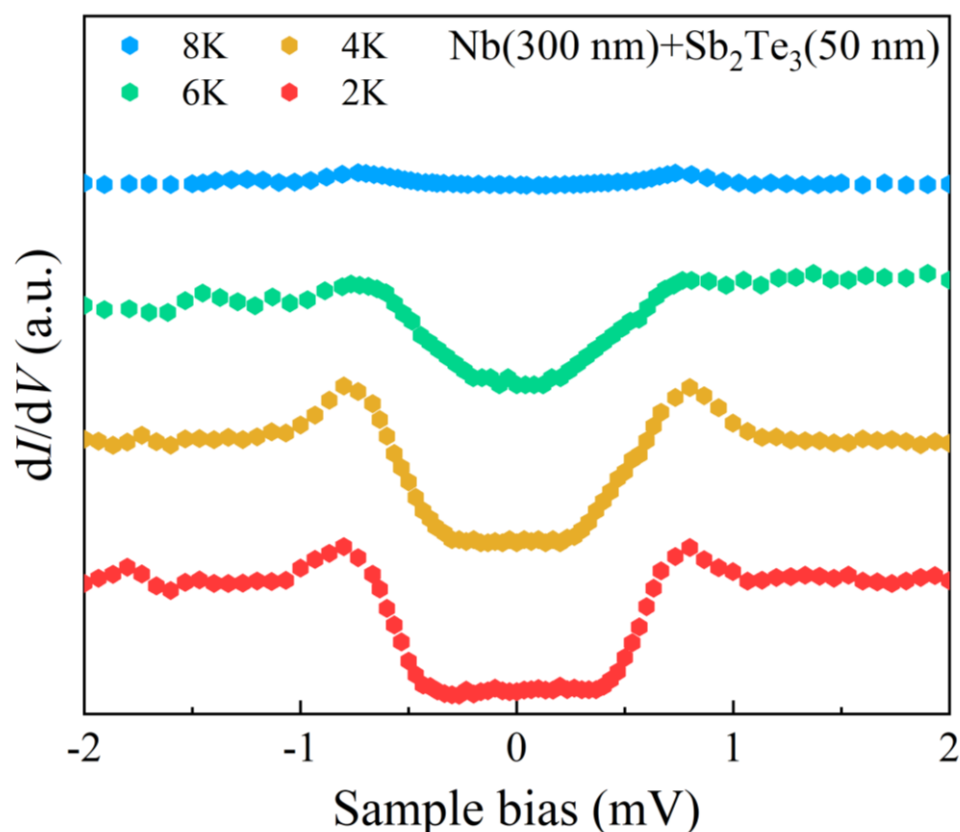


圖 4.34 樣品 NST350 在不同溫度下電導性與偏壓之關係圖。

第五章 結論

本論文將研究結果分為四個部分：Nb 單層薄膜濺鍍參數研究、Nb/Sb₂Te₃ 雙層膜中鄰近效應對系統電磁特性影響之研究、Nb/Sb₂Te₃ 雙層膜的二維超導特性研究以及 Nb/Sb₂Te₃ 雙層膜拓撲特性之研究。

首先，本論文探討了基板溫度、薄膜厚度以及退火過程如何影響 Nb 薄膜的形成，並找出 Nb 薄膜成長最佳條件。結果表明適當的基板溫度(~540°C)和較高的薄膜厚度有利於高 T_c 的 Nb 薄膜的製程，而引入退火過程則會使系統 T_c 下降。在薄膜厚度方面，當 Nb 薄膜厚度小於 120 nm 時，由於 Nb 層和 Si(100) 基板之間晶格失配，薄膜下半部分會呈現無晶相的狀態，對系統 T_c 沒有貢獻，所以整體 T_c 會比較低。在退火方面，起初加入退火過程是為了提高薄膜的結晶度的同時降低薄膜與基板之間的應力，但最終導致薄膜表面平整度下降，即表面更加粗糙，反而降低了 T_c 的值。此外，當晶格常數略微小於等於塊材的晶格常數以及晶粒尺寸增大且均勻分佈時，系統的超導臨界溫度 T_c 會增加。

其次，確定了在 Nb/Sb₂Te₃ 雙層膜之間發生了鄰近效應，在界面處可能具有拓撲超導特性。隨著 Nb 層厚度減少和 Sb₂Te₃ 層厚度增加，系統的 T_c 會不同程度的下降。根據上臨界磁場 H_{c2} 的量測結果，樣品的 $H_{c2}(0)$ 基本隨著 $d_{Nb}/d_{Sb_2Te_3}$ 的增加而增加，Sb₂Te₃ 層會對 Nb 層植入缺陷，導致系統對外部磁場的抵抗能力提高。計算樣品 N300、NST320、NST350、NST170 的相干長度 $\xi(0)$ 分別為 15.5 nm、14.7 nm、7.4 nm 以及 8.1 nm。

第三，在四組樣品上發現了二維超導特性，樣品 NST170 的二維超導特性最為明顯。本論文通過驗證系統釘扎能 U 對外部磁場 H 之間的關係以及觀察系統 BKT 相變的行為來找出樣品存在二維超導特性的證據。在量測系統釘扎能的過程發現樣品 NST170 在平行與垂直樣品表面的磁場下都表現出二維超導特徵，即 $U \propto \ln H$ 。在檢測 BKT 相變時，樣品 NST170 在零磁場的環境下，表現出與其他二維超導樣品相同的行為且零磁場下 $R-T$ 曲線可以較好擬合 HN 關係也可以作為其具備二維超導特性的證據。另外，所有樣品在 5 Oe(10 Oe) 磁場下都出現了預期中的 BKT 相變抑制現象。

最後在樣品 NST350 電導性量測中沒有出現零偏電導峰，其能隙與超導臨界溫度的比值 $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ 為 2.58，大於傳統 BCS 理論計算結果的 1.76。表明該樣品材

料是一種非傳統超導材料。

由於本實驗室設備的限制，無法製程厚度小且 T_c 足夠高的 Nb 薄膜，因此在未來的工作中，可以提高腔體真空度以減少雜質的影響，獲得更純淨更致密的薄膜。更換上層拓撲材料的種類，例如替換成 Bi_2Te_3 ， Bi_2Te_3 與 Sb_2Te_3 都是拓撲絕緣材料，都具有受保護的拓撲邊界態，但 Bi_2Te_3 具有更好熱電性能，可能會對系統有更大的幫助。更換基板種類，可以選用與 Nb 晶格常數更匹配的鎢(W)、鍺(Ge)基板或者擁有高平整和低缺陷密度的石英基板來改善 Nb 薄膜的成長質量和超導性能。此外，對樣品拓撲特性的研究還不夠徹底，需要更加完善更加系統的數據來探究其拓撲特性。

Conclusion

This thesis presents research results divided into four parts: the study of Nb single-layer film sputtering parameters, the investigation of proximity effects on the electromagnetic properties of Nb/Sb₂Te₃ bilayer films, the study of two-dimensional superconducting properties in Nb/Sb₂Te₃ bilayer films, and the examination of the topological properties of Nb/Sb₂Te₃ bilayer films.

Firstly, this paper investigates how substrate temperature, film thickness and annealing process affect the formation of Nb thin films, aiming to identify the optimal conditions for Nb film growth. The results indicate that an appropriate substrate temperature (~540°C) and a higher film thickness are beneficial for the fabrication of high T_c Nb films, while the introduction of an annealing process decreases the system's T_c . Regarding film thickness, when the Nb film thickness is less than 120 nm, the bottom part of the film exhibits an amorphous phase due to lattice mismatch between the Nb layer and the Si(100) substrate, which does not contribute to the system's T_c , resulting in a lower overall T_c . Regarding annealing, initially, the annealing process was intended to improve the film's crystallinity and reduce the stress between the film and the substrate. However, it ultimately led to a decrease in surface smoothness and an uneven grain distribution, thus reducing the value of T_c . Additionally, when the lattice constant is slightly smaller than or equal to the bulk lattice constant, and the grain size increases and is uniformly distributed, the superconducting critical temperature T_c of the system increases.

Secondly, it was confirmed that the proximity effect occurs between the Nb/Sb₂Te₃ bilayer films, suggesting the possibility of topological superconducting properties at the interface. As the Nb layer thickness decreases and the Sb₂Te₃ layer thickness increases, the system's T_c decreases to varying degrees. Based on the measurements of the upper critical field H_{c2} , $H_{c2}(0)$ of the samples is directly related to $d_{\text{Nb}}/d_{\text{Sb}_2\text{Te}_3}$. The Sb₂Te₃ layer introduces defects into the Nb layer, thereby increasing the system's resistance to external magnetic fields. The calculated values of the coherence length $\xi(0)$ for samples N300, NST320, NST350,

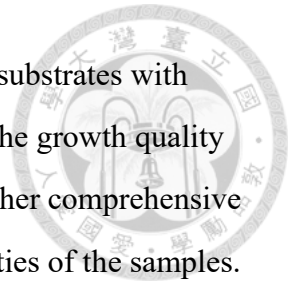
and NST170 are 15.5 nm, 14.7 nm, 7.4 nm, and 8.1 nm, respectively.

Thirdly, two-dimensional superconducting characteristics were observed in four sets of samples, with the NST170 sample exhibiting the most pronounced two-dimensional superconducting behavior. This paper provides evidence of the sample's two-dimensional superconducting characteristics through the relationship between the pinning potential U and the external magnetic field H and by observing the behavior of the system's BKT phase transition. During the measurement of the pinning potential, sample NST170 exhibited two-dimensional superconducting features under magnetic fields parallel and perpendicular to the sample surface, i.e., $U \propto \ln H$. When detecting the BKT phase transition, sample NST170 displayed behavior consistent with other two-dimensional superconducting samples in a zero-field environment, and the R - T curve at zero magnetic field could be well fitted to the HN relationship, further confirming its two-dimensional superconducting characteristics. Additionally, all samples showed the expected suppression of the BKT phase transition at 5 Oe (10 Oe) magnetic fields.

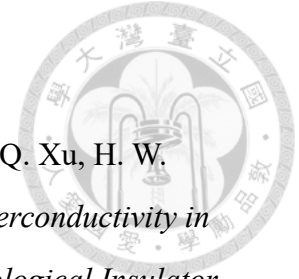
Finally, in the conductivity measurement of sample NST350, no zero-bias conductance peak was observed. The ratio of the energy gap to the superconducting critical temperature $\frac{\Delta}{k_B T_c}$ was found to be 2.58, which is greater than the calculated value of 1.76 based on the traditional BCS theory. This suggests that the material of this sample is a non-traditional superconducting material.

Due to limitations in the equipment of our laboratory, it was not possible to fabricate Nb films with smaller thicknesses and sufficiently high T_c . Therefore, in future work, improving the vacuum level of the chamber to reduce the influence of impurities and obtaining purer and denser films is recommended. Changing the type of topological material in the upper layer, such as replacing it with Bi_2Te_3 , could also be explored. Both Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 are topological insulator materials with protected topological edge states, but Bi_2Te_3 exhibits better thermoelectric performance, which may provide greater assistance to the system. Changing the type of substrate, such as using tungsten (W) or germanium (Ge) substrates with

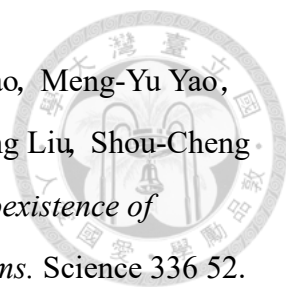
lattice constants more compatible with Nb, or employing quartz substrates with higher surface flatness and lower defect density, could improve the growth quality and superconducting performance of Nb films. Additionally, further comprehensive and systematic data are needed to explore the topological properties of the samples.

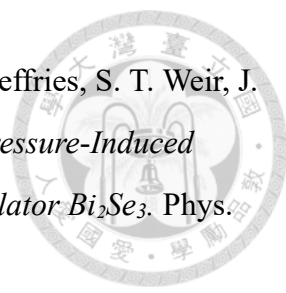


參考文獻



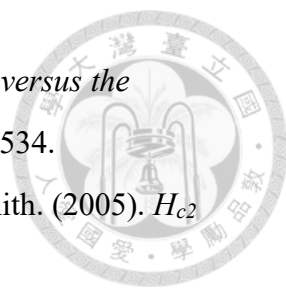
- [1] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava (2010). *Superconductivity in $Cu_xBi_2Se_3$ and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator*. Phys. Rev. Lett. 104, 057001.
- [2] M. Kriener, Kouji Segawa, Zhi Ren, Satoshi Sasaki, and Yoichi Ando (2011). *Bulk Superconducting Phase with a Full Energy Gap in the Doped Topological Insulator $Cu_xBi_2Se_3$* . Phys. Rev. Lett. 106, 127004.
- [3] Satoshi Sasaki, M. Kriener, Kouji Segawa, Keiji Yada, Yukio Tanaka, Masatoshi Sato, and Yoichi Ando (2011). *Topological Superconductivity in $Cu_xBi_2Se_3$* . Phys. Rev. Lett. 107, 217001.
- [4] Niv Levy, Tong Zhang, Jeonghoon Ha, Fred Sharifi, A. Alec Talin, Young Kuk, and Joseph A. Stroscio (2013). *Experimental Evidence for s-Wave Pairing Symmetry in Superconducting $Cu_xBi_2Se_3$ Single Crystals Using a Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett. 110, 117001.
- [5] Zhongheng Liu, Xiong Yao, Jifeng Shao, Ming Zuo, Li Pi, Shun Tan, Changjin Zhang and Yuheng Zhang (2015). *Superconductivity with Topological Surface State in $Sr_xBi_2Se_3$* . J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 33, 10512–10515.
- [6] Shruti, V. K. Maurya, P. Neha, P. Srivastava, and S. Patnaik (2015). *Superconductivity by Sr intercalation in the layered topological insulator Bi_2Se_3* . Phys. Rev. B 92, 020506(R).
- [7] B. J. Lawson, Paul Corbae, Gang Li, Fan Yu, Tomoya Asaba, Colin Tinsman, Y. Qiu, J. E. Medvedeva, Y. S. Hor, and Lu Li (2016). *Multiple Fermi surfaces in superconducting Nb-doped Bi_2Se_3* . Phys. Rev. B 94, 041114(R).
- [8] M. P. Smylie, H. Claus, U. Welp, W.-K. Kwok, Y. Qiu, Y. S. Hor, and A. Snezhko (2016). *Evidence of nodes in the order parameter of the superconducting doped topological insulator $Nb_xBi_2Se_3$ via penetration depth measurements*. Phys. Rev. B 94, 180510(R).

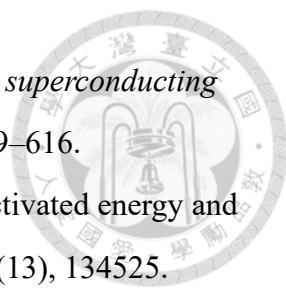
- 
- [9] Mei-Xiao Wang, Canhua Liu, Jin-Peng Xu, Fang Yang, Lin Miao, Meng-Yu Yao, C. L. Gao, Chenyi Shen, Xucun Ma, X. Chen, Zhu-An Xu, Ying Liu, Shou-Cheng Zhang, Dong Qian, Jin-Feng Jia, Qi-Kun Xu (2012). *The Coexistence of Superconductivity and Topological Order in the Bi_2Se_3 Thin Films*. Science 336 52.
- [10] Jin-Peng Xu, Canhua Liu, Mei-Xiao Wang, Jianfeng Ge, Zhi-Long Liu, Xiaojun Yang, Yan Chen, Ying Liu, Zhu-An Xu, Chun-Lei Gao, Dong Qian, Fu-Chun Zhang, and Jin-Feng Jia (2014). *Artificial Topological Superconductor by the Proximity Effect*. Phys. Rev. Lett. 112, 217001.
- [11] Jin-Peng Xu, Mei-Xiao Wang, Zhi Long Liu, Jian-Feng Ge, Xiaojun Yang, Canhua Liu, Zhu An Xu, Dandan Guan, Chun Lei Gao, Dong Qian, Ying Liu, Qiang-Hua Wang, Fu-Chun Zhang, Qi-Kun Xue, and Jin-Feng Jia (2015). *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*. Phys. Rev. Lett. 114, 017001.
- [12] Hao-Hua Sun, Kai-Wen Zhang, Lun-Hui Hu, Chuang Li, Guan-Yong Wang, Hai-Yang Ma, Zhu-An Xu, Chun-Lei Gao, Dan-Dan Guan, Yao-Yi Li, Canhua Liu, Dong Qian, Yi Zhou, Liang Fu, Shao-Chun Li, Fu-Chun Zhang, and Jin-Feng Jia (2016). *Majorana Zero Mode Detected with Spin Selective Andreev Reflection in the Vortex of a Topological Superconductor*. Phys. Rev. Lett. 116, 257003.
- [13] Zhang J L, Zhang S J, Weng H M, Zhang W, Yang L X, Liu Q Q, Feng S M, Wang X C, Yu R C, Cao L Z, Wang L, Yang W G, Liu H Z, Zhao W Y, Zhang S C, Dai X, Fang Z, Jin C Q (2010). *Pressure-induced superconductivity in topological parent compound Bi_2Te_3* . Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108 24.
- [14] Chao Zhang, Liling Sun, Zhaoyu Chen, Xingjiang Zhou, Qi Wu, Wei Yi, Jing Guo, Xiaoli Dong, and Zhongxian Zhao (2011). *Phase diagram of a pressure-induced superconducting state and its relation to the Hall coefficient of Bi_2Te_3 single crystals*. Phys. Rev. B 83, 140504(R).

- 
- [15] Kevin Kirshenbaum, P. S. Syers, A. P. Hope, N. P. Butch, J. R. Jeffries, S. T. Weir, J. J. Hamlin, M. B. Maple, Y. K. Vohra, and J. Paglione (2013). *Pressure-Induced Unconventional Superconducting Phase in the Topological Insulator Bi_2Se_3* . Phys. Rev. Lett. 111, 087001.
- [16] J. Zhu, J. L. Zhang, P. P. Kong, S. J. Zhang, X. H. Yu, J. L. Zhu, Q. Q. Liu, X. Li, R. C. Yu, R. Ahuja, W. G. Yang, G. Y. Shen, H. K. Mao, H. M. Weng, X. Dai, Z. Fang, Y. S. Zhao and C. Q. Jin (2013). *Superconductivity in Topological Insulator Sb_2Te_3 Induced by Pressure*. 2013 Sci. Rep. 3 2016.
- [17] Ettore Majorana (1937). *Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone*. Nuovo Cimento 14 171.
- [18] Gregory Moore and Nicholas Read (1991). *Nonabelions in the fractional quantum hall effect*. Nuclear Physics B360 (1991) 362-396.
- [19] A.Yu.Kitaev (2003). *Fault-tolerant quantum computation by anyons*. Annals of Physics 303 (2003) 2–3.
- [20] Chetan Nayak, Steven H. Simon, Ady Stern, Michael Freedman, and Sankar Das Sarma (2008). *Non-Abelian anyons and topological quantum computation*. Rev. Mod. Phys. 80, 1083.
- [21] Frank Wilczek (2009). *Majorana returns*. Nature Physics volume 5, 614–618.
- [22] Jason Alicea (2012). *New directions in the pursuit of Majorana fermions in solid state systems*. Rep. Prog. Phys. 75 076501.
- [23] C.W.J. Beenakker (2013). *Search for Majorana Fermions in Superconductors*. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2013. 4:113–36.
- [24] David R. Lide (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. CRC Press.
- [25] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça (2016). *Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects*. Department of Physics & I3N, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.
- [26] Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang (2011). *Topological insulators and superconductors*. Rev. Mod. Phys. 83, 1057.

- 
- [27] M. Z. Hasan and C. L. Kane (2010). *Colloquium: Topological insulators*. Rev. Mod. Phys. 82, 3045.
- [28] Liang Fu and C. L. Kane (2008). *Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator*. Phys. Rev. Lett. 100, 096407.
- [29] Onnes, H.K. (1911). *The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures*. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 12, 1.
- [30] Meissner, W. and R. Ochsenfeld (1933). *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*. Naturwissenschaften , 21.
- [31] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer (1957). *Microscopic Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. 106, 162.
- [32] J. G. Bednorz and K. A. Müller (1986). *Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter volume 64, pages189–193.
- [33] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu (1987). *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Phys. Rev. Lett. 58, 908.
- [34] Hiroshi Maeda, Yoshiaki Tanaka, Masao Fukutomi and Toshihisa Asano (1988). *A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element*. Jpn. J. Appl. Phys. 27 L209.
- [35] Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono (2006). *Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP*. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 31, 10012–10013.
- [36] Poole. C.P. (2014). *Phenomenon of superconductivity, in Superconductivity(Third Edition)*. Elsevier: London. p. 33-85.
- [37] H.A.BorgesM.A.Continentino (1991). *Pressure study of the paraconductivity of high T_c superconductors*. Volume 80, Issue 3.
- [38] C. Kittel. (2005). *Introduction to Solid state Physics, (8th ed.)*. John Wiley & Sons, Inc.

- 
- [39] Gorter, C.J. and H. Casimir (1934). *On supraconductivity I*. Physica. 1(1): p.306-320.
- [40] John Bardeen (1958). *Two-Fluid Model of Superconductivity*. Phys. Rev. Lett. 1, 399.
- [41] Gorter, C.J. (1955). *Chapter I The Two Fluid Model for Superconductors and Helium II*, in *Progress in Low Temperature Physics*. Elsevier. p. 1-16.
- [42] F. London and H. London (1935). *The electromagnetic equations of the superconductor*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A -Mathematical and Physical Sciences, 1935. 149(866): p. 71-88.
- [43] Michael Tinkham (2004). *Introduction to Superconductivity: Second Edition*. Mineola, N.Y: Dover Publications.
- [44] L. Landau (1930). *Diamagnetismus der Metalle*. Zeitschrift für Physik.
- [45] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad (1963). *Flux Creep in Hard Superconductors*. Phys. Rev. 131, 2486.
- [46] Seunghun Lee, Xiaohang Zhang, Yangang Liang, Sean W. Fackler, Jie Yong, Xiangfeng Wang, Johnpierre Paglione, Richard L. Greene, and Ichiro Takeuchi (2016). *Observation of the Superconducting Proximity Effect in the Surface State of SmB_6 Thin Films*. Phys. Rev. X 6, 031031.
- [47] I.L.Landau and I.A.Parshin (1994). *Increase in the superconducting transition temperature of thin films as a result of a normal metal deposition on their surface*. Physica B: Condensed Matter, Volumes 194–196.
- [48] Sasaki, S., Kriener, M., Segawa, K., Yada, K., Tanaka, Y., Sato, M., & Ando, Y. (2011). *Topological superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$* . Physical review letters, 107(21), 217001.
- [49] Mackenzie, A. P., & Maeno, Y. (2000). *P-wave superconductivity*. Physica B: Condensed Matter, 280(1-4), 148-153.
- [50] Neelesh Kumar Jain, Mayur Sawant, Sagar Hanmant Nikam, Suyog Jhavar (2016). *Metal Deposition: Plasma-Based Processes*. Taylor and Francis, New York (USA).
- [51] William Henry Bragg and William Lawrence Bragg (1913). *The reflection of X-rays by crystals*. Royal Society.

- 
- [52] Uwe Holzwarth and Neil Gibson (2011). *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature Nanotechnology volume 6, p534.
- [53] J. T. Maniscalco†, D. Gonnella, D. L. Hall, M. Liepe, and E. Smith. (2005). *H_{c2} Measurements of Superconductors*. Newport New, USA.
- [54] Jaskaran Singh, Anooja Jayaraj, D. Srivastava, S. Gayen, A. Thamizhavel, and Yogesh Singh (2018) *Possible multigap type-I superconductivity in the layered boride RuB₂*. Phys. Rev. B 97, 054506.
- [55] Y. Bugoslavsky et al. (2001). *Enhancement of H_{c2} in MgB₂ by Carbon Doping*. Physical Review Letters.
- [56] S. K. Mishra et al. (2008). *Effect of Transition Metal Doping on H_{c2} of Nb₃Sn*. Journal of Applied Physics.
- [57] Qing Lin He, Hongchao Liu, Mingquan He, Ying Hoi Lai, Hongtao He, Gan Wang, Kam Tuen Law, Rolf Lortz, Jiannong Wang & Iam Keong Sou (2014). *Two-dimensional superconductivity at the interface of a Bi₂Te₃/FeTe heterostructure*. Nature Communications volume 5, Article number: 4247.
- [58] Hong-Chao Liu, Hui Li1, Qing Lin He, Iam Keong Sou, Swee K.Goh, Jiannong Wang (2016). *Robust two-dimensional superconductivity and vortex system in Bi₂Te₃/FeTe heterostructures*. Scientific Reports.
- [59] Dong Shen, Chia Nung Kuo, Tien Wei Yang, I Nan Chen, Chin Shan Lue, Li Min Wang. (2020). *Two-dimensional superconductivity and magnetotransport from topological surface states in AuSn₄ semimetal*. Communications Materials volume 1, Article number: 56.
- [60] M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur (1989). *Theory of collective flux creep*. Phys. Rev. Lett. 63, 2303.
- [61] Chithra H. Sharma, Ananthu P. Surendran, Sangeeth S. Varma & Madhu Thalakulam (2018). *2D superconductivity and vortex dynamics in 1T-MoS₂*. Communications Physics volume 1, Article number: 90.
- [62] Zhen Liu, Cheng Wang, Chuan Xu, Meng Hao, Hui-Ming Cheng, Wencai Ren and Ning Kang (2019). *Effects of domain structures on vortex state of two-dimensional superconducting Mo₂C crystals*. 2D Mater. 6 021005.

- 
- [63] B. I. Halperin & David R. Nelson (1979). *Resistive transition in superconducting films*. Journal of Low Temperature Physics volume 36, pages599–616.
- [64] Lei, H., Hu, R., Choi, E. S., & Petrovic, C. (2010). Thermally activated energy and flux-flow Hall effect of $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_z$. Physical Review B, 82(13), 134525.