

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



鉍摻雜強無序超導體銀錫二硒之低溫磁傳輸研究

Low-Temperature Magnetotransport Properties of
Strongly Disordered Bi-Doped AgSnSe₂ Superconductors

洪秉宏

Bing-Hong Hong

指導教授：王立民 博士

Advisor: Li-Min Wang, Ph.D.

中華民國 115 年 1 月

January 2026

論文口試委員審定書



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

鉍摻雜強無序超導體銀錫二硒之低溫輸運與磁性研究

Low-Temperature Transport and Magnetic Properties of Strongly Disordered Bi-Doped AgSnSe₂ Superconductors

本論文係 洪秉宏 (姓名) R11222069 (學號) 在國立臺灣大學
物理學 (系/所/學位學程) 完成之碩士學位論文，於民國 115 年
1 月 30 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 / Institute of Physics
on 30 (date) 1 (month) 2026 (year) have examined a Master's thesis entitled above presented
by Bing-Hong, Hong (name) R11222069 (student ID) candidate and hereby certify
that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

<u>張鈺</u> (指導教授 Advisor)	<u>陳昭翰</u>	<u>尤孝豐</u>
<u>林晉偉</u>		

致謝



首先，我要感謝我的父母，一路栽培我長大，讓自己做自己想做的事，念我最喜歡的領域，沒有這麼愛我、這麼信任我還有這麼支持我的父母，就沒有現在的我。研究方面，感謝我的指導教授，王立民博士，除了給我指明方向外，每次的開會都會提醒我不清楚的地方可以參考哪裡、提醒我做研究做報告的技巧。感謝我的學長們、同學們還有學弟們。雷朱鎔學長是我的主要帶領者，剛進入實驗室時，都跟他學習實驗技巧，後期的量測也給我很多幫助，數據分析也少不了跟他提問。陳壹男學長是實驗室的量測技術員，除了幫我們測量樣品外，常常有耐心地回答我一些多又雜的小問題，也很多時候會跟我討論物理問題。蔡侑倫學長也給了我不少幫助，從樣品合成，到 XRD 分析，到數據的解讀，皆點出可能的問題所在。已經畢業的周均澤學長、葉宇晟學長還有黃建銘學長在日常跟物理皆給我很多幫助。也感謝我的同學們，徐靖鈞是跟我一起口試的同學，在準備畢業還有口試的流程上都受了他不少照顧。徐辰硯不管是實驗室還是日常都給了我幫助。廖豫鴻除了實驗相關的問題外甚至還教我音樂。葛長均雖然做的東西跟我不一樣，我還是樂於聽他分享他做的東西。林彥霖幫我封了很多石英管，也會跟他討論樣品的合成。李兆恩常跟大家分享還有討論一些觀點，他還是會一起去健身的夥伴。也感謝江守一、鄭鈺衡還有林佑全這些學弟們，我也常常跟他們討論樣品合成。實驗室的全體同學遇到問題會互相幫助，日常中也營造許多歡樂的氣氛，這樣的舒適的實驗室氛圍是不可多得的。感謝我的室友兼好友林師楷，平常受他很多照顧自然不用我多說，論文方面提供我數學、統計甚至編寫的技術支援。最後我想說，陪伴在我身邊的人們一直都是我的支柱，謝謝大家。

摘要

本研究系統性探討 Bi 摻雜對強無序超導體 AgSnSe_2 的多晶樣品超導性質與低維行為之影響。透過 X 光繞射 (XRD) 與能量散射光譜 (EDS) 分析確認樣品之晶體結構與化學成分，並指出過量摻雜與成分不均為合成方法之侷限，可能導致非超導相生成而抑制超導性。磁化率量測顯示，適量 Bi 摻雜可有效提升超導臨界溫度，其中 $x = 0.1$ 的樣品具有最高 T_c 。

由磁化強度-磁場 ($M-H$) 分析得到下臨界磁場 $H_{c1}(T)$ ，並利用赫爾姆霍爾茨模型外推 $H_{c1}(0)$ ，其值高於文獻報導之 AgSnSe_2 ，顯示超導態穩定性提升。結合電阻-溫度 ($R-T$) 量測，在外加磁場垂直與平行於樣品平面的配置下，分別以 Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 模型估算上臨界磁場 $H_{c2}(0)$ 與相干長度 $\xi(0)$ ，結果顯示明顯磁場各向異性，反映準二維超導特徵。進一步結合 $H_{c1}(T)$ 與赫爾姆霍爾茨模型，求得穿透深度 $\lambda(0)$ 與 Ginzburg-Landau 參數 κ_{GL} ，發現 Bi 摻雜後 κ_{GL} 由 55 降低至 45.9。

磁滯迴圈分析得到臨界電流密度與釘扎力，釘扎位能隨磁場變化呈現近似二維行為，且具有顯著各向異性。表面超導分析顯示 H_{c3}/H_{c2} 比值低於 Saint-James-de Gennes 理論預測，且 Bi 摻雜樣品之比值進一步降低。BKT 相變分析則確認系統中存在 BKT 相變，Bi 摻雜樣品具有較高的 T_{BKT} ，且 T_{BKT} 對低磁場不敏感，顯示相位漲落受到有效抑制。磁阻分析中觀察到明顯弱反局域 (weak anti-localization, WAL) 效應，且 Bi 摻雜樣品表現更為顯著，該效應隨溫度升高而逐漸減弱，反映其量子相干本質。

綜合磁性、輸運與臨界行為分析結果可知，Bi 摻雜不僅引入強自旋軌道耦合，亦在強無序背景下顯著調控超導性質，使 AgSnSe_2 系統展現出明確的類二維超導特徵。包括各向異性的上臨界磁場、近似二維的釘扎能行為、Berezinskii-

Kosterlitz–Thouless 相變的穩定存在，以及隨溫度削弱的弱反局域效應，皆指向超導相干性在無序與 spin–orbit coupling (SOC) 競合下的重新組織。本研究顯示，Bi 摻雜 AgSnSe_2 可作為一個可調控的平台，用以探討強無序、低維超導與量子干涉效應之間的關聯，為進一步理解具拓樸潛力之超導材料奠定實驗基礎。

關鍵字: AgSnSe_2 、第二類超導、無序、準二維、釘扎效應、BKT 相變、反局域效應、拓樸超導體。

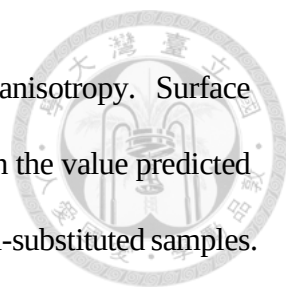
Abstract



This study systematically investigates the effects of Bi substitution on the superconducting properties and low-dimensional behavior of the strongly disordered superconductor AgSnSe₂. The crystal structure and chemical composition of the samples were examined using X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive spectroscopy (EDS). The results indicate that excessive Bi substitution and compositional inhomogeneity represent inherent limitations of the synthesis method, which may lead to the formation of non-superconducting secondary phases and consequently suppress superconductivity. Magnetization measurements reveal that an appropriate level of Bi substitution effectively enhances the superconducting critical temperature, with the sample at $x = 0.1$ exhibiting the highest T_c .

The lower critical field $H_{c1}(T)$ was determined from magnetization-field ($M-H$) measurements and extrapolated to $H_{c1}(0)$ using the dirty-limit model. The obtained $H_{c1}(0)$ exceeds the value reported for pristine AgSnSe₂, indicating enhanced stability of the superconducting state. Combined with resistance-temperature ($R-T$) measurements under magnetic fields applied perpendicular and parallel to the sample plane, the upper critical field $H_{c2}(0)$ and coherence length $\xi(0)$ were estimated using the Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) model. The results demonstrate pronounced magnetic-field anisotropy, reflecting the quasi-two-dimensional nature of superconductivity in this system. Furthermore, by combining $H_{c1}(T)$ with the dirty-limit model, the London penetration depth $\lambda(0)$ and the Ginzburg-Landau parameter κ_{GL} were determined, revealing that Bi substitution reduces κ_{GL} from 55 to 45.9.

Analysis of magnetic hysteresis loops yields the critical current density and vortex pinning force. The field dependence of the pinning potential exhibits behavior close to that



expected for a two-dimensional system and shows pronounced anisotropy. Surface superconductivity analysis reveals that the ratio H_{c3}/H_{c2} is lower than the value predicted by the Saint-James–de Gennes theory, with the ratio further reduced in Bi-substituted samples. Berezinskii–Kosterlitz–Thouless (BKT) transition analysis confirms the presence of a BKT transition in this system, with the Bi-substituted samples exhibiting a higher T_{BKT} . Moreover, T_{BKT} is found to be insensitive to low magnetic fields, indicating effective suppression of phase fluctuations. Magnetoresistance measurements reveal a pronounced weak anti-localization (WAL) effect, which is more prominent in Bi-substituted samples and gradually diminishes with increasing temperature, reflecting its quantum-coherent origin.

Taken together, the magnetic, transport, and critical behavior analyses demonstrate that Bi substitution not only introduces strong spin–orbit coupling but also significantly modulates the superconducting physics of AgSnSe₂ in the presence of strong disorder, leading to clear quasi-two-dimensional superconducting characteristics. The observed anisotropic upper critical fields, quasi-two-dimensional vortex pinning behavior, robust BKT transition, and temperature-dependent suppression of the WAL effect collectively indicate a reorganization of superconducting coherence under the interplay between disorder and spin–orbit coupling. This study establishes Bi-substituted AgSnSe₂ as a tunable platform for exploring the relationship between strong disorder, low-dimensional superconductivity, and quantum interference effects, and provides an experimental foundation for further investigations into superconducting materials with potential topological relevance.

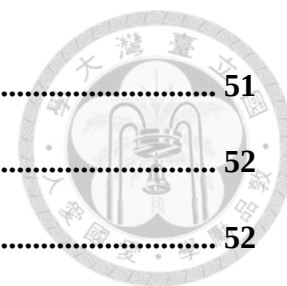
Keywords: AgSnSe₂, Type-II superconductors, disorder, 2D-like, pinnig effect, BKT transition, WAL effect, Topological superconductors

目次



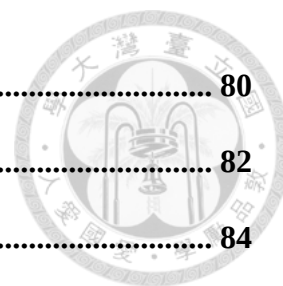
論文口試委員審定書	i
致謝	ii
摘要	iii
Abstract	v
目次	vii
圖次	xi
表次	xv
第一章 緒論	1
1.1 拓樸超導體 (Topological Superconductor, TSC)	1
1.2 銀錫二硒 (AgSnSe_2) 簡介	3
1.3 鉍 (Bi) 簡介	4
1.4 AgSnSe_2 之文獻回顧	5
1.5 研究動機	10
第二章 理論背景與原理簡介	12
2.1 超導體之發展背景	12
2.2 超導體特性	13
2.2.1 零電阻 (Zero Resistance)	13
2.2.2 邁斯納效應 (Meissner Effect, Perfect Diamagnetism)	14
2.2.3 臨界電流 (critical current) 及臨界磁場 (critical magnetic field)	16
2.2.4 第一類超導體 (Type I Superconductor) 與第二類超導體 (Type II Superconductor)	17

2.3 超導體的唯像理論	19
2.3.1 二流體模型 (two-fluid model)	19
2.3.2 序參數 (order parameter)、相位 (phase) 與對稱性破缺 (symmetry breaking)	20
2.3.3 金茲堡-朗道理論 (Ginzburg-Landau theory)	21
2.3.4 相干長度 (coherence length)	22
2.3.5 倫敦方程與穿透深度	24
2.3.6 髒極限 (Dirty Limit) 模型	26
2.3.7 Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 模型	27
2.3.8 Pauli 限制 (Pauli Paramagnetic Limit)	29
2.4 第二類超導中的渦旋物理	30
2.4.1 渦旋態 (vortex state) 與磁通量子化 (magnetic flux quantization)	30
2.4.2 釘扎效應 (pinning effect)	31
2.4.3 安德森-金 (Anderson-Kim) 磁通蠕動模型	34
2.4.4 Bean 臨界態模型 (Bean model)	37
2.4.5 表面超導 (surface superconductivity)	40
2.4.6 磁冷 (FC) 與零磁冷 (ZFC)	42
2.5 低維與拓樸 (topological) 相關之超導現象	45
2.5.1 BKT 相變	45
2.5.2 弱局域效應 (Weak Localization, WL) 與弱反局域效應 (Weak Anti-Localization, WAL)	48
第三章 實驗方法	51



3.1 研究架構	51
3.2 製備	52
3.2.1 高溫合成設備	52
3.2.2 製程	52
3.3 量測系統	54
3.3.1 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer , XRD)	54
3.3.2 SQUID 量測系統	55
3.3.3 電路	56
3.3.4 能量散射 X 射線譜 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy , EDS)	57
第四章 實驗結果與討論	58
4.1 $\text{AgSn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ 結構與組成分析	58
4.1.1 XRD 分析	58
4.1.2 EDS 分析	60
4.2 磁性分析	61
4.2.1 磁化強度對溫度 M - T 圖	61
4.2.2 磁化強度對磁場圖	64
4.2.3 磁滯曲線	66
4.3 電性量測結果	69
4.3.1 電阻率對溫度變化圖	69
4.3.2 外加磁場垂直於樣品之 R - T 分析	70
4.3.3 外加磁場平行於樣品之 R - T 分析	74
4.3.4 釘扎位能與磁場之關係	76

4.3.5 表面超導量測分析 (H_{c3})	80
4.4 BKT 相變分析.....	82
4.5 磁阻 (MR) 分析	84
第五章 結論	88
Reference	91



圖次



圖 1.1 銀錫二硒 (AgSnSe_2) 原子結構圖	4
圖 1.2 AgSnSe_2 的磁場對溫度相圖	6
圖 1.3 橫場 μSR 弛豫率隨溫度的變化及其擬合	7
圖 1.4 Sn-NMR 能譜	8
圖 1.5 AgSnSe_2 能帶結構計算	8
圖 1.6 $\text{AgSn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ 的 T_c 對摻雜量相圖	9
圖 2.1 汞金屬的電阻對溫度變化圖	14
圖 2.2 比熱跳變示意圖	14
圖 2.3 臨界溫度下，磁力線被完全排出超導體	15
圖 2.4 (a) 第一類超導體的磁化曲線 (b) 第二類超導體的磁化曲線	18
圖 2.5 (a) 磁場穿透薄膜 (b) 磁場穿透混合態均勻體結構	18
圖 2.6 磁場進入超導體的衰減示意圖	25
圖 2.7 藉由金茲堡-朗道參數 κ 區分第一類和第二類超導示意圖	26
圖 2.8 (a) 單一渦旋周圍的磁場示意圖 (b) 一組相鄰渦旋的磁場示意圖 ...	32
圖 2.9 (a) 理想和 (b) 非理想第二類超導體渦旋線和電流分佈示意圖	33
圖 2.10 超導體內部磁場隨著渦旋濃度的增加及其場的重疊而增加示意圖 ...	34
圖 2.11 磁通蠕動模型示意圖	35
圖 2.12 磁場線性衰減穿入超導體後臨界電流密度和釘扎力變化示意圖	39
圖 2.13 外加磁場變化時超導體內部磁場的 shielding 和 trapping 現象	40
圖 2.14 外加磁場超過 H_{c2} 時在表面形成的超導態區域	40
圖 2.15 臨界磁場對 κ 的相圖	41
圖 2.16 超導體中空圓柱示意圖	44

圖 2.17 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	45
圖 2.18 XY model 中，低溫渦旋束縛及高溫渦旋解纏	48
圖 2.19 (a) σ - B 圖 (b) WAL 和 WL 電導率取對數後與溫度的變化趨勢	50
圖 2.20 具有強 SOC 或自旋-動量鎖定的系統中，破壞性干涉導致 WAL	50
圖 3.1 實驗流程圖	51
圖 3.2 高溫爐及電流控制器	52
圖 3.3 溫度時間示意圖	53
圖 3.4 樣品外觀圖	53
圖 3.5 布拉格晶體繞射示意圖	54
圖 3.6 D2 PHASER X 光繞射儀	55
圖 3.7 超導量子干涉儀 (a) 型號 MPMS2 (b) MPMS3	56
圖 3.8 四點量測示意圖，灰色區域為樣品，實線為接線	56
圖 4.1 樣品 XRD 圖	58
圖 4.2 $2\theta = 31^\circ$ 附近的放大圖	59
圖 4.3 樣品在 5 Oe 磁場下的磁化率 χ_v 對溫度圖 (ZFC)	62
圖 4.4 T_c 對摻雜量 x 變化圖	63
圖 4.5 改編自文獻 ^[21] ，其樣品的 M - T 圖。	63
圖 4.6 $S_{0.1}$ 的磁化強度對磁場圖	64
圖 4.7 (a) $S_{0.1}$ 的下臨界磁場對溫度圖 (b) $AgSnSe_2$ 下臨界磁場對溫度圖 ..	65
圖 4.8 $S_{0.1}$ 磁滯曲線	66
圖 4.9 $S_{0.1}$ 不同溫度下的 J_c 對 H 圖	67
圖 4.10 $S_{0.1}$ 在不同溫度下的 F_p 對 H 圖	67

圖 4.11 S_0 和 $S_{0.1}$ 的電阻率對溫度圖	69
圖 4.12 磁場方向定義圖	69
圖 4.13 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ (c) $S_{0.15}$ (d) $S_{0.25}$ 不同的磁場垂直樣品之 ρ - T 圖 ..	70
圖 4.14 S_0 、 $S_{0.1}$ 、 $S_{0.15}$ 和 $S_{0.25}$ 磁場垂直於樣品的上臨界磁場對溫度圖	71
圖 4.15 S_0 和 $S_{0.1}$ 磁場垂直於樣品下的相干長度對溫度圖	72
圖 4.16 $S_{0.1}$ 的 λ^2 對溫度圖	73
圖 4.17 (a) S_0 和 (b) $S_{0.1}$ 不同的磁場平行於樣品的電阻率對溫度圖	74
圖 4.18 S_0 和 $S_{0.1}$ 的上臨界磁場對溫度圖	75
圖 4.19 (a) (b) 磁場垂直於樣品的 S_0 和 $S_{0.1}$ 之 $\log \rho$ 對 T^{-1} 圖， (c) (d) 磁場平行於樣品的 S_0 和 $S_{0.1}$ 之 $\log \rho$ 對 T^{-1} 圖。	77
圖 4.20 S_0 和 $S_{0.1}$ 的釘扎能對磁場圖， (a) 為磁場垂直樣品， (b) 為磁場平 行樣品	78
圖 4.21 S_0 和 $S_{0.1}$ 的釘扎能對磁場取 $\log$ 圖， (a) 為磁場垂直樣品， (b) 為 磁場平行樣品	78
圖 4.22 (a) S_0 、(b) $S_{0.1}$ 的釘扎能對取對數的磁場在不同方向的比較圖	79
圖 4.23 (a) BiIn_2 (b) AuSn_4 的釘扎能對磁場圖	79
圖 4.24 (a) S_0 、(b) $S_{0.1}$ 在小電流且不同磁場 (平行樣品) 下的電阻率對 溫度圖	80
圖 4.25 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 的 $H_{c2,\parallel}$ 與 H_{c3} 比較圖	81
圖 4.26 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 在不加磁場下的 $\log(V)$ - $\log(I)$ 圖	82
圖 4.27 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 的 α 對溫度圖	82
圖 4.28 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 在 10 Oe 下的 $\log(V)$ - $\log(I)$ 圖。 (c) S_0 (d) $S_{0.1}$ 在 20 Oe 下的 $\log(V)$ - $\log(I)$ 圖	83

圖 4.29 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 不同磁場下的 α 對溫度圖	84
圖 4.30 (a) S_0 和 (b) $S_{0.1}$ 在不同溫度下的 MR 隨磁場變化.....	85
圖 4.31 S_0 、 $S_{0.1}$ 、 $S_{0.15}$ 和 $S_{0.25}$ 在 5.5 K 時的磁阻對磁場圖	86
圖 4.32 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 的 $\Delta MC/\sigma_0$ 對磁場的變化趨勢.....	86
圖 4.33 S_0 和 $S_{0.1}$ 的 $ a(T) $ 對溫度圖	87

表次



表 4.1 摻雜量與晶格常數對照表	60
表 4.2 樣品代號與成分對照表	60
表 4.3 樣品超導轉變溫度表	62
表 4.4 樣品上臨界磁場對照表	71
表 4.5 樣品相干長度（平行）對照表	72
表 4.6 樣品上臨界磁場比較表	75
表 4.7 樣品相干長度對照表。	76

第一章 緒論

1.1 拓樸超導體 (Topological Superconductor, TSC)

拓樸超導體 (Topological Superconductors, TSCs) 為近年凝聚態物理中備受關注的重要研究主題，其核心概念在於超導序 (superconducting order) 與拓樸序 (topological order) 的結合^[1-3]。此類材料在體相 (bulk) 具有完整的超導能隙，而在樣品邊界、缺陷或磁渦旋核心處，則可能出現受拓樸保護的零能準粒子激發，即馬約拉納零能模 (Majorana Zero Modes, MZMs)^[4,5]。由於這些邊界態對局域擾動與無序具有高度穩定性，拓樸超導體被視為連結基礎凝聚態物理與量子科技應用的重要材料平台^[6]。

馬約拉納準粒子的概念最早源於 Ettore Majorana 對狄拉克方程解的理論延伸，其最關鍵的特徵在於準粒子算符滿足 $\gamma = \gamma^\dagger$ ，即粒子與反粒子等同^[7]。在凝聚態系統中，馬約拉納準粒子並非基本粒子，而是作為零能邊界模出現在特定拓樸超導體中^[8]。理論指出，這些零能模服從非阿貝爾統計 (non-Abelian statistics)，當多個馬約拉納模在實空間中進行交換 (braiding) 操作時，系統波函數會產生非平庸的拓樸變換，為實現容錯式拓樸量子計算提供了物理基礎^[6,9]。

從能帶結構與拓樸不變量的觀點來看，拓樸超導體的本質差異來自其非平庸的能帶拓樸性質，例如非零的陳數或等效的拓樸指標^[10,11]。此類拓樸序使得邊界態不易被雜質散射或局域擾動破壞，呈現出拓樸保護的穩健性。在實際材料中，拓樸超導態往往與能帶結構翻轉 (band inversion) 密切相關，而這類能帶特徵可透過角分辨光電子能譜 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES) 直接觀測^[2,12]。ARPES 不僅能確認材料是否具有狄拉克型或自旋極化的表面能帶，也能檢驗超導轉變前後拓樸能帶是否仍然跨越費米能階，因而成為鑑別潛在拓樸超導體的重要實驗工具^[1,2]。



相較於傳統 s-wave 超導體，拓樸超導體通常涉及強自旋軌道耦合（spin-orbit coupling, SOC）、低維電子結構或有效的自旋極化機制，使其低能物理行為顯著偏離常規 BCS 超導的描述^[8]。基於這些條件，目前實現拓樸超導態的研究途徑大致可分為三類：

- (1) 本徵材料系統，嘗試在單一材料中同時實現超導性與拓樸能帶結構。
- (2) 異質結構，透過鄰近效應將拓樸材料與傳統超導體耦合，以誘導界面或表面超導態。
- (3) 人工合成系統，利用奈米線、原子鏈等低維結構，結合外加磁場與 SOC 精準調控拓樸條件^[1,13]。

然而，這些系統多半對樣品品質、結構均勻性與外部控制參數高度敏感，使得實驗結果的重現性與物理詮釋仍具挑戰。

在實驗層面上，拓樸超導體並非可由單一量測加以確認，而需結合多項互補證據建立一致的物理解釋。其中，零偏壓電導峰（Zero-Bias Conductance Peak, ZBCP）為最常被討論的低能特徵之一。在掃描穿隧顯微鏡（STM）或點接觸量測中，若於超導能隙內的零偏壓位置觀測到穩定且對稱的電導峰，常被視為馬約拉納零能模存在的可能訊號^[14]。理想情況下，該電導峰在低溫極限下可趨近於量子化值，反映其拓樸邊界態的本質^[15]。然而在實際材料中，安德烈夫束縛態、無序效應或多能帶貢獻亦可能產生類似回應，因此 ZBCP 通常被視為必要但非充分條件，需與其他實驗結果交叉驗證^[16]。

除局域探測外，輸運量測亦提供重要線索。對於同時具備強 SOC 與低維電子結構的材料，其低磁場磁阻（magnetoresistance, MR）行為可能呈現弱反局域化（Weak Anti-Localization, WAL）特徵，反映電子相位相干性與自旋-動量鎖定行為

[17,18]。此類量子干涉效應常被視為拓樸相關能帶或表面態存在的間接證據，並與 ARPES 所觀測到的能帶結構形成互補。

此外，當超導性主要由準二維或界面態主導時，系統可能展現異於傳統 Ginzburg–Landau 理論的臨界行為。例如在低維極限下，超導轉變可由相位漲落主導，並呈現 Berezinskii–Kosterlitz–Thouless (BKT) 型相變^[19,20]。此類行為突顯低維超導系統中相位自由度的重要性，亦為理解拓樸邊界態穩定存在的條件提供關鍵線索。

強自旋軌道耦合、低維電子結構、非常規超導臨界行為以及拓樸能帶特徵，已成為尋找與鑑別潛在拓樸超導體的重要材料指標^[1]。這樣的研究脈絡亦促使近年對具層狀結構、可透過元素摻雜調控電子結構與超導性的材料系統投入高度關注，為後續探討特定材料中拓樸超導可能性的研究奠定基礎。

1.2 銀錫二硒 (AgSnSe₂) 簡介

銀錫二硒 (AgSnSe₂) 是一種具有立方晶系結構 (空間群: Fm-3m) 的化合物，此結構在空間中高度對稱，如圖 1.1 (a)，其晶格常數約為 $a = b = c = 5.68 \text{ \AA}$ ^[21]。銀 (Ag) 和錫 (Sn) 陽離子在氯化鈉 (NaCl) 型結構的金屬原子次晶格上呈隨機分布，硫族的硒 (Se) 則作為陰離子。AgSnSe₂ 顯示明確的超導性，其在低溫下具有超導轉變溫度 $T_c \approx 4.5 \text{ K}$ 對應於電子電阻率的急劇下降與磁化率的屏蔽效應^[21,22]。此外多篇研究報告其為第二類 (type-II) 超導體，且因內在強散射而屬於 dirty limit (強無序) 超導體^[22,23]。其中錫的價數存在爭議，化合物中錫通常以 +2 或 +4 價存在，而 AgSnSe₂ 系統中是否存在混合價態，可能引入額外的化學與電荷無序，進而影響其超導臨界行為與磁場響應，詳情請見第 1.4 章文獻回顧。

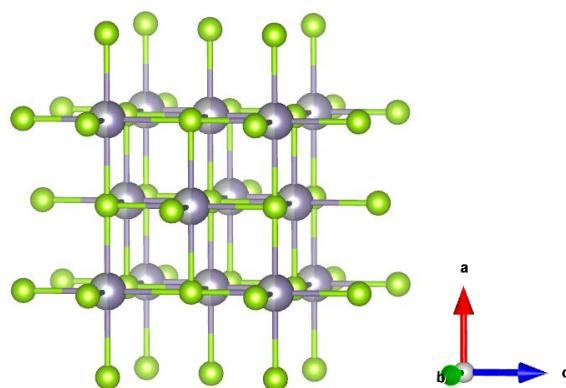


圖 1.1 銀錫二硒 (AgSnSe_2) 原子結構圖，Ag、Sn 隨機佔據陽離子點位（淺、深灰色），Se（綠色）佔據陰離子點位。

1.3 鉍 (Bi) 簡介

鉍 (Bi) 原子序為 83，屬於第五族元素，是一種典型的貧金屬 (semimetal)，在室溫下呈現反磁性行為^[25]。其熔點為 $271.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，密度約為 9.78 g cm^{-3} ，於 293 K 時的電阻率約為 $1.29\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，顯示其載子濃度低且費米能附近能帶結構細緻^[25,26]。由於載子有效質量小且能帶重疊有限，Bi 在低溫與低維結構中常展現顯著的量子輸運效應^[27]。

在化合物與固溶體中，Bi 多以 +3 價態存在，其 6p 軌域電子在晶體場與自旋軌道耦合的共同作用下，對材料的能帶結構具有顯著影響^[28]。特別是由於其高原子序所帶來的強自旋軌道耦合 (spin-orbit coupling, SOC)，Bi 常被視為調控拓樸能帶與非常規電子態的重要元素^[2,28]。強 SOC 可有效引發或強化能帶反轉 (band inversion)，進而促成非平庸拓樸能帶結構，這也是多種拓樸絕緣體與潛在拓樸超導材料（如 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 相關系統）中 Bi 元素不可或缺的關鍵原因^[2,12]。

在超導材料系統中，Bi 的引入除可能改變載子濃度與費米能位置外，亦可透過增強 SOC 改寫低能電子結構，進而影響超導配對對稱性與臨界行為。對於具層

狀或準二維結構的材料而言，Bi 摻雜常被用來提升低維電子特徵，抑制自旋退相干，並可能增強上臨界磁場或誘發各向異性的超導響應。近年研究亦指出，在某些材料系統中，Bi 的引入可同時促進非常規超導行為與拓樸相關輸運現象，使其成為探索拓樸超導可能性的有效調控手段。

1.4 AgSnSe₂ 之文獻回顧

AgSnSe₂ 近年因其結構簡單、電子組態特殊而成為研究非常規超導與價躍遷機制的材料之一。其晶體結構屬於 NaCl 型立方相（空間群 Fm-3m），Ag 與 Sn 隨機佔據陽離子子晶格，而 Se 佔據陰離子位置，最早由 Wold 與 Brec 在 Ag_xSn_{1-x}X（X = S, Se）系統中確認其穩定的固溶範圍^[33]。後續 Johnston 與 Adrian 針對 AgSn_{1-x}Se_{2-y} 進一步建立溫度-組成相圖，指出在約 400–500 °C 退火條件下可形成相當寬的同質區間，晶格常數隨 Ag/Sn 比例近似線性變化^[34]。這些研究使得 NaCl 型 AgSnSe₂ 成為研究混合價態、無序效應與電子配對的理想母相材料，也為後續本研究的粉末 XRD 與 EDS 分析提供結構參考基準。

從化學價態角度觀之，AgSnSe₂ 的化學式可形式上寫為 Ag¹⁺、Se²⁻ 與 Sn³⁺，其中 Sn³⁺（5s¹）屬於在固態環境中較不穩定的價態，常傾向透過電荷重新分佈形成 Sn²⁺ 與 Sn⁴⁺ 的混合價態。此類價態不穩定性（valence instability）可視為一種「價躍遷誘發的配對傾向」（valence-skipping-induced pairing tendency），亦即當局域電子數發生變化時，晶格與電荷自由度能同步調整以降低總能量，使電子成對佔據在能量上變得相對有利。在理論描述上，這類行為有時可在 Hubbard 類型的有效模型中被納入為一種局域交互作用的修正，但在材料實際情況中，其物理內涵更適理解為由電荷不均化（charge disproportionation）與局域晶格鬆弛共同作用所產生的配對增強效應。早期研究因此類比 AgSnSe₂ 與 BaBiO₃ 或 Tl 摻雜 PbTe

等具有類似價態不穩定性的系統，認為此種價躍遷相關的電荷與晶格回應，可能為超導配對提供額外的促進機制^[35]。

AgSnSe₂ 的超導轉變溫度約 4.5–5 K，為典型第二類超導體。Ren 等人針對高品質多晶樣品所做的電阻與磁化研究指出，AgSnSe₂ 的電子散射極為強烈，平均自由程極短，使其處於「髒極限」，Ginzburg–Landau 參數 κ_{GL} 高達約 55，屬於強第二類超導，呈現顯著的漩渦動力學與量子相位漲落效應^[23]。更值得注意的是，該研究發現超導態上方的磁場區域並非單純回到常態，而是在 H_{c2} 以上出現寬廣磁場範圍、電阻低於常態但有限的「異常金屬態」，見圖（1.2），與二維超導體中的量子金屬態行為相似^[3]。此結果顯示，即便 AgSnSe₂ 是三維立方金屬，其強無序仍使相位漲落主導超導轉變，這對本研究後續探討磁阻（MR）、外加磁場方向（平行與垂直樣品）及臨界場行為提供重要參考。

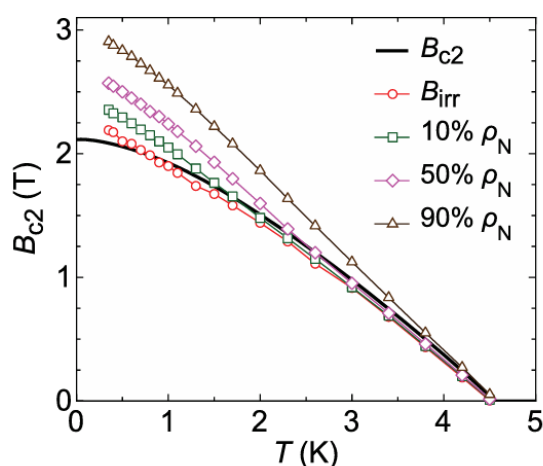


圖 1.2 AgSnSe₂ 的磁場對溫度相圖，顯示低溫區，在熱力學定義的上臨界磁場（黑色實線）之上有相當大範圍的區域有明顯的殘留電阻，被認為是異常金屬態^[23]。

然而，近年的實驗與理論結果顯示，價躍遷相關行為是否在 AgSnSe_2 中實際發生，以及其在超導機制中所扮演的角色，仍存在一定爭議。Naijo 等人透過 Sn 與 Se 的核磁共振 (NMR) 研究指出，局域電子環境更接近均勻的 Sn^{3+} ，而非明顯的 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 電荷不均化狀態，並認為在 NaCl 型晶體結構中，不易形成伴隨顯著局域晶格調變的電荷不均化結構，因此靜態電荷不均並不明顯^[24]。第一原理計算結果亦顯示，在不引入額外局域配對假設的情況下，僅考慮電子-聲子耦合即可得到單能隙、近似等向性的 s-wave 超導態，顯示 AgSnSe_2 的超導性本身不必然依賴強烈的價態分離，亦不需要假設由特定原子位點或缺陷所主導的局域配對行為^[36]。此類假設通常涉及特定原子或缺陷位置具有與體相顯著不同的局域電子結構，並可能因價態分離、強局域化電子態或顯著晶格鬆弛而在原子尺度上增強配對作用。相對地，若假設 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 電荷不均化在系統中占主導地位，則其預期效應反而可能與目前 μSR 與比熱實驗所觀測到的 s+s 兩能隙超導行為不完全一致，顯示單純以靜態電荷不均化來解釋 AgSnSe_2 的超導性仍存在困難^[35]。整體而言，這些研究結果指出， AgSnSe_2 或許具備一定程度的價躍遷傾向，但其對超導配對的實際影響可能不如早期預期明顯；在強無序背景下，過度的電荷不均與散射效應甚至可能對超導轉變溫度 T_c 產生抑制作用。

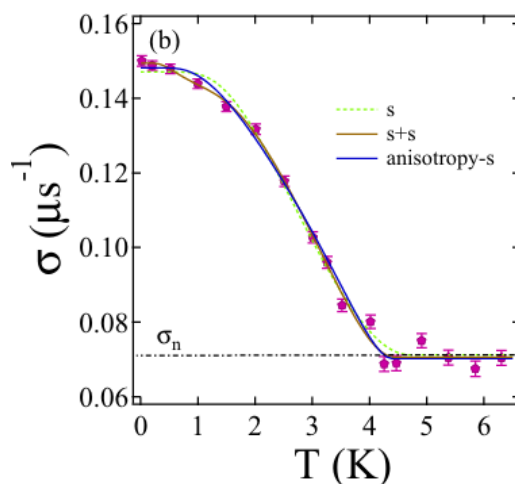


圖 1.3 橫場 μSR 弛豫率隨溫度的變化及其擬合，支持其雙能隙的假設^[35]。

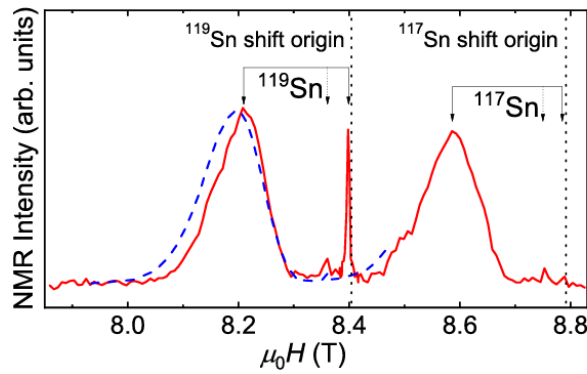


圖 1.4 Sn-NMR 能譜，由於僅觀測到單一譜線而非分裂的兩組信號，反駁了 Sn^{2+} 與 Sn^{4+} 靜態歧化的假設^[24]。

除了超導與電荷態之外，第一原理計算亦顯示 AgSnSe_2 與拓樸晶體材料 SnSe 存在深刻關聯。Patel 與 Taraphder 指出，在 NaCl 結構下由 Ag 摻雜引入的能帶重組與鏡射對稱，可使其具備拓樸晶體金屬（topological crystalline metal）的性質，擁有鏡射對稱保護的表面態^[36]。在此框架下，若表面態在低溫時也進入超導，可能形成類拓樸超導的通道，這與本研究後續探討表面超導 H_{c2} 與在某些幾何限制下可能出現的 BKT 型相變有一定關聯性。雖然目前尚未有直接的 ARPES 實驗證實 AgSnSe_2 的拓樸表面態，但其結構與能帶特性顯示此可能性不容忽視。

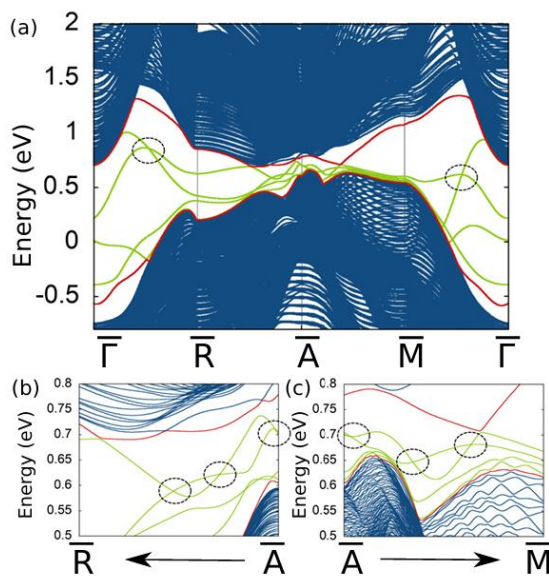


圖 1.5 AgSnSe_2 能帶結構計算，展示了在 (001) 投影表面的表面態（Surface States），其中的 Dirac 錐結構是該材料被判定可能為拓樸晶體金屬（TCM）的關鍵理論證據。

在取代效應方面，Hijikata 等人系統性研究 Bi^{3+} 取代 Sn^{3+} 所形成的 $\text{AgSn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ 系列，發現 Bi 的固溶極限約 $x \approx 0.2$ ，當 $x \geq 0.3$ 時便會析出絕緣相 $\text{Ag}_2\text{SnBi}_2\text{Se}_5$ ，使主相的體積分率顯著下降^[21]。粉末 XRD 顯示在 $x \leq 0.2$ 範圍內材料仍維持 NaCl 型結構，EDS（與本研究使用的 EDS 測量對應）顯示 Bi 確實佔據 Sn 位點，成分均勻接近標稱值^[21]。更有趣的是，Bi 的引入並未降低 T_c ，反而在少量取代（約 $x = 0.1$ ）時使 T_c 從約 4.5 K 提升到近 5 K，顯示 Bi 可能減弱過強的無序散射或局域電荷波動，反而提升有效電子-聲子耦合或減少抑制效應^[21]。此結果亦可作為一項反向佐證，顯示即使 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 所引發的局域配對傾向存在，其對 T_c 的貢獻亦可能有限；否則， Bi^{3+} 的引入勢必擾動原有的局域電荷配置，進而削弱配對並降低 T_c ，而非呈現提升的實驗趨勢。

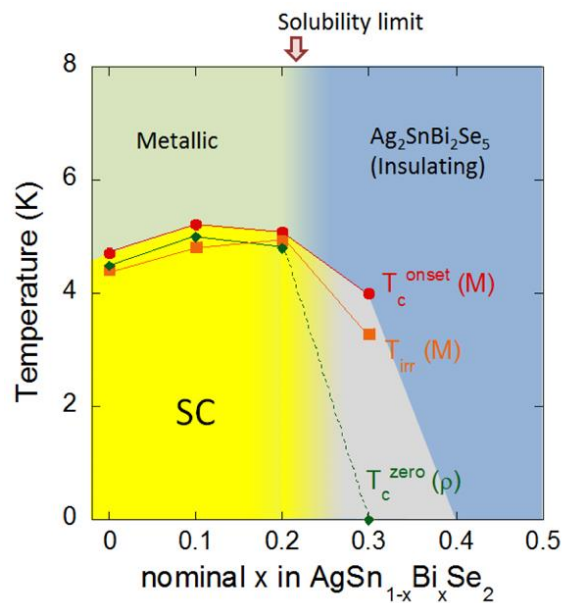


圖 1.6 $\text{AgSn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ 的 T_c 對摻雜量相圖，顯示系列樣品的溶解度上限

雖然部分文獻以磁化測量討論 AgSnSe_2 的渦旋行為，例如觀察到的魚尾效應暗示存在複雜的渦旋相與釘扎中心^[38]，但至今仍缺乏對其釘扎能 $U/k_B(T)$ 、臨界



電流密度 $J_c(H)$ 與場依賴關係的量化研究；同時，也少有文獻比較外加磁場平行與垂直樣品時的臨界場各向異性、磁阻行為（MR）以及在接近 H_{c2} 與 H_{c3} 區域的超導維度變化。因此，本研究將以多晶 AgSnSe_2 與 Bi 取代樣品為主體，透過 XRD 與 EDS 確認結構後，利用磁化強度-溫度、磁化強度-磁場、電阻率-溫度與磁阻（包含磁場方向變化）等量測，探討其超導轉變、渦旋釘扎能、表面超導強度與可能的 BKT 型相變行為，藉以補足現有文獻在渦旋物理、無序效應與低維相位漲落方面的不足。尤其在 AgSnSe_2 本身已具有強無序極限、可能的拓樸表面態以及 Bi 取代帶來的額外散射通道下，本研究的多項磁性與電性量測將有助於釐清其超導機制與漩渦動力學的實際主導因素，也能進一步與文獻中對價躍遷、能隙結構與異常金屬態的討論形成互補，為理解 AgSnSe_2 及其取代系統的超導物理提供更完整的圖像。

1.5 研究動機

銀錫二硒（ AgSnSe_2 ）近年可能涉及價躍遷機制、強無序極限與拓樸能帶特性 [21,23,24,33,34,36]。文獻指出，當以三價鉍（ Bi^{3+} ）部分取代 Sn 位後，不僅能維持 NaCl 型立方結構，甚至可使超導轉變溫度 T_c 出現明顯提升，顯示 Bi 取代可能改變電子態密度、散射機制或超導配對通道，使系統的超導性更加穩定 [21,23]。此外，鉍原子具有強自旋軌道耦合（spin-orbit coupling, SOC），而 SOC 在拓樸物質與非常規超導體中扮演關鍵角色，因此 Bi 的引入被推測可能促成新的能帶重整化，使母材料產生拓樸相關特性，包括拓樸晶體金屬態或是表面態與體超導的耦合行為 [2,3,36]。相關計算與實驗也支持 Bi 取代可促使原本的能帶結構產生反轉，使 AgSnSe_2 更接近拓樸非平庸的臨界條件，進一步強化其作為拓樸超導候選材料的可能性 [2,36]。

另一方面，近年拓樸超導 (topological superconductivity) 因其能支持馬約拉那零模 (Majorana zero modes) 而受到極大關注^[1,6]，對量子計算應用具有深遠影響。然而，實驗上真正穩定、可重現的拓樸超導體仍極少，因此尋找具體可調控且可實現拓樸性的材料系統成為當前研究的重要方向^[1-3]。AgSnSe₂ 本身已具有強無序、可能的鏡射對稱能帶特徵與複雜的電子態，再加上 Bi 摻雜後 T_c 的提升與能帶結構可能的拓樸轉變，使該系統成為探討傳統超導與拓樸超導交互影響的理想平台^[21,23,36]。

基於上述原因，本研究希望藉由系統性地製備與量測 AgSn_{1-x}Bi_xSe₂ 多晶材料，透過 XRD 與 EDS 確認晶體結構與組成均勻性，並搭配磁化強度 - 溫度、磁化強度 - 磁場、電阻率 - 溫度及磁阻等量測，深入探討 Bi 摻雜對超導轉變、渦旋釘扎能、臨界場行為以及可能的表面超導或 BKT 型相變等物理現象之影響^[21,23,36]。期望本研究能在理解 AgSnSe₂ 超導來源與配對機制的同時，也為評估其是否具備拓樸超導的候選特質提供實驗依據，進而對目前拓樸物質與非常規超導研究脈絡作出新的貢獻^[1,6]。

第二章 理論背景與原理簡介

2.1 超導體之發展背景

隨著十九世紀末至二十世紀初低溫技術的突破，成功在高壓條件下將空氣液化，促使低溫物理迅速成形，並為後續超導研究提供關鍵實驗條件。1908 年，荷蘭物理學家 Heike Kamerlingh Onnes 成功製備液態氦，並於 1911 年觀察到汞在約 4.2 K 時其電阻突然降為零的異常行為^[37]，此為超導現象的首次實驗證實，該轉變溫度亦被定義為超導臨界溫度 T_c 。隨後研究顯示，多種金屬與合金在低溫條件下皆可進入此無耗散傳輸狀態，奠定超導物理作為一門獨立研究領域的基礎。

進一步地，1933 年 Meißner 與 Ochsenfeld 發現，超導體在進入超導態後會主動排斥外加磁場，即邁斯納效應^[38]，顯示超導是一種具有明確熱力學性質的量子相，而非單純由散射機制消失所導致的零電阻現象。自此，零電阻與完全抗磁性被視為判定超導態的兩項必要條件。1957 年，Bardeen、Cooper 與 Schrieffer 建立 BCS 理論^[39]，指出晶格振動所介導的有效吸引作用可促使動量與自旋相反的電子形成庫伯對，並進一步凝聚成巨觀量子態。該理論成功說明多數傳統超導體的行為，卻同時預測臨界溫度存在約 30 K 的理論上限，此預測曾長期限制了高溫超導材料的發展。

1986 年，Bednorz 與 Müller 發現釧鉕銅氧（La-Ba-Cu-O）陶瓷材料於 35 K 進入超導態^[40]，首次突破 BCS 理論所預期的臨界溫度範圍，徹底改變對超導材料需具金屬性的傳統觀點。隔年，吳茂昆與朱經武團隊合成鉕鉕銅氧（Y-Ba-Cu-O），將 T_c 提升至 93 K^[41]，使超導轉變溫度超越液氮沸點，大幅降低操作成本。隨後，鉍系與汞系銅氧化物相繼被開發^[42]，顯示銅氧化物體系中蘊含高度複雜且可調控的電子關聯效應。



2006 年，Hosono 等人發現鐵基超導體^[43]，證實即便材料中含有磁性元素，透過適當的能帶結構與化學組成設計，仍可實現超導凝聚態。此成果不僅拓展超導材料的種類，也暗示超導配對機制可能超出傳統聲子媒介的範疇，促使非常規超導理論的發展。

高溫超導材料方面，儘管已能在液氮溫區運作，其實際應用仍面臨材料機械性不足、臨界電流密度受限及晶界弱連結等工程挑戰；鐵基超導體則受限於載流能力與加工可行性。當前研究趨勢結合高壓合成、奈米結構設計與界面調控策略，以期同時提升超導性能與功能性。在理論層面，非常規配對、相位漲落與拓樸量子態之間的交互作用仍屬凝聚態物理的重要未解問題，持續推動實驗技術與理論模型的進步。

近年來，研究重心逐漸轉向低維度系統與具有強自旋軌道耦合的材料，特別是拓樸超導體。此類系統預期在其表面或邊界支撐受拓樸保護的馬約拉納零能模，對實現容錯量子計算具有潛在價值。目前多數拓樸超導行為仍需透過界面近接效應、元素摻雜或異質結構工程加以誘導，其物理本質與穩定性仍是研究焦點。未來，超導研究將持續朝向功能化與多重量子態共存的方向發展，包括拓樸超導、非平凡渦旋激發以及與自旋電子學相結合的應用潛力。

2.2 超導體特性

2.2.1 零電阻 (Zero Resistance)

常溫常壓下，大多數材料的電、磁傳輸性質處於「正常態」(Normal State)，此時電阻率隨溫度呈現典型的金屬或半導體行為。對金屬而言，電荷載子在晶格中移動時會受到聲子、雜質與缺陷的散射，因此電阻率通常隨溫度上升而增加，呈現接近線性的歐姆行為^[44]。

而超導體存在一種特殊相變，即在超導臨界溫度 (Critical Temperature, T_c) 以下會進入「超導態」(Superconducting State)。超導態下的電阻率會驟降至足夠小，小

到超導電流衰減的時間尺度可以百萬年來計，相當於沒有電阻，被稱為零電阻現象^[45]。

經實驗測量，超導體在臨界溫度 T_c 附近的比熱發生跳變，即自由能之一階導數連續，二階導數不連續，為一種二級相變，此時材料的電阻率隨溫度下降快速衰減至零^[46]。

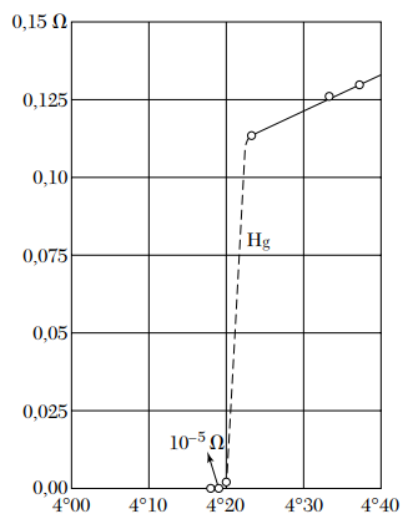


圖 2.1 汞金屬的電阻對溫度變化圖^[44]

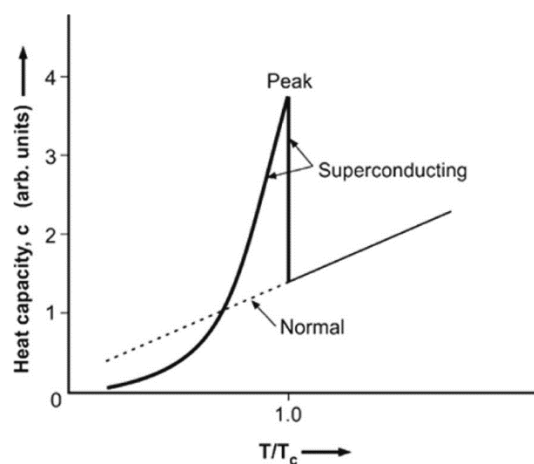


圖 2.2 比熱跳變示意圖^[47]

2.2.2 邁斯納效應 (Meissner Effect, Perfect Diamagnetism)

超導體並非僅有零電阻的特性，在磁性方面亦有特殊行為，即在臨界溫度(T_c)以下會呈現完全抗磁性，被稱為邁斯納效應。在 1933 年由德國物理學家 Robert

Ochsenfeld 與 Walther Meißner 對超導態下的錫和鉛樣品外的磁場進行量測時，首次發現超導體在 T_c 以下會發生磁場完全的排斥現象^[38]，此後零電阻特性與完全抗磁性皆被視為超導體的判斷標準。

完全抗磁的狀態被稱為邁斯納態（Meissner state）^[38,48]，如圖 2.3。依感應磁場強度（magnetic induction， $\mathbf{B}$ ）與磁場強度（magnetic field intensity， $\mathbf{H}$ ）的關係式：

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (2.2)$$

由於超導體內部 $\mathbf{B}=0$ ，得到外加磁場和材料磁化強度的關係

$$\mathbf{H} = -\mathbf{M} \quad (2.3)$$

表示在超導體內部磁化強度（magnetization， $\mathbf{M}$ ）抵消了磁場強度 $\mathbf{H}$ 。此時可以定義磁化率（magnetic susceptibility, χ ）：

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = -1 \quad (2.4)$$

得完美超導體在邁斯納態時磁化率 $\chi=-1$ 。

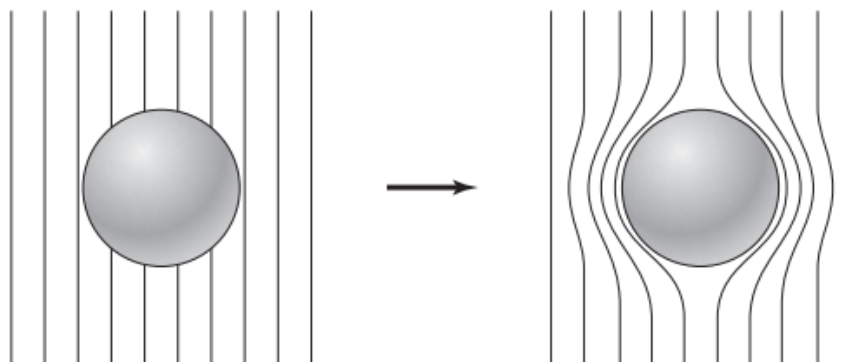


圖 2.3 臨界溫度下，磁力線被完全排出超導體^[44]。

2.2.3 臨界電流 (critical current) 及臨界磁場 (critical magnetic field)

在發現超導體的零電阻特性後 Heike Kamerlingh Onnes 的研究團隊提出超導磁鐵的構想，企圖依賴零電阻給材料施加極大的電流以產生極強的磁場。在實際測試後卻發現當電流超過臨界值時，超導態會被完全破壞，電阻回到正常值，也就無法依靠零耗散（零發熱）來施加大電流，這個臨界值被稱為臨界電流 (I_c) [49]。

另外，也發現磁場會破壞超導性。依超導體的磁響應過程可以分為第一類和第二類超導體。第一類超導體 (Type I Superconductor) 中，當磁場大於臨界值時會使超導態完全消失，此臨界值被稱為臨界磁場 (H_c)。第二類超導體 (Type II Superconductor) 中，當磁場增加到臨界值後磁力線被允許以磁通量子的形式進入超導體內部，這個臨界值被定義為下臨界磁場 (H_{c1})，此時超導尚未被完全破壞，當磁場增加到上臨界磁場 (H_{c2}) 時超導性才幾乎消失 [50]。

電流會因為電磁感應產生磁場從而破壞超導，這個物理事實被認為與存在臨界電流有關。我們知道當超導體承載電流時，載子會沿超導體表面傳導，考慮一簡單狀況：有一半徑為 r 之圓柱超導線圈承載電流 I ，根據安培定律，電流會在導線表面產生感應磁場 H

$$H = \frac{\mu_0 I}{2\pi r} \quad (2.5)$$

在無外加磁場的狀況下，電流產生的磁場在超導體表面應確保小於臨界磁場，否則破壞超導性，因此臨界電流的來源可以被視為是材料本身的臨界磁場特性與導線的幾何形狀所共同決定的結果。依照電流與磁場關係的形式，可以推論臨界磁場與臨界電流之於溫度的關係應共享同一形式，在後續的研究中確實可以看到臨界磁場

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.6)$$

和臨界電流

$$I_c(T) \approx I_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

皆與 $\left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$ 成正比^[50]。

2.2.4 第一類超導體 (Type I Superconductor) 與第二類超導體 (Type II Superconductor)

如前一小節提到，超導體可根據磁化過程的相變特徵分為兩大類：第一類超導體 (Type-I superconductors) 與第二類超導體 (Type-II superconductors)，其來源是材料的電子能隙及電子配對機制，造成超導態和正常態間存在的界面能 σ 正負號不同，進而影響其磁場穿透行為。界面能被穿透深度 λ 及相干長度 ξ 的比例所決定^[51]

$$\begin{cases} \frac{\lambda}{\xi} < \frac{1}{\sqrt{2}}, \sigma > 0 \Rightarrow \text{第一類超導體} \\ \frac{\lambda}{\xi} > \frac{1}{\sqrt{2}}, \sigma < 0 \Rightarrow \text{第二類超導體} \end{cases} \quad (2.8)$$

其中 $\frac{\lambda}{\xi} = \kappa_{GL}$ 為 Ginzburg-Landau 參數。界面能來源於三種能量的競爭關係，分別是把磁場排出超導體的能量（正）、序參數由 ψ_0 連續降為 0 的梯度變化能量（正）和磁場可以部份滲入超導體降低超電流的能量（負）^[51]。

第一類超導體的界面能為正，系統傾向不形成界面，超導態和正常態不會混和，嚴格限制磁場的進入，所以表現為完全抗磁性。第一類超導體在臨界磁場下的相變為一級相變，其自由能的一階導數不連續。在臨界磁場以下，超導體內部保持磁感應 $B=0$ ，且磁化強度 $M=-H$ 。當超過臨界磁場時，磁化快速消失，磁場完全

進入材料內部。第一類超導體多為高純度的金屬元素，例如鋁（Al， $H_c \approx 99 \text{ mT}$ ）、鉛（Pb， $H_c \approx 64 \text{ mT}$ ）及汞（Hg， $H_c \approx 41 \text{ mT}$ ）等。示意圖如圖(2.4) (a) [51]。

第二類超導體的界面能為負，系統傾向形成界面，超導態和正常態可以混和。在下臨界磁場以下，其磁化行為與第一類超導一樣。在下臨界磁場和上臨界磁場的區間內開始允許磁場部份進入超導體內部，稱為混和態（Mixed state），期間仍保持零電阻。第二類超導體在混和態時，內部形成磁通渦旋的能量比起為了排斥磁場而在表面形成電流的能量還低。磁通渦旋的周圍有環型超電流，其中心是正常態的，允許量子化磁通通過。隨著磁場繼續增大，超導體內部的磁化強度逐步減弱，直到超過上臨界磁場，材料回到正常態。示意圖如圖(2.4) (b)。

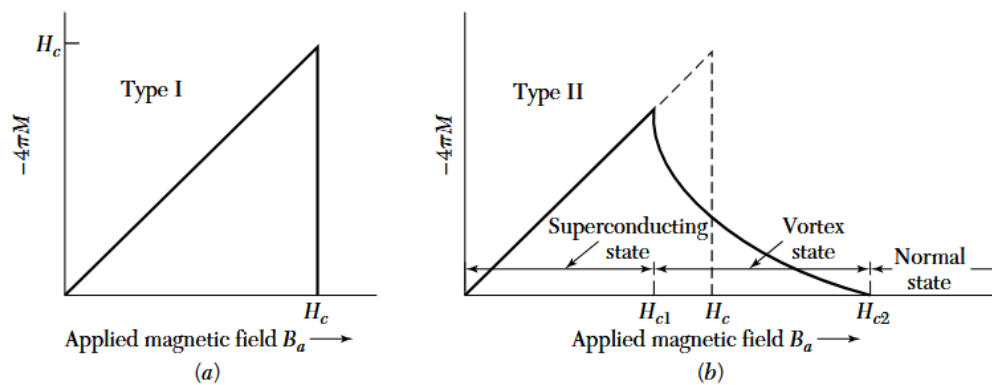


圖 2.4 (a) 第一類超導體的磁化曲線。(b) 第二類超導體的磁化曲線，圖中混和態也能稱為渦旋態[52]。

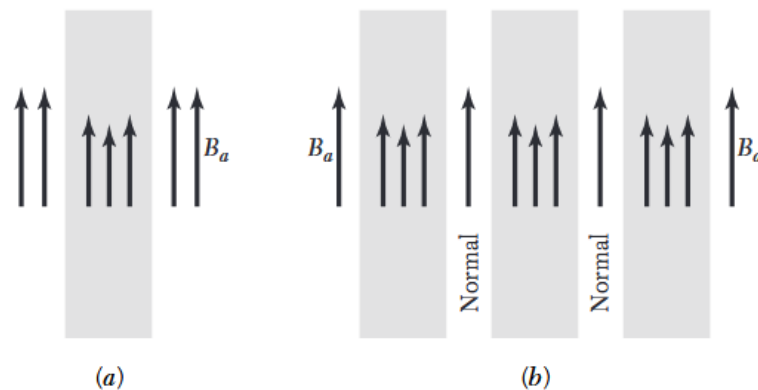


圖 2.5 (a) 磁場穿透薄膜 (b) 磁場穿透混合態均勻體結構[44]



2.3 超導體的唯像理論

2.3.1 二流體模型 (two-fluid model)

二流體模型由荷蘭物理學家 C. J. Gorter 與 H. B. G. Casimir 於 1934 年共同提出^[53]，其核心在於將超導體中的傳導電子分離為兩種獨立成分：正常態電子 (n_n) 與超導態電子 (n_s)，超導態電子代表參與超導現象的電荷，在超導態中超導態電子形成庫柏對並在材料中無阻礙地流動，表現出零電阻和完美抗磁性，而正常態電子代表其餘的電荷，其表現出類似於正常金屬的行為。在 $T=0\text{ K}$ 時超導電子貢獻全部電流，並且比例會隨著溫度上升逐漸減少，直到超過 T_c 後超導態電子全部消失並轉由正常態電子貢獻全部電流，該模型假設正常態電流載子佔全部電流載子的百分比為 n_n ，超導態電流載子佔全部電流載子的百分比為 n_s ，那麼總電流載子密度百分比 $n = n_n + n_s = 1$ 滿足歸一化條件，因此我們可以得到超導體中 n_n 和 n_s 對溫度的關係：

$$n_n = \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (2.9)$$

$$n_s = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \quad (2.10)$$

上述描述了 $0 < T < T_c$ 時， $0 < n_n < 1$ ， $0 < n_s < 1$ ，由正常態和超導態貢獻電流，含有兩種電流載子，該狀態就是二流體模型。再根據倫敦穿透深度 (2.9) 可得^[48]

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

$\lambda(0)$ 為在 $T=0\text{ K}$ 的穿透深度。

2.3.2 序參數 (order parameter)、相位 (phase) 與對稱性破缺 (symmetry breaking)

在 Landau 相變理論的架構下，不同相態可藉由適當的序參數 (order parameter) 加以區分。超導體表現出一種具備巨觀量子相干性的凝聚態，因此可以引入一種能描述其相干性質的物理量。在金茲堡-朗道的理論中，超導態以複數序參數 $\psi(r)$ 描述，其形式可寫為

$$\psi(r) = |\psi(r)|e^{i\theta(r)} \quad (2.12)$$

其中 $|\psi(r)|^2$ 與單位體積內參與超導凝聚的載子密度成正比，而相位 $\theta(r)$ 則描述凝聚態的巨觀量子相位。此相位並非單一電子波函數的相位，而是由大量 Cooper pair 形成的凝聚態共享一個相位自由度^[46,51]。

當系統處於正常態時，序參數的期望值為零，而當溫度降低至臨界溫度 T_c 以下系統進入超導相，序參數的期望值不再是零。此過程可視為 $U(1)$ 規範對稱性的自發性破缺，其物理意義在於系統選擇某個相位為基態，使系統成為一個整體，被稱作相位剛性 (phase rigidity)^[51]。相位剛性正是超導體特性的來源，例如當相位在空間中產生梯度時，將導致超電流的產生；而在外加磁場下，相位與向量勢之間的耦合則導致邁斯納效應與磁場穿透深度的出現。這些現象將於後續倫敦方程與金茲堡-朗道理論中進一步說明^[48,51]。

此外，序參數的空間分佈亦反映超導體對雜質、缺陷與晶界等非理想因素的回應。在現實材料中，序參數幅度可能因局部結構不均勻而受到抑制，而相位則可能因磁通渦旋或熱漲落而產生空間變化。此特性對第二類超導體中的磁通渦旋形成、釘扎效應以及磁通動力學產生影響。

在低維或具強散射之系統中，相位漲落的角色尤為重要。當系統的有效維度降低時，相位的長程有序可能受到破壞，導致超導轉變呈現與三維體相材料不同的行為。例如，在二維或準二維超導系統中，超導轉變可由 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 機制主導^[19,20]，其本質即為渦旋-反渦旋對之束縛與解離過程，將於後續章節中配合實驗結果分析加以討論。

2.3.3 金茲堡-朗道理論 (Ginzburg-Landau theory)

金茲堡和朗道基於序參數的概念提出一套唯像理論 (Ginzburg-Landau theory 簡稱 G-L theory)，用以描述超導凝聚態在空間中的穩定性，以及其在外加電磁場下的響應。此理論假設系統處於臨界溫度 T_c 附近，使得序參數在空間中的變化為緩慢變化，得以以最低階項描述其自由能。在無外加電磁場之情況下，超導體的自由能可在 T_c 附近展開為序參數的泛函密度，其形式為

$$f_s(r) = f_n + \alpha |\psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(r)|^4 + \frac{1}{2m^*} |\nabla \psi(r)|^2 \quad (2.13)$$

其中 f_n 是正常態自由能密度， m^* 有效質量， α 和 β 是和溫度有關的參數，且 $\beta > 0$ 確保自由能穩定， α 通常取為與溫度線性相關的形式 $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ ，使得在 $T < T_c$ 時，系統偏好非零序參數^[51]。在考慮電磁場的影響時，透過最小耦合原則，只改變相位梯度來滿足規範不變性，將 $-i\hbar\nabla$ 取代為 $-i\hbar\nabla - 2eA$ ，同時加入磁場能量項後，自由能泛函可寫為

$$f_s(r) = f_n + \alpha |\psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(r)|^4 + \frac{1}{2m^*} |(-i\hbar\nabla - 2eA(r))\psi(r)|^2 + \frac{H^2}{8\pi} \quad (2.14)$$

其中 c 是光速。值得注意的是， $2e$ 是 G-L 理論中超導電流的電荷單位，可以跟 BCS

理論中兩個電子組成配對的想法互相詮釋^[39]。整體自由能泛函則由

$$F_s(\psi, A) = \int f_s(r) d^3r \quad (2.15)$$

積分給出。對此自由能泛函分別對序參數與向量勢取變分，可導出金茲堡-朗道方程，描述超導凝聚態在空間中的穩定性以及其對電磁場的響應^[51]。

自由能泛函對序參數變分，取變分為零，得到第一金茲堡-朗道方程

$$\alpha\psi + \beta\psi|\psi|^2 + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - 2eA(r))^2\psi = 0 \quad (2.16)$$

此方程描述序參數在空間中的分佈。

自由能泛函也對向量勢取變分，取變分為零，得到第二金茲堡-朗道方程，並給出超電流密度與序參數及電磁場之關係：

$$j_s = \frac{2e\hbar}{m^*} \text{Im} \left\{ \psi^* \left(\nabla - i \frac{2e}{\hbar} A \right) \psi \right\} \quad (2.17)$$

2.3.4 相干長度 (coherence length)

從第一金茲堡-朗道方程出發。因為在超導轉變溫度下使系統自發對稱性破缺（ $\psi \neq 0$ 時自由能密度有最小值），設 $\alpha \simeq -\alpha_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) < 0$ ，另外 α 具有能量量綱，描述形成超導凝聚態所對應的能量代價或收益。又自由能密度不能發散，所以設 $\beta \simeq \beta_0 > 0$ 。為了導出超導相變的內秉性質，考慮無磁場下的轉變行為，故另 $A = 0$ 。最後，在超導轉變溫度的附近，可以將 $\beta|\psi|^2$ 視為高階項忽略掉，將 G-L 方程近似為線性^[51]。得到

$$\left[\frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla - 2eA)^2 + \alpha \right] \psi = 0 \quad (2.18)$$

整理後解

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} \psi = \alpha \psi \quad (2.19)$$

可以得出相干長度

$$\psi = e^{\pm ix/\xi}, \xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^* \alpha}} \quad (2.20)$$

相干長度的物理意義為超導凝聚態能維持相干性的最小空間尺度。當考慮均勻外加磁場時，上述線性化金茲堡-朗道方程在數學形式上等價於帶電粒子在磁場中的量子力學本徵值問題，其本徵能量對應於朗道能級。

$$E_n = \hbar \omega_c \left(\frac{1}{2} + n \right), \omega_c = \frac{2eH}{m^*} \quad (2.21)$$

當最低朗道能級首次與 α 抵銷時，系統仍可維持非零序參數解。帶入 $n = 0$ 、

$\alpha = E_n$ 和 $\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^* \alpha}}$ ，整理得

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}, \Phi_0 = \frac{h}{2e} \quad (2.22)$$

其中 Φ_0 為磁通量子 (magnetic flux quantum)。

在後來的 BCS 理論中超導體的固有相干長度 (intrinsic coherence length) 為

$$\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g} \quad (2.23)$$

其中 E_g 是能隙， v_F 是費米面上電子的速度^[39]，關於 BCS 理論這裡不展開討論。



2.3.5 倫敦方程與穿透深度

G-L 理論提供了一個描述超導凝聚態的統一唯像框架，而倫敦理論是 G-L 理論在序參數振幅接近常數的情況下的極限近似（意味溫度遠低於超導轉變溫度且無外加磁場擾動）^[48,51]，這時序參數可以寫成

$$\psi(r) = |\psi|e^{i\theta(r)} \quad (2.24)$$

帶入第二 G-L 方程，得到

$$j_s = \frac{2e\hbar}{m^*} |\psi|^2 \left(\nabla\theta - \frac{2e}{\hbar} A \right) \quad (2.25)$$

考慮超電流密度對時間的演化

$$\frac{\partial j_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m^*} E \quad (2.26)$$

為倫敦第一方程，其中 $E = -\frac{\partial A}{\partial t}$ ， n_s 是超導載子密度。此方程表述超導體中的電場只對超導電流作加速，沒有耗散項，可以看出零電阻特性的來源。

倫敦第二方程推導在穩態且相位均勻的狀況，設 $\nabla\theta = 0$ 帶入式 (2.19) 得到

$$\mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m^*} \mathbf{A} \quad (2.27)$$

對式 (2.21) 取旋度得到

$$\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m^*} \mathbf{B} \quad (2.28)$$

為倫敦第二方程^[48]。



又因安培定律 (Ampère's Law)

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (2.29)$$

和旋度的運算性質 $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}$ ，整理得到

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}, \lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.30)$$

可以看到磁場在超導體內部向內呈指數遞減，其特徵長度被定義為倫敦穿透深度

[48,51]。示意圖如下

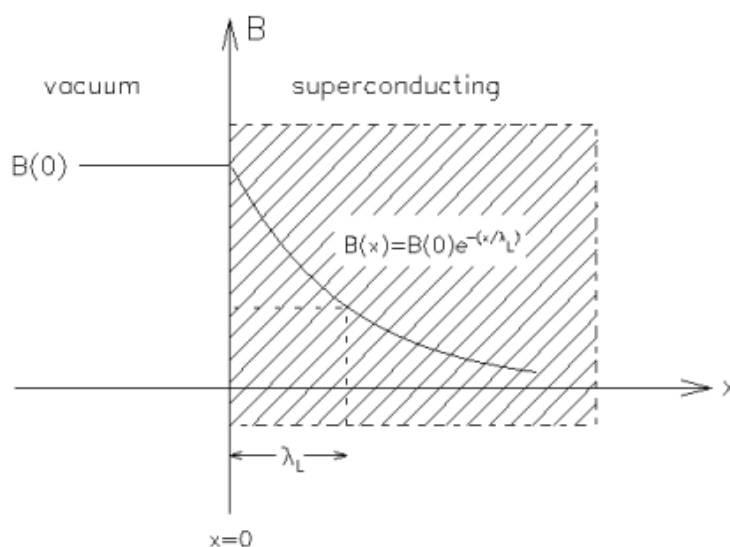


圖 2.6 磁場進入超導體的衰減示意圖。

至此，我們得到第 2.2.4 小節提到過的金茲堡-朗道參數 $\kappa_{GL} = \frac{\lambda}{\xi}$ [51]。較小的相干長度意味著超導序參數可在更短距離內適應空間不均勻性，使磁通渦旋的正常態核心尺寸縮小，從而提高渦旋形成的穩定性與上臨界磁場。較大的穿透深度對應較低的超流密度，使磁場可在較大空間尺度內滲入超導體，導致磁通渦旋之間的相互作

用範圍增加，並加強相位漲落效應。小 ξ 與大 λ 的組合，對應大的金茲堡-朗道參數 κ_{GL} ，使超導體傾向於形成穩定的磁通渦旋態，為第二類超導體的典型特徵^[45]。

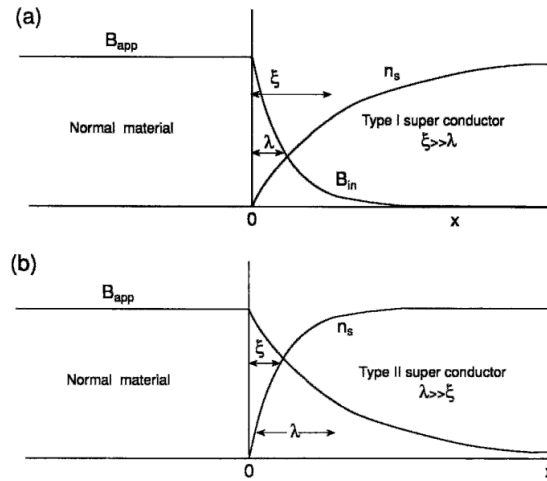


圖 2.7 藉由金茲堡-朗道參數 κ 區分第一類和第二類超導示意圖^[45]。

2.3.6 髒極限 (Dirty Limit) 模型

在實際材料中，電子傳輸往往受到雜質散射、晶格缺陷或化學無序的顯著影響，使得電子的平均自由程 l 明顯小於超導相干長度 ξ_0 。當系統滿足 $l \ll \xi_0$ 時，該超導體即處於所謂的髒極限 (dirty limit)^[45,50]。在此情況下，電子動量在相干長度尺度內已被多次散射，超導性質主要由散射主導，而非由理想晶體中的能帶結構決定^[45]。

在髒極限中，雖然雜質散射會改變多項超導參數的數值，但對於常規 s-wave 超導體而言，其超導能隙 Δ 與臨界溫度 T_c 在一階近似下仍保持 BCS 型行為 (Anderson's theorem)^[71]。而與電磁回應相關的物理量，特別是倫敦穿透深度 λ 與 H_{c1} ，則會受到顯著影響^[45,51]。

在髒極限下，穿透深度可寫為有效形式 λ_{eff} ，其大小明顯增加，反映出超導載流子有效剛性 (superfluid stiffness) 的降低^[45]。對第二類超導體而言，下臨界磁場與穿透深度及相干長度之間滿足近似關係

$$H_{c1} \cong \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{\text{eff}}^2(T)} [\ln \kappa + C]$$

(2.31)

其中 Φ_0 為磁通量子， $\kappa_{GL} = \lambda/\xi$ 為金茲堡-朗道參數， C 為與渦旋核心結構相關的常數^[51,54]。

在實驗分析中， λ_{eff} 的溫度依賴常以弱耦合 BCS 能隙函數描述，其典型形式可寫為

$$\lambda_{\text{eff}}^{-2}(T) \propto \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right)$$

(2.32)

此關係式反映了隨溫度升高，超導凝聚密度因熱激發準粒子而逐漸降低的行為^[45,72]。由於 H_{c1} 與 $\lambda_{\text{eff}}^{-2}(T)$ 成正比，上式亦常被直接用於擬合實驗測得的 H_{c1} 數據，以萃取零溫穿透深度 $\lambda(0)$ 與超導能隙尺度^[72]。

因此，鱗極限模型在本研究中扮演的角色，並非作為額外的理論假設，而是作為一個反映材料內在散射強度與電子傳輸特性的合理近似框架，使得下臨界磁場與穿透深度的溫度行為能以自洽且可比較的方式進行分析^[45,50]。

2.3.7 Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 模型

Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 模型是一套用以描述第二類超導體在外加磁場下，其上臨界磁場 H_{c2} 隨溫度變化行為的理論架構。該模型的核心思想在於，當外加磁場逐漸增強時，超導體中的庫柏對會因磁場引起的破壞機制而逐步失去相干性，最終在 H_{c2} 處完全消失，使系統轉變為正常態。WHH 理論即是以此物理圖像為出發點，系統性地分析磁場如何抑制超導配對，並建立磁場與溫度之間的定量關係^[68]。

在 WHH 模型中，外加磁場對超導態的抑制主要被歸因於「軌道破壞效應」。此效應源自磁場對超導電子所施加的洛倫茲力，使得原本形成庫柏對的兩個電子在運動過程中逐漸偏離彼此的相位關係，從而降低配對的穩定性。隨著溫度降低，超導能隙逐漸增大，理論上系統能承受更強的磁場。然而，即便在零溫極限，軌道效應仍會對庫柏對的運動產生不可避免的破壞，這使得上臨界磁場存在一個由材料性質與配對機制所決定的上限。

WHH 模型的重要特點之一，在於其並非試圖直接給出任意溫度下 H_{c2} 的封閉解析式，而是透過兩個關鍵物理區域來建立整體行為。首先，在溫度接近臨界溫度 T_c 的區域，超導態對磁場極為敏感，此時 H_{c2} 對溫度呈現近似線性關係，且其斜率可直接由實驗量測獲得。其次，在低溫甚至趨近於零溫時，超導能隙達到最大值，磁場對配對的破壞進入飽和狀態，使得 H_{c2} 逐漸趨於一個有限的極限值。WHH 理論正是藉由連結「 T_c 附近的線性行為」與「零溫下的飽和值」這兩個物理極限，建立起完整的 $H_{c2}(T)$ 描述^[68,69]。

在此架構下，WHH 得到一個廣為使用的結果：零溫下僅由軌道破壞效應所決定的上臨界磁場，可用臨界溫度附近的斜率來近似表示，其關係式為

$$H_{c2}^{orb}(0) = -0.639T_c \left(\frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} \quad (2.33)$$

此近似式的物理意義在於，係數 0.693 反映了超導配對在整個溫度區間內，對磁場破壞的平均回應強度，而非來自經驗性擬合。換言之，它是 WHH 理論在完整考慮軌道破壞機制後，所自然導出的特徵常數。由於該關係式僅需實驗上容易取得的 T_c 與 T_c 附近之斜率，即可估算零溫上臨界磁場，因此在實驗研究中被廣泛用作評估超導體磁場耐受能力的基準。

在更一般的情況下，若 Pauli 自旋順磁效應或自旋軌道散射效應顯著，實際量測到的 $H_{c2}(T)$ 可能偏離上述純軌道極限。WHH 模型亦提供相應的延伸框架，允許透過引入額外參數來修正磁場抑制機制的相對權重，使其成為理解不同超導材料上臨界磁場行為的重要理論工具^[70]。

2.3.8 Pauli 限制 (Pauli Paramagnetic Limit)

Pauli 限制描述的是外加磁場透過電子自旋順磁效應破壞超導態的物理機制。與由洛倫茲力引起的軌道破壞效應不同，Pauli 限制源自磁場造成的 Zeeman 能階分裂。在外加磁場下，電子自旋向上與向下的能量分裂，當此分裂能量超過超導配對能量時，原本由反平行自旋組成的庫柏對將不再能量上有利，因而被破壞^[73,74]。

對於常規弱耦合 s-wave BCS 超導體，Pauli 限制磁場 H_P 可由「超導凝聚能」與「自旋順磁能」的平衡條件估算，其零溫近似形式為

$$\mu_B H_P \cong \frac{\Delta(0)}{\sqrt{2}} \quad (2.34)$$

其中 μ_B 為玻爾磁子， $\Delta(0)$ 為零溫超導能隙^[73,74]。利用弱耦合 BCS 關係 $\Delta(0) = 1.76 k_B T_c$ ，可得常用的實用表達式

$$H_P \approx 1.84 T_c \quad (2.35)$$

此式中 H_P 以 T 為單位、 T_c 以 K 表示。該結果顯示，Pauli 限制僅由配對能量尺度決定，與材料的電子平均自由程或軌道運動無直接關聯^[73,74]。

在實際材料中，上臨界磁場 H_{c2} 同時可能受到軌道破壞效應與 Pauli 順磁效應的競爭影響。為量化 Pauli 效應相對於軌道效應的重要性，常引入 Maki 參數^[75]

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{H_{c2}^{orb}(0)}{H_P}$$

其中 $H_{c2}^{orb}(0)$ 為僅考慮軌道破壞時的零溫上臨界磁場。當 α 增大時，代表 Pauli 順磁效應在抑制超導性中扮演更顯著的角色，實驗上常表現為 $H_{c2}(T)$ 在低溫區域出現明顯下彎，偏離純軌道極限的預期行為^[75]。

值得注意的是，Pauli 限制並非不可突破。在具有強自旋軌道耦合、非中心對稱結構或非常規配對對稱性的系統中，自旋不再是良好量子數，Pauli 順磁破壞效應可能被削弱，使實際量測到的 H_{c2} 顯著超過傳統 Pauli 限制^[75]。此類行為在多種強自旋軌道耦合或低維超導材料中皆已有實驗報導，亦成為研究非常規與拓撲超導的重要線索。

2.4 第二類超導中的渦旋物理

2.4.1 渦旋態 (vortex state) 與磁通量子化 (magnetic flux quantization)

在第二類超導體中，當外加磁場介於下臨界磁場 H_{c1} 與上臨界磁場 H_{c2} 之間時，系統進入所謂的渦旋態 (vortex state)，亦稱混合態 (mixed state)^[54]。此時磁場不再被完全排斥，而是以離散、量子化的形式穿透超導體內部，形成磁通渦旋結構。在渦旋邊界處超電流不再流動，超電流密度可寫為 (2.25) 式，故

$$\nabla\theta - \frac{2e}{\hbar}\mathbf{A} = 0 \quad (2.31)$$

渦旋包含的磁通量

$$\Phi = \oint_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \quad (2.32)$$

帶回 (2.31) 式，得到邊界條件為

$$\oint_C \nabla \theta \cdot dl = \frac{2e}{\hbar} \oint_C A \cdot dl = \frac{2e}{\hbar} \Phi$$

(2.33)

考慮到序參數相位的單值性，須滿足

$$\oint_C \nabla \theta \cdot dl = 2n\pi$$

(2.34)

最後整理得到量子化磁通

$$\Phi = \frac{2e}{\hbar} n \equiv n\Phi_0$$

(2.35)

其中 Φ_0 為磁通量子^[48,51]。

2.4.2 釘扎效應 (pinning effect)

阿布里科索夫 (Abrikosov) 理論預測，在理想且均勻的第二類超導體中，亦即不存在晶格缺陷、晶界或雜質的情況下，磁通渦旋之間因相互排斥作用而自發形成具長程有序的晶格排列^[54]。其最低自由能狀態對應於二維空間中的三角晶格結構，其中渦旋晶格的晶格常數 a 與外加磁場 H 之間滿足

$$a \propto \frac{1}{\sqrt{H}}$$

(2.36)

反映隨磁場增強而增加的渦旋密度。如前一節所述，相干長度 ξ 描述超導序參數在空間中由渦旋中心的正常態區域恢復至體相值的特徵尺度，亦可視為渦旋核心的典型尺寸；而穿透深度 λ 則刻畫磁場在超導體內部的衰減行為^[48,51]。在單一渦旋結構中，磁場於渦旋中心達到最大值，並在距離核心約為穿透深度的尺度內隨著遠離渦旋中心而逐漸衰減。兩者共同決定磁通渦旋的空間結構與相互作用特性^[54]。

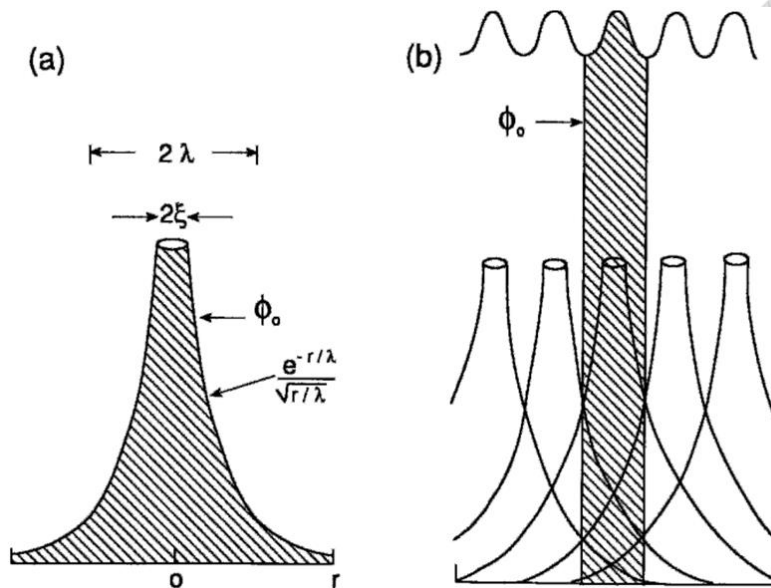


圖 2.8 (a) 單一渦旋周圍的磁場示意圖 (b) 一組相鄰重疊渦旋的磁場示意圖^[45]

在實際材料中，超導體不可避免地存在晶格缺陷、晶界或雜質等非理想結構，這些不均勻性可作為磁通渦旋的釘扎中心（pinning centers），使渦旋在局部位能勢中被俘獲^[45]。當對第二類超導體施加超過下臨界磁場 H_{c1} 的外加磁場時，磁通線會以量子化渦旋的形式穿透並進入超導體內部。實驗上進一步觀察到，對非理想第二類超導體進行退磁後，超導體內部仍會殘留部分俘獲磁通，形成所謂的磁滯現象（magnetic hysteresis）^[45]。

為理解上述現象，首先考慮理想第二類超導體的情況。在不存在缺陷與不均勻性的理想系統中，渦旋線在外加磁場下會形成均勻的三角晶格排列^[54]。由於渦旋密度在宏觀尺度上近似為常數，感應磁場 $\mathbf{B}$ 可視為空間均勻分佈。根據馬克斯威爾方程式

$$\mu_0 \mathbf{j}(r) = \nabla \times \mathbf{B} = 0 \quad (2.37)$$

可知當 $\mathbf{B}$ 不隨空間位置變化時，體內不存在淨超電流 $\mathbf{j}$ 。在此情況下，各渦旋線

之間所受的勞侖茲力（Lorentz force）彼此對稱抵銷，使渦旋線處於力學平衡狀態而不產生宏觀運動。

在非理想第二類超導體中，如圖 2.8 (b) 所示，渦旋線的分佈往往呈現明顯的不對稱性。其渦旋點陣常數 a 會隨著離開樣品表面的距離增加而逐漸增大，使得磁化強度 M 成為空間位置的函數^[45]。此時感應磁場不再均勻，由此產生的超電流將對渦旋線施加一個由樣品邊緣指向內部的勞侖茲力，理論上應驅使渦旋線向內部移動，導致磁通重新分佈。

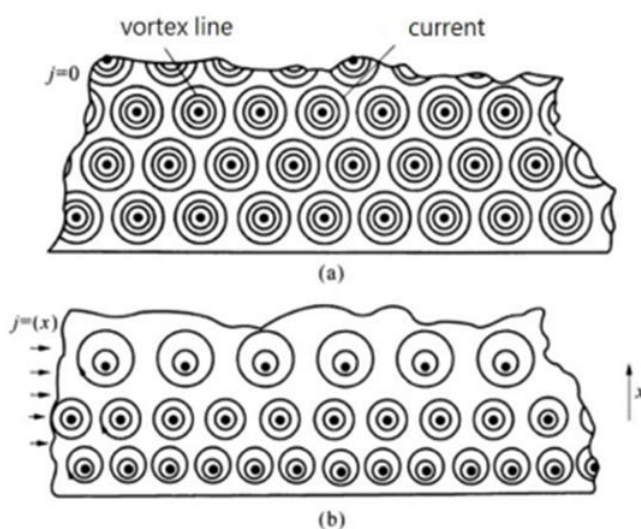


圖 2.9 (a) 理想和 (b) 非理想第二類超導體渦旋線和電流分佈示意圖^[55]

然而，實驗結果顯示，非理想第二類超導體中的俘獲磁通可在長時間尺度內維持穩定，顯示渦旋線並未因勞侖茲力而自由運動。此一實驗事實說明，系統中必然存在一種與勞侖茲力相抗衡的穩定機制。該作用力後來被定義為釘扎力（pinning force），其來源為超導體內部的結構缺陷，例如雜質原子、晶界、空穴或相分離區域等^[45]。這些缺陷可降低渦旋核心的自由能，使渦旋線傾向停留於缺陷位置而被

固定。隨著釘扎中心數目的增加，渦旋線所受的總釘扎力亦隨之增強，其效果將直接反映於磁化曲線中磁滯迴圈面積的增大^[45]，如圖 2.10 所示。

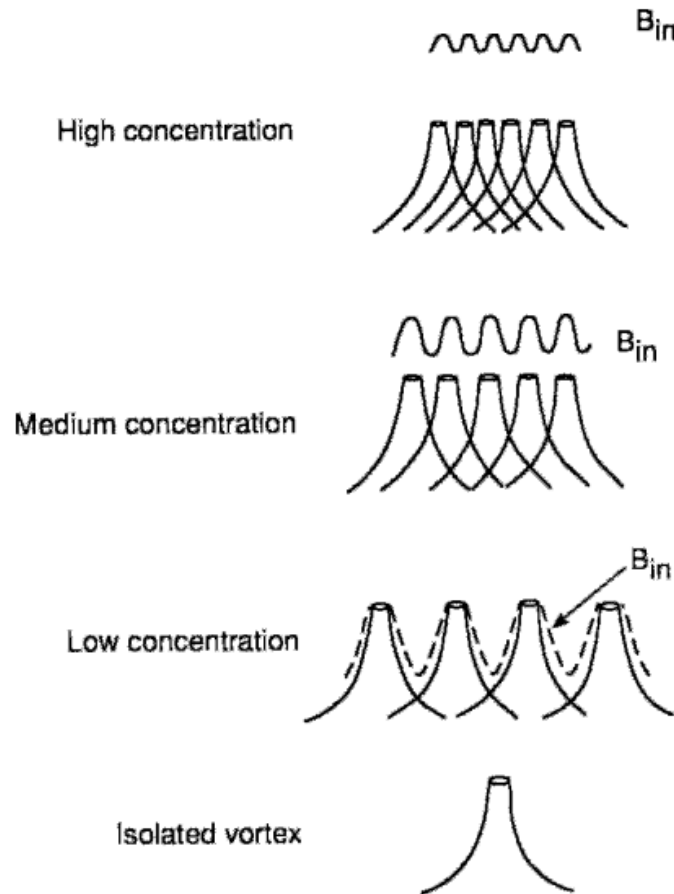


圖 2.10 超導體內部磁場 B_{in} 隨著渦旋濃度的增加及其場的重疊而增加示意圖。當渦旋的密度增加並開始重疊時，渦旋-渦旋的最近鄰距離將小於穿透深度。在高密度情況下，可以假設任何點的磁場是所有重疊渦旋的場強的線性疊加（磁場變得非常大，且在核心間的空間內的場變化變得非常小）^[45]。

2.4.3 安德森-金（Anderson-Kim）磁通蠕動模型

在前述釘扎效應的討論中已指出，非理想第二類超導體中的磁通渦旋會因材料內部缺陷所提供的釘扎作用而受到限制，從而在外加磁場與超電流存在下維持

穩定。然而實驗顯示，在有限溫度條件下，即使存在釘扎中心，渦旋線仍可能隨時間緩慢移動，導致磁化隨時間衰減以及有限但非零的電阻產生。此一現象稱為磁通蠕動（flux creep）^[40,56]。

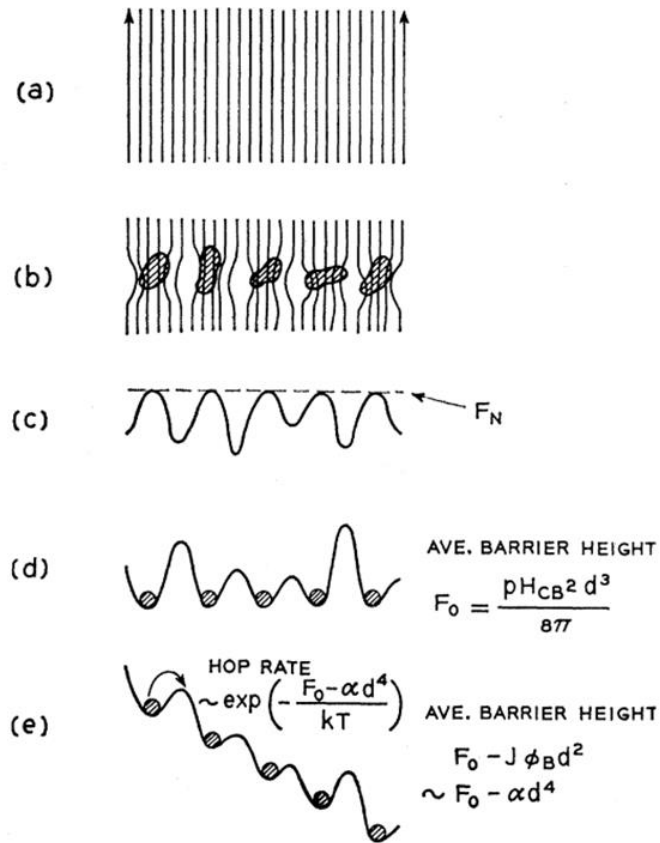


圖 2.11 磁通蠕動模型示意圖^[56]

Anderson 與 Kim 提出，磁通蠕動可視為渦旋線在熱擾動下跨越釘扎位能障的熱活化過程^[56]。當渦旋被釘扎於局部位能最低點時，其跳離釘扎中心需克服一能量障 U ，亦稱為釘扎位能（pinning potential）或活化能（activation energy）。在無外加電流的情況下，渦旋自釘扎中心跳出的頻率可由 Arrhenius 形式表示為

$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (2.38)$$

其中 ω_0 為磁通量子在釘扎位能井中的自然嘗試頻率， k_B 為波茲曼常數， T 為溫度。當有外加電流密度流經超導體時，渦旋會受到勞侖茲力的作用，使原本對稱的釘扎位能井產生傾斜，導致渦旋的傾向往某方向跳出。在此情況下，渦旋的有效淨跳出頻率可表示為

$$\omega_{eff} = \left(\omega_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \right) \cdot \omega_0 \left(e^{\frac{U_L}{k_B T}} - e^{-\frac{U_L}{k_B T}} \right) = 2\omega_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

其中 U_L 為勞侖茲力所造成的位能傾斜量。若設磁通束的有效體積為 V_c ，釘扎中心的特徵半徑為 r_p ，則可將位能傾斜量定義為

$$U_L = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}) r_p V_c \quad (2.40)$$

在弱驅動條件下，當電流與磁場互相垂直，且 $U_L \ll k_B T$ 時，可將雙曲正弦函數近似

$$\sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \simeq \frac{U_L}{k_B T} \quad (2.41)$$

此時，渦旋因熱活化跳動所產生的平均漂移速度將誘發感應電場，其大小可表示為

$$\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B} = \omega_{eff} L \cdot \mathbf{B} = \left(\frac{2\omega_0 L B^2 r_p V_c}{k_B T} \mathbf{J} \right) e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (2.42)$$

其中 L 為相鄰釘扎中心的平均距離。由於感應電場亦可寫成歐姆形式 $\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}$ ，因此電阻率可表示為

$$\rho = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{J}} = \rho_0 e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (2.43)$$

由上述推導可知，Anderson–Kim 磁通蠕動模型成功建立了磁通渦旋熱活化運動與超導體缺陷之間的關聯，並說明在有限溫度下，即使在臨界電流以下，超導體仍可

能表現出有限電阻^[56]。透過將 $\ln(\rho/\rho_0)$ 對 $1/T$ 作圖，其斜率的負值即可對應於釘扎位能 U/k_B 。



2.4.4 Bean 臨界態模型 (Bean model)

Bean 臨界態模型 (critical state model) 由 C. P. Bean 於 1962 年提出^[57]，是描述第二類超導體在強磁通釘扎條件下磁通宏觀分佈與不可逆磁化行為的經典理論架構。該模型的核心假設為：當外加磁場改變時，超導體內部的磁通渦旋會重新分佈，使得局部感應超電流密度始終維持在其可承受的最大值，即臨界電流密度 J_c 。在此情況下，磁通渦旋的運動受到釘扎中心的有效抑制，系統可視為處於一種由釘扎所主導的準靜態臨界態，而非熱力學平衡態。

在 Bean 模型中，當外加磁場 H 超過下臨界磁場 H_{c1} 後，磁通渦旋自樣品表面進入超導體內部，並在穿透層中形成非均勻的磁場分佈。由馬克斯威爾方程式

$$\mu_0 j(r) = \nabla \times \mathbf{B} \quad (2.44)$$

可知，磁場在空間中的梯度直接對應於感應電流密度。Bean 模型假設，在磁通穿透區域內，磁場隨深度呈線性變化，如圖 (2.12)，其斜率由臨界電流密度 $\mu_0 J_c$ 所決定，且整個穿透區域滿足 $|j| = J_c$ 。在此臨界態下，磁通渦旋受到的洛倫茲力

$$F_L = \Phi_0 J \times \hat{z} \quad (2.45)$$

與釘扎中心所提供的釘扎力 F_p 相互競爭；隨著外加磁場增強，磁通密度提高，使作用於渦旋上的斥力逐漸增加，當 F_L 超過局部釘扎力時，渦旋將脫離原有釘扎中心並向內部移動，直至再次被捕獲。最終在固定外加磁場下，系統達到 $F_p = F_L$ 的臨界平衡狀態，形成穩定的磁通分佈。

對於厚度為 $2a$ 的片狀超導體，Bean 模型預測內部磁場呈線性遞減，並定義完全穿透磁場 B^* ，即磁通恰可到達樣品中心時的外加磁場，其大小為

$$B^* = \mu_0 J_c a \quad (2.46)$$

此量決定了磁化曲線進入飽和前的行為。由於超導體對外加磁場變化具有歷史依賴性，在升磁與降磁過程中，內部磁通分佈並不相同，分別對應所謂的 shielding flux 與 trapping flux，從而導致磁滯回線的產生，見圖 (2.13)。在相同外加磁場下，升磁與降磁過程所得磁化強度之差 $\Delta M = M_+ - M_-$ 正比於 B^* ，因此可直接用以估算臨界電流密度。

在實驗上，對於厚度 d 遠小於平面尺寸的矩形薄片樣品，且外加磁場垂直於薄片平面時，臨界電流密度可近似由磁化回線寬度表示為

$$J_c = \frac{20\Delta M}{d} \quad (2.47)$$

其中 ΔM 為在相同外加磁場下升磁與降磁磁化強度之差。對於一般長方體樣品，若其橫截面尺寸為 $a \times b$ ($a < b$)，則需考慮幾何修正，臨界電流密度可表示為

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a(1 - \frac{a}{3b})} \quad (2.48)$$

顯示樣品形狀與退磁效應對 J_c 的評估具有重要影響。

在 Bean 模型架構下，臨界電流密度亦可進一步定義磁通釘扎力密度

$$F_p = J_c B \quad (2.49)$$

此關係說明磁通釘扎能力直接反映材料內部缺陷結構與其所能承載的臨界電流大小，因此 J_c 與 F_p 成為評估實用超導材料性能的重要物理量。

需要指出的是，Bean 模型本身仍具有明確的適用範圍與侷限性。首先，該模型假設臨界電流密度為常數，忽略其對磁場與溫度的依賴性，因而在高磁場或接近臨界溫度區域時可能產生偏差。其次，模型未考慮磁通蠕動（flux creep）等熱激發效應，因此在高溫超導體或弱釘扎系統中，其對長時間磁化行為的描述並不完全成立。此外，Bean 模型採用一維線性磁場分佈近似，忽略了材料的各向異性與複雜微觀釘扎勢能景觀。儘管如此，在低溫、強釘扎且磁通動力學可忽略的條件下，Bean 臨界態模型仍能準確刻畫第二類超導體的磁滯行為，並為實驗上由磁化量反推出臨界電流密度提供了一個簡潔而實用的理論基礎。

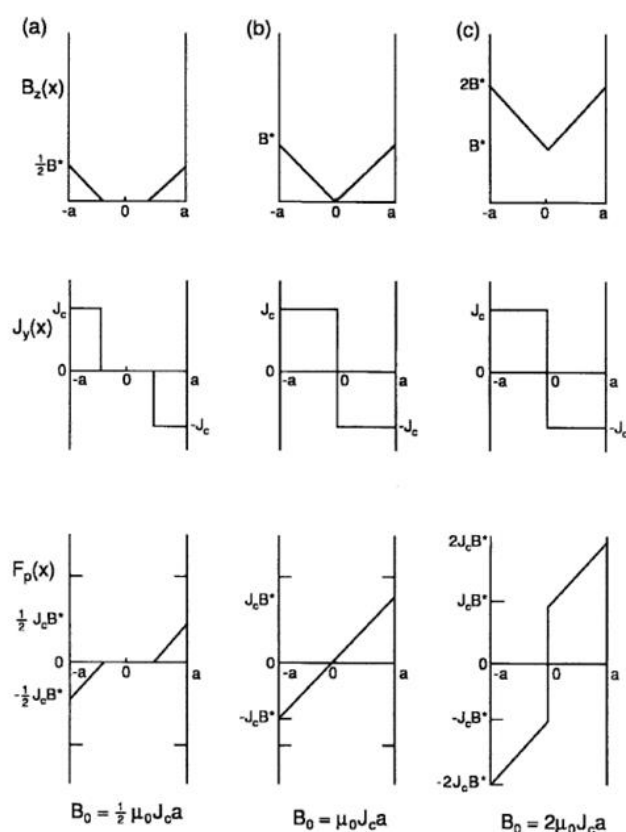


圖 2.12 磁場線性衰減穿入超導體後臨界電流密度和釘扎力變化示意圖

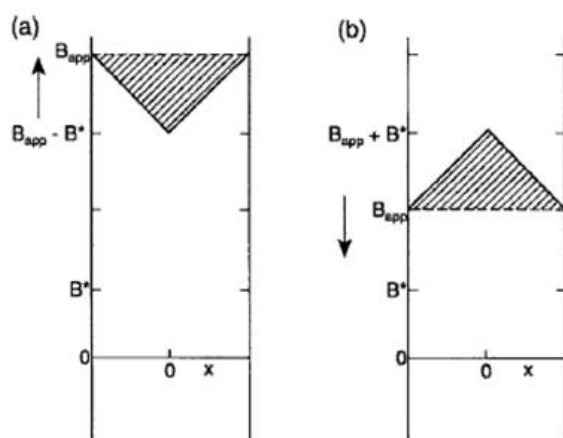


Figure Examples of (a) shielded flux (shaded) for an increasing applied field, and (b) trapped flux (shaded) for a decreasing applied field.

圖 2.13 外加磁場變化時超導體內部磁場的 shielding 和 trapping 現象

2.4.5 表面超導 (surface superconductivity)

在部分第一類超導和第二類超導體中，當外加磁場超過上臨界磁場時，體相超導凝聚態將被完全抑制，材料內部回復為正常態。然而，Saint-James 與 de Gennes 指出，即使在 $H_{c2} < H < H_{c3}$ 的磁場區間內，超導性仍可在樣品表面附近以薄層形式存在，如圖 (2.14) 所示意，此現象稱為表面超導 (surface superconductivity)^[58]。

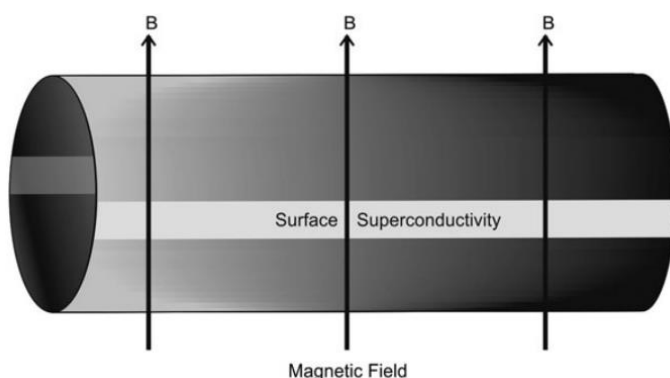


圖 2.14 外加磁場超過 H_{c2} 時在表面形成的超導態區域^[59]

需要指出的是，表面超導本質上源自序參數在邊界條件下的行為，屬於一種由

幾何與邊界效應所誘發的普適現象，並不僅限於第二類超導體。如圖 (2.15) 所示，理論上即使在第一類超導體 ($\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$) 中，當外加磁場平行於表面且磁場強度介於體相臨界磁場 H 與表面臨界磁場 H_{c3} 之間時，仍可能在表面附近形成薄層超導區域。然而，對第一類超導體而言，該表面超導態通常與中間態共存，且對表面品質與磁場對準高度敏感，使其在實驗上相當不穩定，亦較少成為可清楚觀測或具主導性的超導狀態。

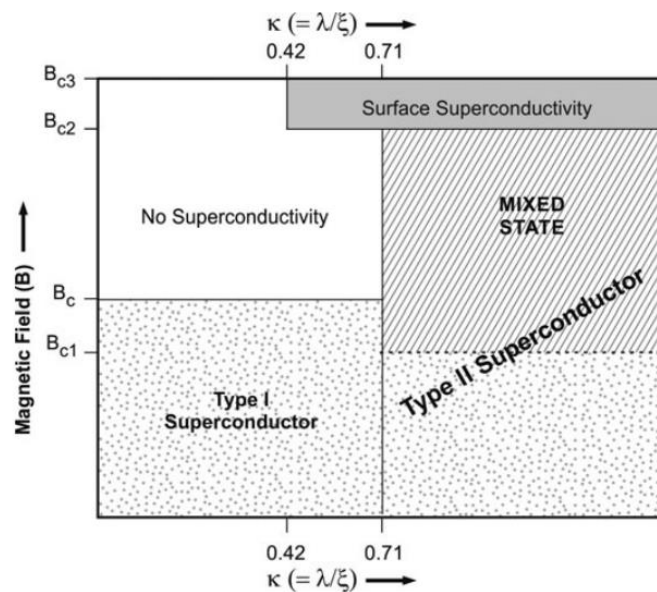


圖 2.15 臨界磁場對 κ 的相圖^[59]

表面超導的行為可由金茲堡-朗道 (Ginzburg-Landau, G-L) 理論加以理解。需要特別注意的是，表面超導僅在外加磁場平行於超導體表面時才得以穩定存在。若磁場垂直於表面，磁通將直接穿透體相並迅速破壞表面凝聚態。考慮外加磁場平行於超導體表面之幾何情形，在線性化 G-L 方程 (2.18) 式下，序參數在樣品表面需滿足適當的邊界條件。由於序參數 ψ 可視為超導凝聚態的巨觀波函數，其梯度與超電流密度直接相關，若在表面存在法向超電流，將對應 Cooper 對穿越超導體邊界，這在與真空或正常金屬接觸的情況下並不符合物理實際。因此，要求表面法向

超電流為零，可導出 de Gennes 邊界條件

$$n \cdot (-i\hbar\nabla - 2eA)\psi|_{\text{surface}} = 0$$

(2.50)

其中 n 為樣品表面法向量。在此邊界條件限制下，G-L 方程允許存在局域於表面附近、且序參數不為零的穩定解。透過與朗道能級問題的對應分析，可求得表面超導存在的最高磁場為^[58]

$$H_{c3} \approx 1.695 H_{c2}$$

(2.51)

其中 H_{c2} 為體相超導在磁場平行於表面時所定義的上臨界磁場。此結果顯示，在磁場平行於表面之幾何下，表面超導可在高於體相上臨界磁場的條件下維持，其空間尺度約為相干長度 ξ ，並侷限於樣品表面。

在 $H_{c2} < H < H_{c3}$ 的磁場區間內，體相已為正常態，表面超導層的有效體積與截面積皆極小，因此其可承載的臨界電流密度顯著低於體相超導體。若量測電流過大，所產生之勞侖茲力將對表面凝聚態造成強烈擾動，進而抑制序參數或導致耗散行為，使表面超導於實驗中提前消失。因此，實驗中通常需採用較小的量測電流，以在弱擾動條件下觀察高磁場中是否仍存在表面超導行為。

2.4.6 磁冷 (FC) 與零磁冷 (ZFC)

磁化量測所反映的反磁性行為為鑑別超導態的重要依據。其中，零磁冷 (zero-field cooling, ZFC) 與磁冷 (field cooling, FC) 為最常使用的兩種量測流程，其差異源於冷卻過程中外加磁場條件不同，並直接反映材料內部磁通分佈的歷史依賴性與動力學行為。

ZFC 指樣品在無外加磁場下冷卻至低於 T_c 後，再施加磁場進行量測；FC 則是在固定外加磁場下冷卻樣品並於低溫態量測。兩種流程的差異，對於區分超導體與理想導體尤為關鍵^[45]。

為說明 FC 與 ZFC 行為的物理起源，可先從樣品幾何與電流分佈的角度加以理解。圖（2.16）示意一圓柱狀超導體，其中同時包含實心超導區域、貫穿樣品的開放孔洞，以及被超導體完全包覆的封閉空腔。在外加磁場沿圓柱軸向的情況下，當樣品進入超導態，超導體表面將自發形成環向屏蔽電流（shielding currents），其所產生的磁場方向與外加磁場相反，以排斥磁通進入超導體本體，這是邁斯納效應的直接表現。

對於實心超導體而言，僅需在外表面形成屏蔽電流，即可使體相內部磁場趨近於零，因此在 FC 與 ZFC 條件下，樣品最終的磁場分佈差異較小。然而，當樣品內部存在被超導體完全包覆的封閉空腔時，磁通行為便顯著依賴冷卻歷史。在 ZFC 條件下，樣品於無磁場環境中冷卻，空腔內初始磁場為零；進入超導態後再施加磁場，由於磁通無法穿透超導體本體，空腔內部仍維持零磁場狀態，此時僅外表面屏蔽電流即可滿足磁場配置的自洽要求。

相對地，在 FC 條件下，樣品於外加磁場存在時穿越 T_c ，封閉空腔內部原本存在的磁通在進入超導態後無法再逸出。此時，若僅依靠外表面的屏蔽電流，將會同時抑制體相磁場與空腔內磁場，與磁通守恆條件產生衝突。為同時滿足體相磁通排斥與封閉空腔中磁通保留的要求，超導體必須在空腔內壁自發形成方向相反的補償電流，即所謂的反向電流（reverse currents）。這些反向電流的作用在於修正局部磁場分佈，使空腔內磁通得以維持，同時確保超導體本體仍處於低磁場狀態。由此可見，反向電流並非額外假設，而是由幾何限制與磁通歷史所共同決定的必然結果。

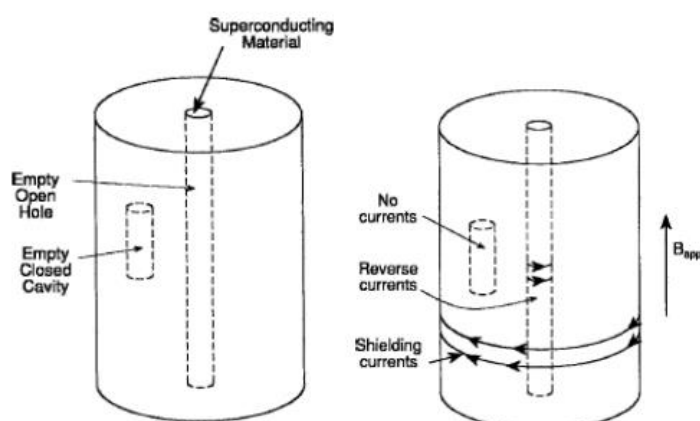


圖 2.16 超導體中空圓柱示意圖^[45]

圖 (2.17) 進一步以流程示意方式對照超導體、帶封閉空腔的超導體，以及理想導體在 ZFC 與 FC 條件下的磁場演化行為。對超導體而言，ZFC 與 FC 的差異源於磁通是否在超導凝聚態形成前被引入並滯留；在 FC 條件下，磁通滯留使得有效參與磁通排斥的超導體積減少，導致量測到的磁化量絕對值通常小於 ZFC 的情況，即 $|M|_{ZFC} > |M|_{FC}$ 。相較之下，理想導體雖具有零電阻，但不具備主動排斥磁場的能力，其內部磁場僅遵循磁通守恆原則，磁場分佈完全由歷史條件所決定，顯示其磁行為與超導體在熱力學本質上的根本差異^[45]。

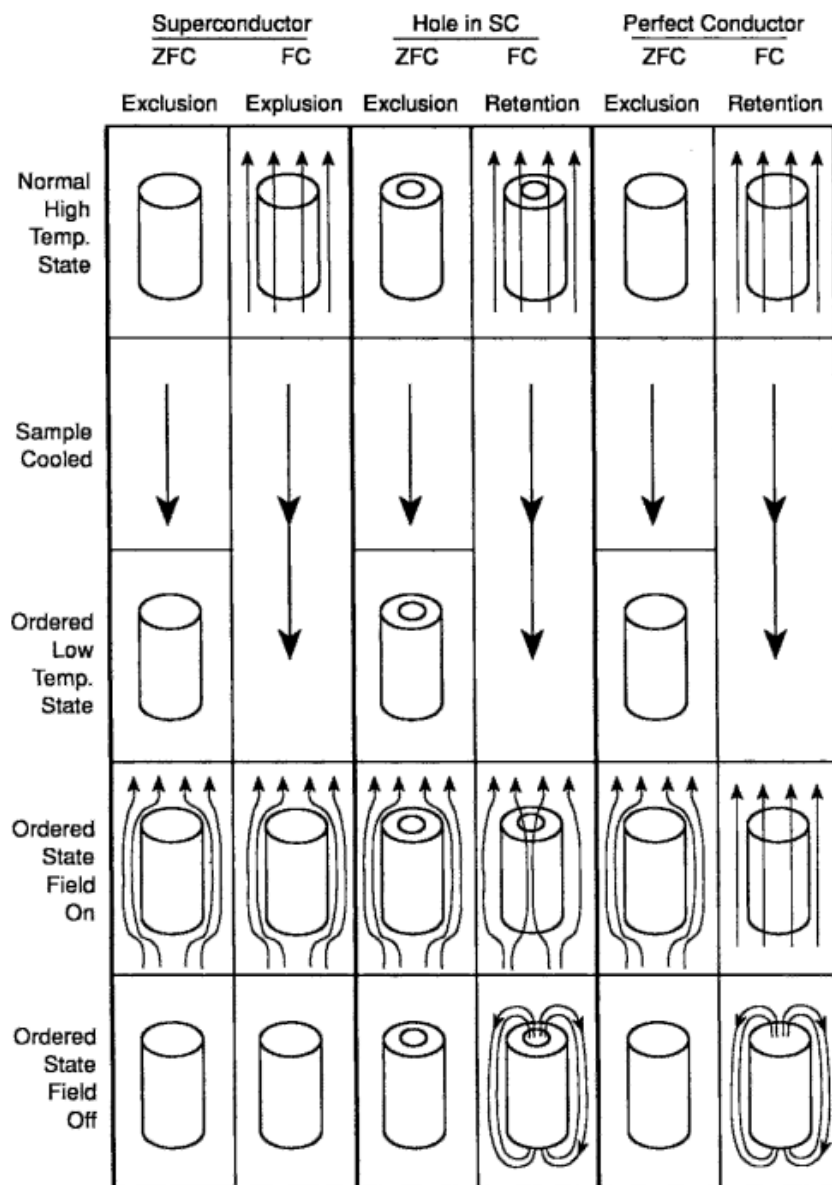


圖 2.17 超導體、帶空洞的超導體以及理想導體在磁冷和零磁冷過程下磁場變化示意圖^[45]

2.5 低維與拓樸（topological）相關之超導現象

2.5.1 BKT 相變

在二維或類二維超導系統中，超導相變的機制與傳統三維體相超導體顯著不同。

由於低維系統中熱漲落效應顯著，長程相位有序在有限溫度下難以維持，此時超導

轉變不再主要由庫柏對配對振幅的消失所決定，而是受到序參數相位拓模漲落的主導。此類相變可由 Berezinskii – Kosterlitz – Thouless (BKT) 理論加以描述^[19,20]。

BKT 理論的理論基礎源自二維 XY model，其僅保留序參數相位自由度。模型中每一位置以相位角 $\theta(r)$ 表示，其有效哈密頓量可寫為

$$H_{XY} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (2.52)$$

其中 J 為相位剛性，描述系統抵抗相位不連續變化的能力。在超導體中，當溫度低於配對能量尺度使序參數振幅 $|\Psi|$ 近似固定時，Ginzburg–Landau 自由能可化簡為僅含相位梯度的形式

$$F_\theta = \rho_s \int d^2r (|\nabla\theta|)^2 \quad (2.53)$$

其中 ρ_s 為超流剛性，對應於 XY model 中的耦合常數 J 。低維超導體在此條件下可視為 XY model 的物理實現。

由於序參數相位具有 2π 的週期性，系統中允許拓模缺陷——渦旋 (vortex) 的存在，其特徵為沿閉合路徑的相位繞行數滿足 $\oint_C \nabla\theta \cdot d\mathbf{l} = 2n\pi$ ，其中 n 為整數拓模量子數。單一渦旋所引入的相位梯度使其能量隨系統尺寸 L 呈對數成長，其能量尺度可表示為

$$E_v \sim \pi\rho_s \ln\left(\frac{L}{a}\right) \quad (2.54)$$

其中 a 為渦旋核心尺度，約為相干長度 ξ 。另一方面，渦旋可存在於系統中任意位置，其可及態數約為 $(L/\xi)^2$ ，因此對應的熵可表示為

$$S = k_B \ln \left(\frac{L^2}{\xi^2} \right) = 2 k_B \ln \left(\frac{L}{\xi} \right)$$

(2.55)

其位置自由度帶來的熵亦隨系統尺寸對數增加，形成顯著的熵貢獻。渦旋自由能因此由能量與熵之間的競爭所決定，並可寫為

$$F_v = E_v - TS_v$$

(2.56)

其中 T 為溫度。在低溫下，渦旋能量項佔主導，使得渦旋-反渦旋對傾向於成對束縛，系統維持準長程相位有序；隨著溫度升高，熵項逐漸佔優，當自由渦旋的生成在自由能上變得有利時，渦旋-反渦旋對發生解離，產生可自由移動的渦旋，破壞超導相位的長程相干性，從而引發 BKT 相變，如圖 (2.18) 所示。其臨界溫度 T_{BKT} 由相位剛性決定，滿足關係式

$$k_B T_{\text{BKT}} = \frac{\pi}{2} \rho_s(T_{\text{BKT}})$$

(2.57)

其中 $\rho_s(T_{\text{BKT}})$ 為 T_{BKT} 時的相位剛性。實驗上，BKT 相變常表現在非線性電流-電壓關係

$$V \propto I^{\alpha(T)}$$

(2.58)

其中指數 $\alpha(T)$ 於 T_{BKT} 附近出現顯著變化，並在理論上於轉變點取值 $\alpha = 3$ 。此外，電阻-溫度曲線中常可觀察到延伸至較高溫區的電阻尾端，反映配對形成與相位相干建立溫度之間的分離。上述特徵皆支持 BKT 理論作為描述低維超導相變的重要唯像框架^[19,20]。

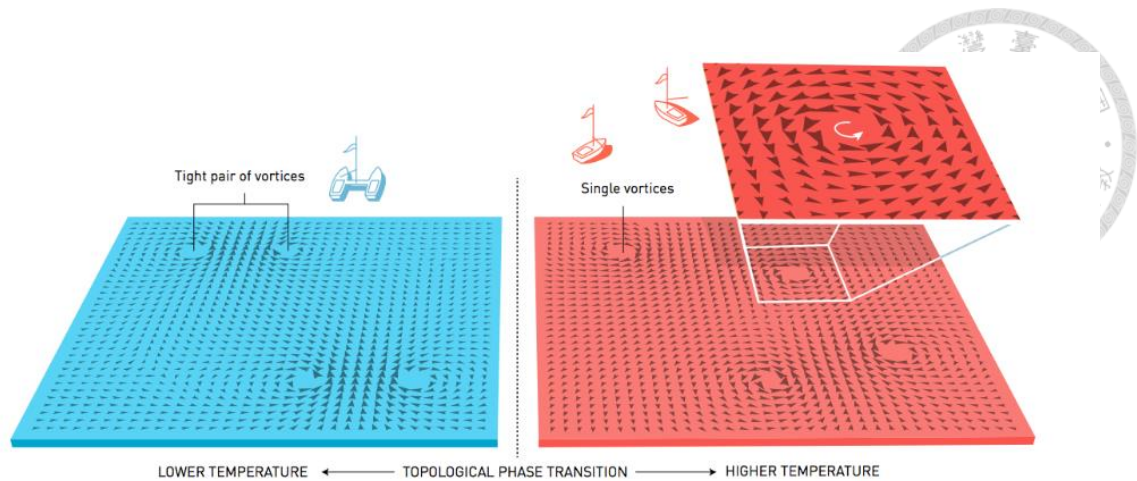


圖 2.18 XY model 中，低溫渦旋束縛及高溫渦旋解纏。Illustration: © Johan

Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

2.5.2 弱局域效應（Weak Localization，WL）與弱反局域效應（Weak Anti-Localization，WAL）

在低溫、低磁場條件下，導電電子的相位相干長度顯著增加，使得電子在多重散射過程中可能沿著時間反轉對稱的閉合路徑傳播，從而產生量子干涉效應。此類由量子干涉所引入的導電修正，統稱為弱局域效應(WL)與弱反局域效應(WAL)，其本質並非源自能帶結構改變，而是來自電子波動性所造成的量子修正導電（quantum correction to conductivity）^[17,18]。

考慮一電子沿兩條互為時間反轉的路徑（順時針與逆時針）返回同一散射點，其機率振幅分別為 A^+ 與 A^- 。在無額外相位差的情況下，總回返機率為

$$P = (A^+ + A^-)^2 = 4A^2 \quad (2.59)$$

顯示兩路徑發生建設性干涉，提高電子回返散射的機率，進而抑制導電性，這正是弱局域效應的物理起源^[18]。

然而，當系統中存在強自旋軌道耦合（spin-orbit coupling, SOC）時，電子在散射過程中其自旋方向會隨動量改變而發生旋轉，並額外引入幾何相位（Berry phase）。若自旋旋轉導致兩條時間反轉路徑間產生相位差 π ，則回返機率變為

$$P = \left(A^+ e^{i\frac{\pi}{2}} + A^- e^{-i\frac{\pi}{2}} \right)^2 = \left[2A \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \right]^2 = 0 \quad (2.60)$$

此時干涉轉為破壞性干涉，抑制回返散射、提升導電率，形成弱反局域效應^[17,18]。

在更一般的情況下，若考慮外加磁通量所引入的 Aharonov-Bohm 相位 ϕ 以及自旋軌道耦合造成的額外相位 β ，回返機率可寫為

$$P = \left(A^+ e^{i\beta} e^{i\frac{\phi}{2}} + A^- e^{-i\beta} e^{-i\frac{\phi}{2}} \right)^2 = \left[2A \cos\left(\frac{\phi}{2} + \beta\right) \right]^2 \quad (2.61)$$

顯示外加磁場可透過破壞時間反轉對稱性，逐步抑制量子干涉效應，因此 WL 與 WAL 均對低磁場極為敏感^[17]。

由輸運觀點來看，系統的總導電率可表示為

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\text{WL, WAL}} + \sigma_N = \sigma_0 \pm a(T)\sqrt{H} + (\rho_{N0} + A_N H^2)^{-1} \quad (2.62)$$

其中 σ_0 為經典 Drude 導電率， $\sigma_{\text{WL, WAL}}$ 為量子干涉修正項，而 σ_N 則代表正常態的磁阻貢獻，通常為正，為費米能階周圍的常規非線性能帶貢獻， A_N 是溫度相關係數^[60]。正負號分別對應 WL 與 WAL 行為。由此可知，WL 系統在低磁場下導電率隨磁場增加而上升，而 WAL 系統則呈現導電率隨磁場增加而下降的特徵，如圖 2.19 (a) 所示。

此外，由於量子干涉效應對相位相干長度高度敏感， $\sigma_{\text{WL, WAL}}$ 亦展現特徵性的溫度依賴關係。圖 2.19 (b) 顯示在低溫區域，導電率隨溫度變化呈現對數或弱

冪次行為，而外加磁場會抑制此量子修正，使導電率趨近於經典輸運行為^[18]。

圖 2.20 示意圖說明在不存在自旋-動量鎖定的情況下，時間可逆路徑的建設性干涉導致 WL；而在具有強 SOC 或自旋-動量鎖定的系統中，破壞性干涉則導致 WAL。由於強 SOC 常見於低維結構、薄膜系統或具有拓模表面態的材料，因此 WAL 常被視為判斷系統是否具備低維或拓模相關電子態的重要指標^[17,18]。

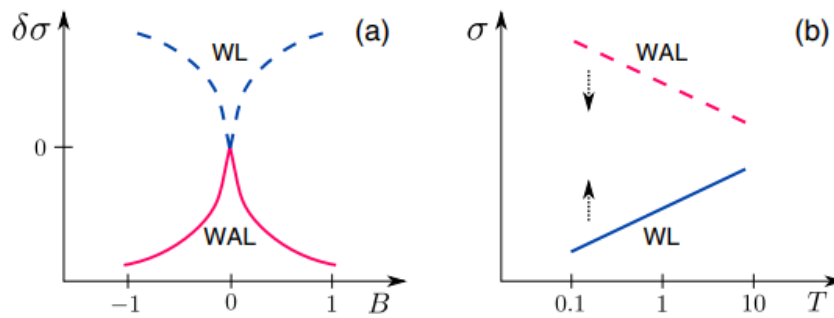


圖 2.19 (a) σ - B 圖， $\delta\sigma \equiv \sigma(B) - \sigma(0)$ ，WAL 和 WL 的電導率隨著磁場增加而減少或增加，且對低磁場更加敏感，顯示為低磁場時的尖峰（谷）。(b) 描述 WAL 和 WL 電導率取對數後與溫度的變化趨勢，虛線箭頭代表 σ 磁場增加而變化^[61]。

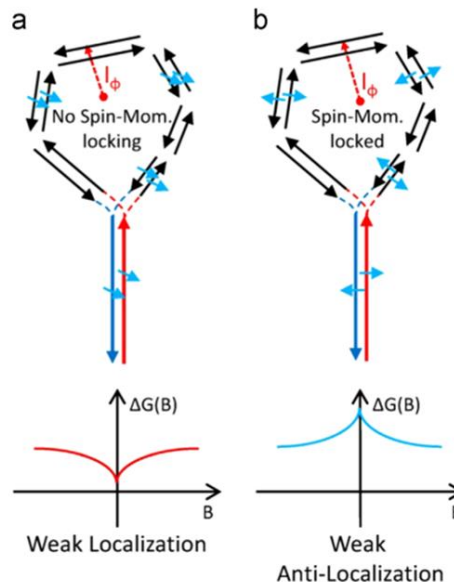


圖 2.20 在不存在自旋-動量鎖定的情況下，時間可逆路徑的建設性干涉導致 WL。而具有強 SOC 或自旋-動量鎖定的系統中，破壞性干涉則導致 WAL。^[62]

第三章 實驗方法

3.1 研究架構

本實驗使用機械幫浦將裝有依化學劑量配比的元素單質的石英管抽真空後熔斷，之後在高溫爐中進行高溫融合。完成後的樣品一部分被磨成粉末後，進行 XRD 分析，確認樣品符合文獻^[21]提供的圖譜。另一部份的樣品則被磨成薄片以利用超導量子干涉儀（SQUID 型號 MPMS3）進行磁性量測來確認 T_c 是否符合預測。接著利用超導量子干涉儀（SQUID 型號 MPMS2）進行電性量測，測量樣品的電阻率、 H_{c2} 、 MR 及霍爾效應等資訊。最後使用能量散射 X 射線譜（EDS）進行元素分析，確認其更精確的元素組成。流程如圖 3.1。

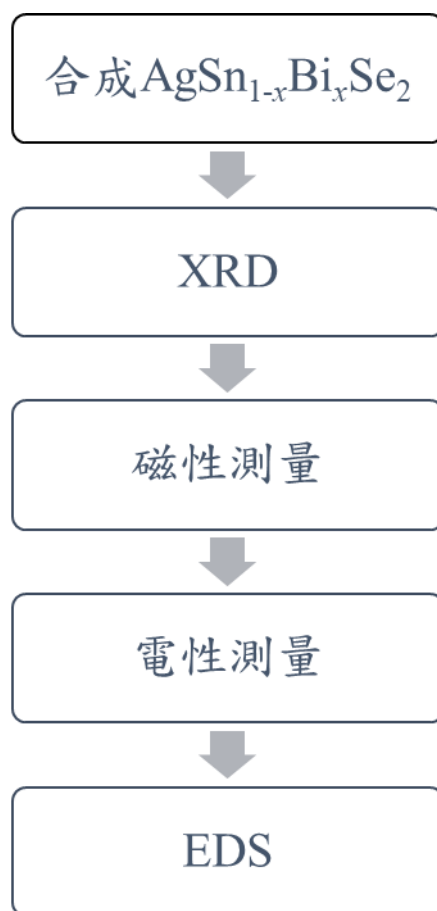


圖 3.1 實驗流程圖



3.2 製備

3.2.1 高溫合成設備

本研究所使用的高溫爐內部以抗熱磚建成加熱腔，使用碳化矽棒通過電流的方式提供熱量。控制器以熱電耦探測溫度，再經由程式控制輸出功率，達成對腔內溫度的控制。此裝置可以加熱到 1100 °C，且能恆定溫度在誤差範圍 ± 1 °C以內。裝置在 850 °C到 1000 °C的溫度範圍內使用測溫環進行校正。850 °C以下用線性回歸法假設為線性後，使用外插法預測設定溫度與真實溫度的對應關係。高溫爐外觀如圖 (3.2)：



圖 3.2 高溫爐及電流控制器

3.2.2 製程

本實驗採用文獻^[23]提供的方法作為基礎設計製程，將元素單質銀粉末 (Ag, 99.9%)、錫錠 (Sn, 99.9%)、硒粉末 (Se, 99.9%) 依化學劑量混和，放入石英管後，以機械幫浦抽真空後熔斷。抽完真空的裝有藥品的石英管放入高溫爐後，以程式控制其溫度環境，溫度曲線如下圖。每小時 150 °C 的速率加熱到 970 °C 後持溫 6 小時，降到 800 °C 後持溫 48 小時，之後自然降溫至室溫。特別需要注意的是，此樣品的合成對真空度高度敏感，在此建議氣壓達到 5×10^{-3} torr 左右。

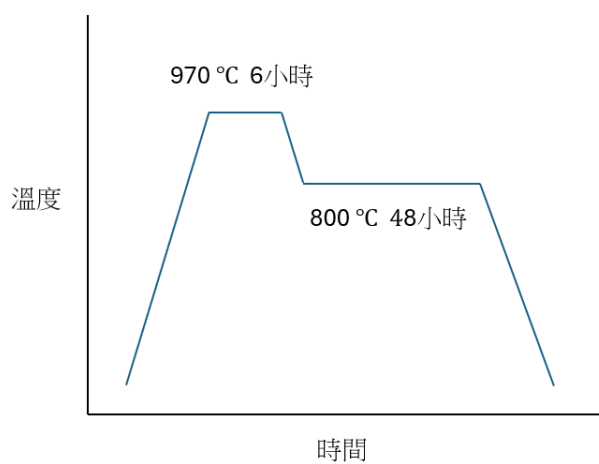


圖 3.3 溫度時間示意圖

合成後樣品外觀呈銀色金屬光澤。不同 Bi 摻雜的樣品外觀變化不大，摻雜量越高，光澤越亮，但變化不明顯。成品如圖（3.4）：



圖 3.4 樣品外觀圖



3.3 量測系統

3.3.1 X 光繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)

1913 年，W. L. Bragg 與 W. H. Bragg 指出，當具有特定波長的 X 光以入射角 θ 照射至晶體時，晶體內部規則排列的晶格平面會使反射出的 X 光產生固定的波程差。當相鄰晶格平面所反射之 X 光的波程差為 2π 或其整數倍時，反射波之間將發生相長干涉，從而形成明顯的繞射峰，如圖 3.5 所示^[63]。此繞射條件可由 Bragg 定律表示為

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (3.1)$$

其中， n 為繞射階數， d 為晶體中相鄰晶格平面之間距， λ 則為入射 X 光之波長。藉由量測繞射峰所對應的角度位置，可進一步計算晶體的晶格常數，並用以分析其結晶結構。

本實驗採用 Bruker 公司生產之 D2 PHASER 型 X 光繞射儀（如圖 3.6）進行量測。該儀器以電子束轟擊銅靶產生 X 光，主要包含 $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)、 $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$) 及 K_{β} ($\lambda = 1.39221 \text{ \AA}$) 等特徵輻射，作為繞射分析所使用之光源。

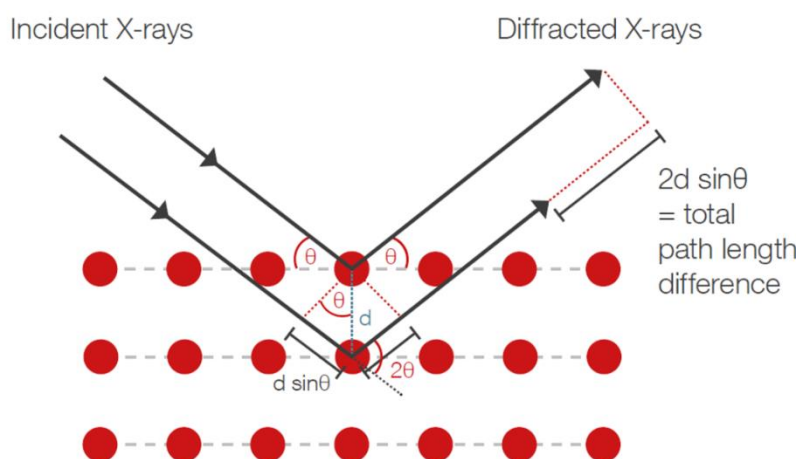


圖 3.5 布拉格晶體繞射示意圖。Adapted from Anton Paar Wiki: “X-ray diffraction (XRD)”



圖 3.6 D2 PHASER X 光繞射儀

3.3.2 SQUID 量測系統

超導量子干涉儀（Superconducting Quantum Interference Device，SQUID）是一種以超導線圈結合約瑟夫森接面（Josephson junction）所構成的高靈敏度磁場感測元件。其量測原理係透過偵測磁通量的變化，並將其轉換為對應的電壓訊號，因此能夠實現極高解析度的磁場量測^[64]。SQUID 目前被公認為靈敏度最高的磁感應量測裝置，可偵測極微弱的磁場變化^[65]。

本實驗中，磁性與電性量測分別採用 Quantum Design 公司所製造之 MPMS2 與 MPMS3 系統（如圖 3.7（a）與圖 3.7（b）所示）進行測量^[66]。該系統可提供 0 至 6 T 的外加磁場範圍，並具備 2.0 K 至 350 K 的溫度控制能力。整體量測架構包含一套低溫冷卻系統，並搭配外接之 Keithley 220 電流源以穩定輸出微安培等級的電流，同時使用高精度 Keithley 182 電壓計量測微弱電壓訊號。為降低外部電子雜訊對量測結果之影響，實驗前將訊號線外層以鋁箔包覆，並確保儀器系統良好接地，以提升量測之穩定性與可靠度。

(a)



(b)



圖 3.7 超導量子干涉儀 (a) 型號 MPMS2 (b) MPMS3。

3.3.3 電路

電性測量使用四點量測法，示意圖如下。由 3 號和 5 號接線提供電流，1 號和 2 號接線測量之間的電壓差，藉此得出樣品電阻率，4 號接線可和 1 號接線測量霍爾效應，即使最後本研究不採用，仍留下 4 號線，作為 1 號和 2 號接線的備用接腳。

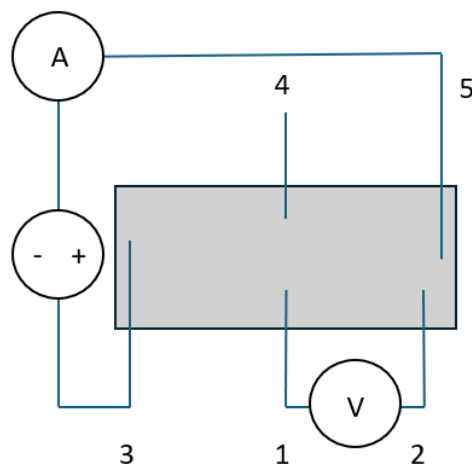


圖 3.8 四點量測示意圖，灰色區域為樣品，實線為接線。

3.3.4 能量散射 X 射線譜 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)

能量色散 X 射線譜 (EDS) 是一種常用於元素定性與化學組成分析的技術，其原理為量測樣品在受到入射 X 射線或高能電子激發後所放射出的特徵 X 射線能量，藉此鑑別樣品中所含的元素種類。由於不同元素具有獨特的原子能階結構，其所對應的特徵 X 射線能譜亦各不相同，因此可作為元素判別之依據。

EDS 系統主要由激發源、X 射線探測器、脈衝處理單元以及訊號分析系統所組成，並常整合於穿透式電子顯微鏡 (TEM) 或掃描式電子顯微鏡 (SEM) 等儀器中。本實驗使用 EDS 為 OXFORD X-MaxN TSR 型號，進行樣品的元素分析。

相較於波長色散 X 射線光譜 (Wavelength-dispersive X-ray Spectroscopy, WDS)，EDS 具備操作流程簡便及應用普及性高等優點，惟其能量解析度相對較低。此外，其他表面與成分分析技術，如歐傑電子能譜 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 及 X 射線光電子能譜 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)，亦可用於元素組成與化學環境之進一步分析。

第四章 實驗結果與討論



4.1 $\text{AgSn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ 結構與組成分析

4.1.1 XRD 分析

為了比對合成的樣品是否為 $\text{AgSn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_2$ ，本研究參考了 <https://www.crystallography.net/cod/1509540.html> 提供的 AgSnSe_2 檔案，得到 XRD pattern，包含峰值位置 (2θ) 及 (h, k, l)。跟本研究測得的 XRD 數據做比對，如下圖 (4.1)：

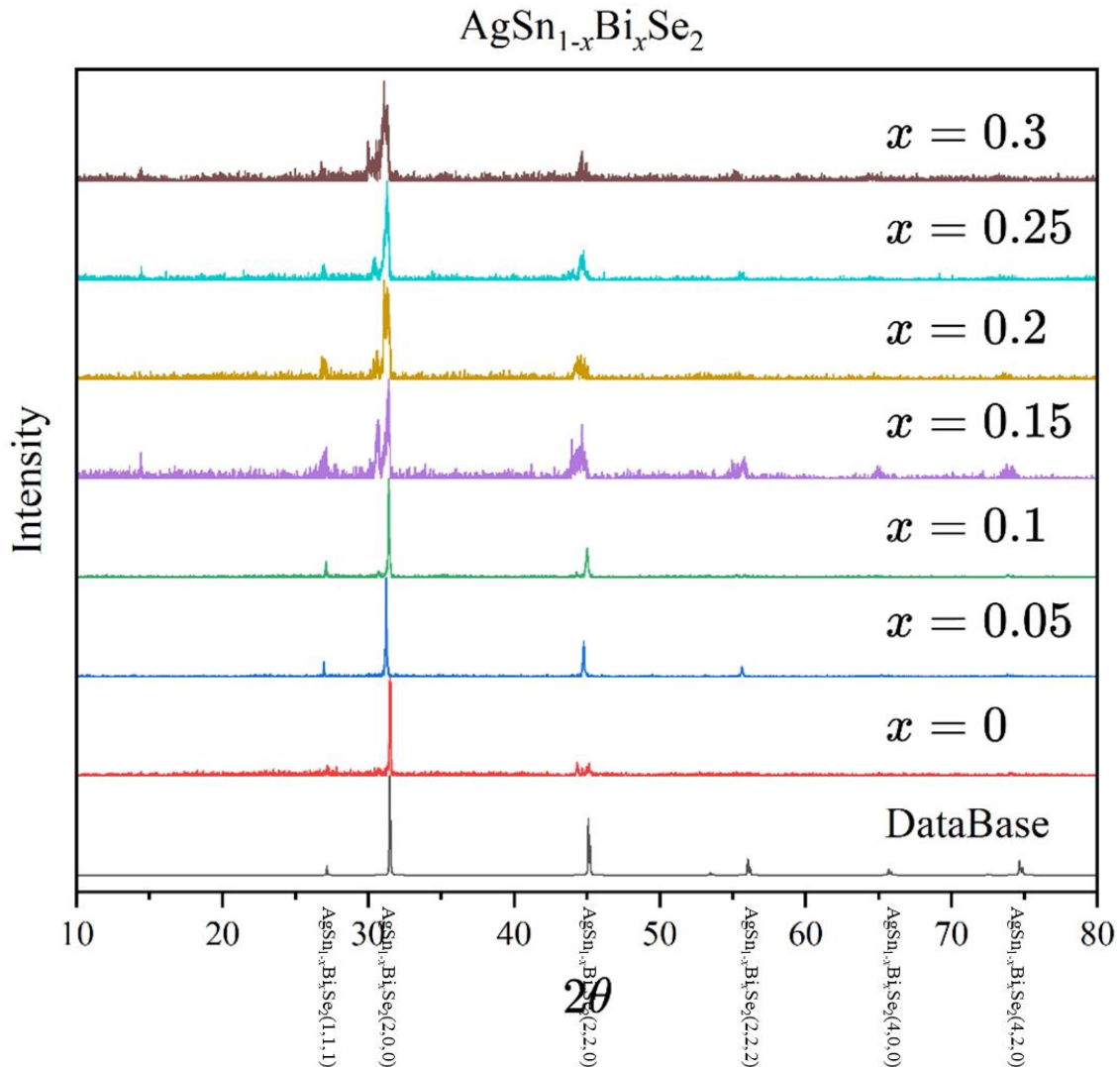


圖 4.1 樣品 XRD 圖，黑色實線是銀錫二硒 XRD 的預測^[67]，其他顏色實線如圖標所示。

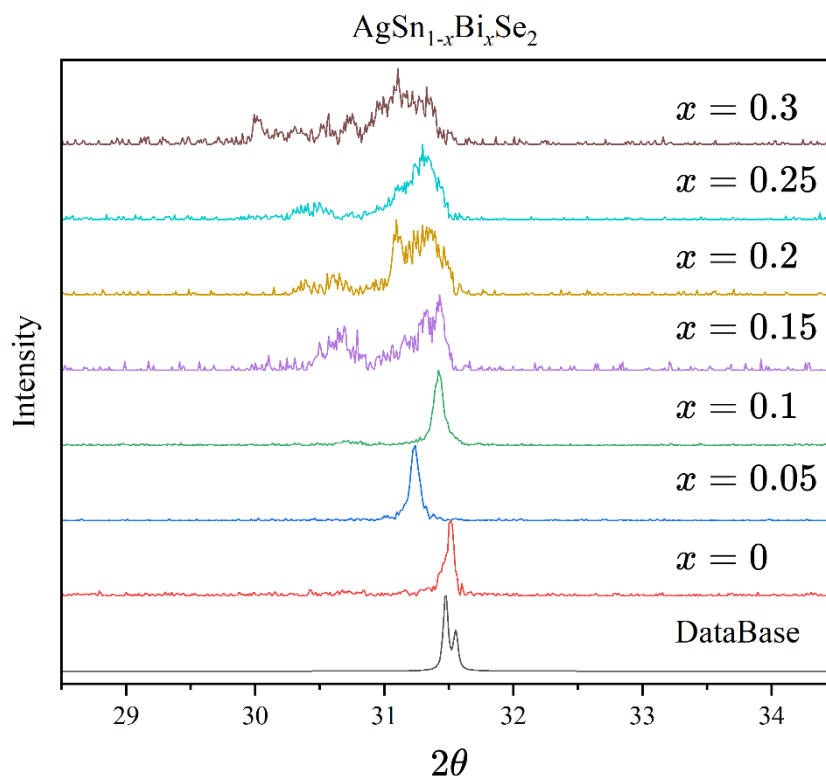


圖 4.2 $2\theta = 31^\circ$ 附近的放大圖，該峰的 $(h, k, l) = (2, 0, 0)$ 。

圖(4.2)中可以看到 $x = 0$ 樣品完美貼合預測的圖譜。隨著摻雜量的提升，峰的位置往左偏移， $x = 0.15$ 之後開始容易出現新的峰，表示同時存在新的相，由於 AgSnSe_2 和 AgBiSe_2 互相的溶解度很低，所以難以提高摻雜量。同時有文獻指出，在高壓下可能有助於提高摻雜量。在本研究中，尚未發現更好的合成條件，因此有成分不夠穩定的狀況。

接下來詳細計算各樣品的晶格常數。由式(3.1)帶入 $n = 1$ 及該峰半高中心位置 2θ ，得到的晶格間距 d ，使用立方晶系(cubic)的晶格常數公式：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

在立方晶系中 $a = b = c$ 。帶入各樣品參數得到晶格常數，整理成下表：

表 4.1 摻雜量與晶格常數對照表

樣品	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.15$	$x = 0.2$	$x = 0.25$	$x = 0.3$
a	5.678	5.727	5.694	5.703	5.710	5.716	5.732

可以看到 $x = 0$ 樣品的晶格常數符合預測的數值 ($a = 5.68 \text{ \AA}$)。隨著摻雜量的提升，晶格常數變大，表示離子半徑較錫大的鉍摻雜進晶格中，使晶格變大。 $x = 0.05$ 樣品出現異常的晶格常數，猜測是樣品的摻雜濃度沒有按照預想的合成，欲知確定的化學成分須做後續的 EDS 量測。

4.1.2 EDS 分析

表 (4.2) 是 EDS 分析後，名義摻雜量與真實摻雜量的對照表。數值的單位是百分比，顯示樣品中的各原子數量占比。

表 4.2 樣品代號與成分對照表

AgSn _{1-x} Bi _x Se ₂					單位:%	
摻雜量	Ag	Sn	Bi	Se	真實摻雜量	樣品代號
$x = 0$	25.19	25.89	0	48.91	0	S ₀
$x = 0.05$	26.33	20.18	5.85	47.64	0.234	S _{0.25}
$x = 0.10$	25.33	24.05	2.56	48.07	0.102	S _{0.1}
$x = 0.15$	25.86	22.47	4.00	47.68	0.160	S _{0.15}
$x = 0.20$	24.88	20.89	5.20	49.02	0.208	S _{0.2}
$x = 0.25$	27.96	26.08	1.30	44.66	0.052	S _{0.05}
$x = 0.30$	26.83	18.92	7.49	46.76	0.300	S _{0.3}

在這之後的部分會將樣品命名為 S_x 。從表格可以看到除了 $S_{0.05}$ 和 $S_{0.25}$ 以外，其餘樣品都接近其名義摻雜量。 $x = 0.05$ 樣品的真實摻雜量約為 0.23，而 $x = 0.25$ 樣品則接近 0.05，摻雜成分以 EDS 為準，故真實參雜量 0.052 的樣品命名為 $S_{0.05}$ ，真實參雜量 0.234 的樣品命名為 $S_{0.25}$ 。

4.2 磁性分析

4.2.1 磁化強度對溫度 $M-T$ 圖

超導體在 T_c 以下會呈現反磁性，隨著溫度下降，磁化率越接近 -1，代表完全抗磁性，此時超導體完成超導轉變。本量測在零磁場的狀況下冷卻樣品至 2 K，再施加 5 Oe 的磁場垂直於樣品後，在升溫的過程測量其磁矩 m 變化，這樣的測量在 2.4.6 小節提過，被稱為 ZFC 測量。量到的磁矩除以體積，得到體積磁化強度 $M_{v,meas}$ ，接著用公式：

$$\chi_{v,meas} = \frac{4\pi M_{v,meas}}{H} \quad (\text{SI 制}) \quad (4.4)$$

其中 H 為外加磁場，得到體積磁化率 $\chi_{v,meas}$ ，接著使用去磁因子修正。去磁因子跟樣品的幾何形狀和磁場方向有關，在此將樣品視為平行六面體 $2a \times 2b \times 2c$ 且磁場垂直於樣品，其中 $a < b$ 分別為寬和長， c 為厚度的一半，代入公式

$$N = \frac{4ab}{4ab + 3c(a + b)} \quad (4.2)$$

磁化率修正根據

$$\chi_v = \frac{\chi_{v,meas}}{1 - N \chi_{v,meas}} \quad (4.3)$$



得到真正的磁化率 χ_v 。將修正後的 χ_v 對溫度做圖得到圖 (4.3)

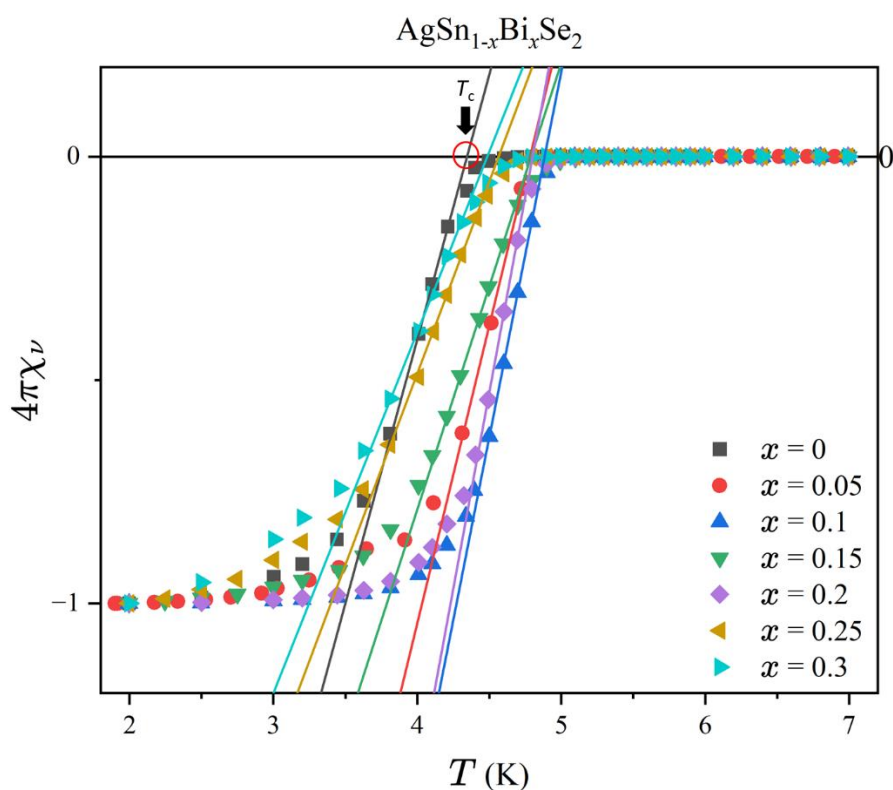


圖 4.3 樣品在 5 Oe 磁場下的磁化率 χ_v 對溫度圖 (ZFC)

圖中可以看到所有樣品皆有明確的超導轉變。將各樣品磁矩對溫度呈線性關係的區段做線性擬合，代表各樣品的線段與 $\chi_v = 0$ 的交點之溫度，定義為各樣品的臨界溫度 T_c (如圖 4.3 中顯示)。整理成表 (4.3) 並作圖：

表 4.3 樣品超導轉變溫度表

單位: K

樣品	S ₀	S _{0.05}	S _{0.1}	S _{0.15}	S _{0.2}	S _{0.25}	S _{0.3}
T_c	4.34	4.78	4.88	4.79	4.80	4.57	4.49

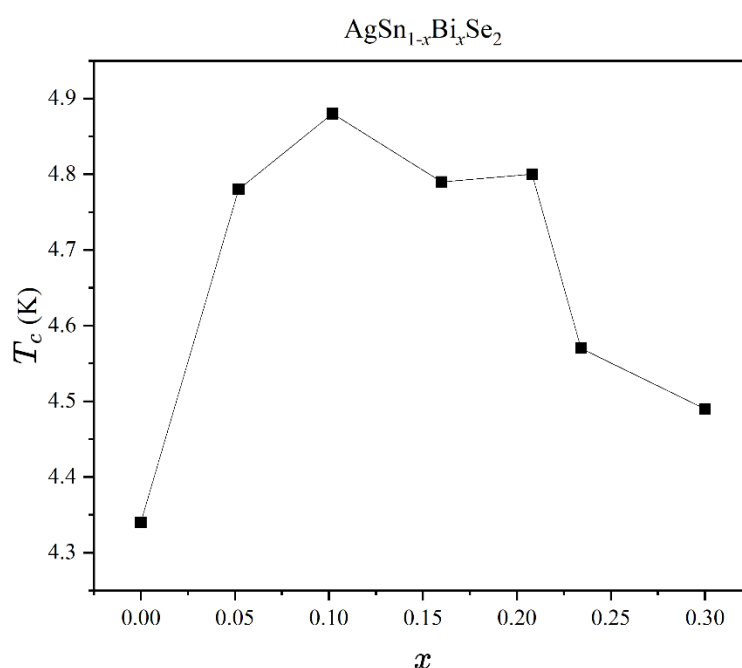


圖 4.4 T_c 對真實摻雜量 x 變化圖

從圖（4.4）可以觀察到 Bi 摻雜會使 AgSnSe_2 的 T_c 提升，摻雜量 $x = 0.1$ 時達到最高的 $T_c = 4.88 \text{ K}$ ，且 $x = 0.1$ 附近摻雜量的 T_c 也維持在相當的溫度。當摻雜量到達 0.25 附近之後， T_c 開始下降。

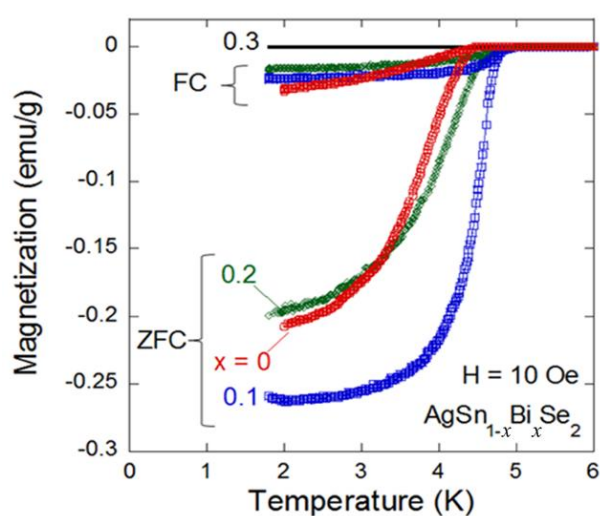


圖 4.5 改編自文獻^[21]，其樣品的 M - T 圖

對比圖 (4.5)，該文獻中使用的 T_c 定義方法不同，將 FC 和 ZFC 變化曲線的分歧點作為 T_c ，得出樣品 0、0.1、0.2 和 0.3 的 T_c 分別為 4.7 K、5.2 K、5.1 K 和 4 K^[21]。雖然無法確切地比較和本研究得到的 T_c ，但得出相同趨勢的結論，即摻雜量在 0.1 附近最高，而過度摻雜將使 T_c 下降。本研究在之後的測量與分析，會著重在具有代表性的幾個樣品。

4.2.2 磁化強度對磁場圖

接下來將分析 $S_{0.1}$ 的磁場中的磁化強度 M ，將不同溫度下的 $M-T$ 作圖，得到圖 (4.5)。圖中，在低於 T_c 下 $S_{0.1}$ 隨著磁場線性的增加磁化強度，呈現完全抗磁性，而磁場增加到一定大小後，磁矩強度的變化偏離線性，此時的磁場為該溫度下的下臨界磁場 H_{c1} 。再增加磁場，磁力線部分穿透超導體，磁矩強度開始減小，展現第二類超導體的典型行為。將 H_{c1} 對溫度作圖，得到圖 (4.6)。

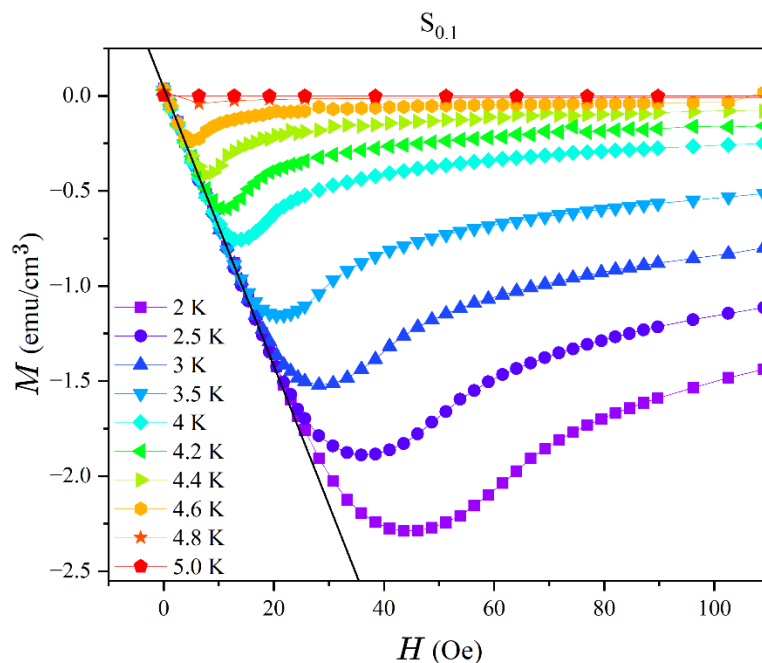


圖 4.6 $S_{0.1}$ 的磁化強度對磁場圖

圖 (4.6) 中黑色實線為 2 K 下數據的前五點做線性擬合所延伸出來的，代表完全邁斯納效應應有的線性行為，曲線偏離線性的差值為當下磁化強度的 3% 時的 H 值作為該溫度的下臨界磁場 H_{c1} 。將不同溫度的 H_{c1} 對溫度作圖，得到圖 (4.6) (a)，接著使用鱗極限公式擬合，可以得到 $H_{c1}(0)$ 。使用鱗極限擬合的理由，是因為 AgSnSe_2 在文獻^[23]中得到的 G-L 參數 $\kappa_{GL} \cong 55$ ，是相當極端的第二類超導體，且其配對類型為典型 S-wave 對稱。鱗極限擬合公式為

$$H_{c1}(T) = H_{c1}(0) \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad (4.4)$$

其中， $\Delta(T)$ 為該溫度的超導能隙，採用 BCS 理論的近似形式：

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = \tanh \left[1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1} \right] \quad (4.5)$$

而零溫能隙在弱耦合 BCS 極限下的理論值 $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$ ，代入 $T_c = 4.88$ K 擬合後，得到 $S_{0.1}$ 的 $H_{c1}(0)$ 約為 25.3 Oe，見圖 (4.7)，大幅超過文獻^[23]中 AgSnSe_2 去磁修正後的 $H_{c1}(0) = 15.8$ Oe，文獻使用相同的方式擬和的結果呈現於圖 (4.7) (b)。

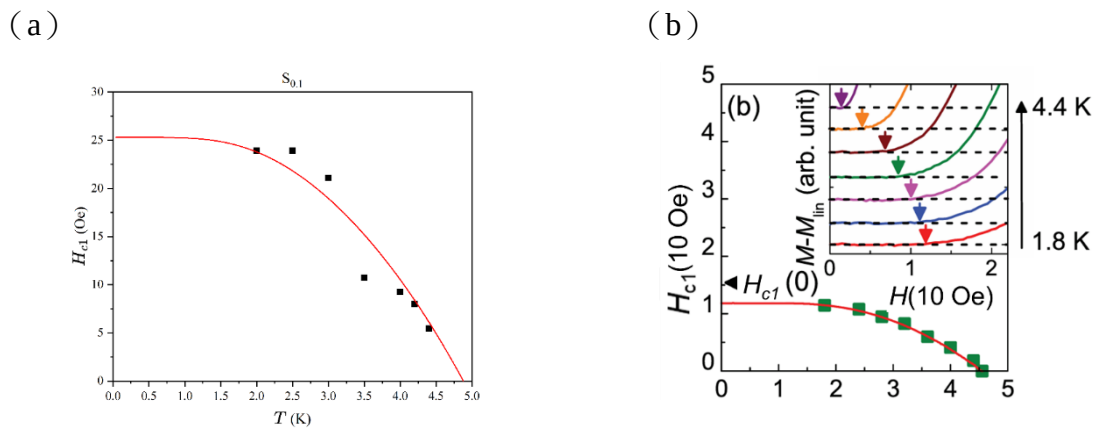


圖 4.7 (a) $S_{0.1}$ 的下臨界磁場對溫度圖 (b) AgSnSe_2 下臨界磁場對溫度圖，其中紅色實線為鱗極限擬合 (b) AgSnSe_2 下臨界磁場對溫度圖 (未去磁修正)，改編自^[23]。

4.2.3 磁滯曲線

以下磁滯曲線的測量是將外加磁場增加到 12000 Oe 後開始降低磁場，直至磁場減為零後再施加另一方向的磁場到 12000 Oe，再降低磁場，直到完成整個迴圈。本次測量是在磁場平行於樣品下測量的，在過程中測量樣品的磁矩，並與外加磁場繪製成圖（4.8）。透過對樣品施加磁場再退磁的過程，除了可以看出樣品在磁場中的磁響應形式，並且可以根據 Beam model 透過式（2.48）和式（2.49）依序計算臨界電流密度 J_c 及釘扎力 F_p 。

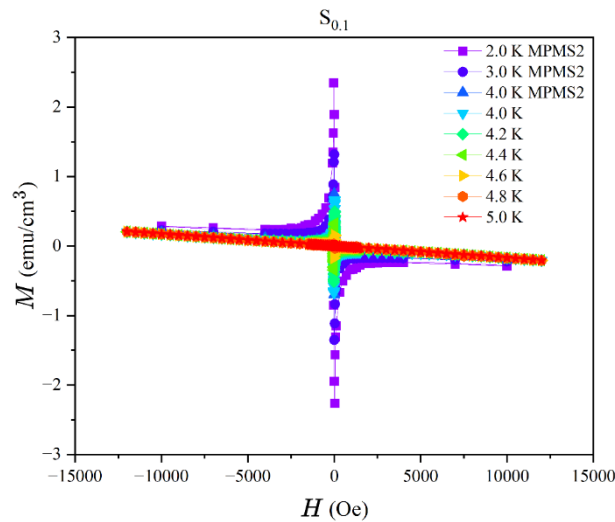


圖 4.8 S_{0.1} 磁滯曲線

正常情況下，極大的磁場可以完全破壞超導性，所量到的樣品磁矩應該趨近於 0，而圖（4.7）中卻有隨磁場增大的殘值，造成磁滯曲線因不明背景值傾斜，但基於不影響後續臨界電流密度和釘扎力分析，暫時不處理此問題。

圖中磁滯曲線的形式顯示樣品符合典型第二類超導體的特徵，即在磁場低於下臨界磁場時，磁矩幾乎隨外加磁場線性增加，當超過下臨界磁場，磁力線開始進入樣品，並破壞超導性，磁矩隨磁場增大而衰減。低溫下的磁感應更強烈，在圖中顯示為更大的磁滯曲線面積，當溫度大於 T_c 時（圖中為 5 K）樣品不再對外加磁場反應。

接著根據 Beam model，磁滯曲線中加磁和退磁過程，樣品磁矩的差值即為 ΔM ，使用式 (2.48)，將得到的 J_c 對磁場做圖得到圖 (4.9)。

圖 (4.9) 顯示 $S_{0.1}$ 在不同溫度下的臨界電流密度 $J_c(H)$ 。在低磁場區域， J_c 具有明顯的最大值，並隨磁場增加快速衰減，顯示磁通渦旋僅在低場條件下能被有效釘扎。隨溫度升高， J_c 顯著降低，並在接近 T_c 時趨近於零，反映出強烈的熱活化效應與磁通爬移行為。使用式 (2.49)，得到釘扎力 F_p ，顯示於圖 (4.10)。

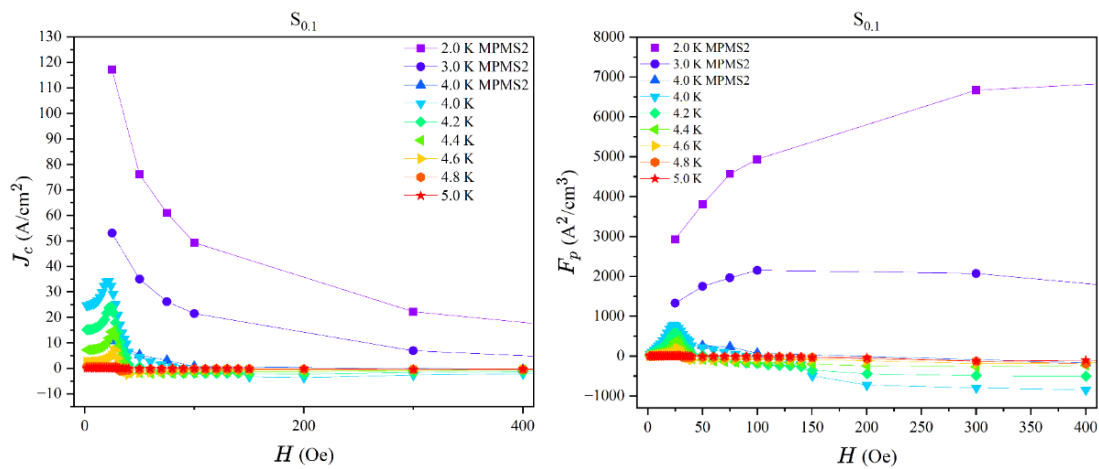


圖 4.10 $S_{0.1}$ 在不同溫度下的 J_c 對 H 圖

圖 4.10 $S_{0.1}$ 不同溫度下的 F_p 對 H 圖

將圖 (4.10) 中溫度為 2 K 與 3 K 的釘扎力密度 F_p 曲線依據 Dew-Hughes 模型之架構進行擬合^[78]，其結果如圖 (4.11) 所示，對應之 Dew-Hughes 擬合公式標示於圖 (4.11) 左上方。擬合中採用不可逆場 H_{irr} 作為約化磁場尺度，其數值為 F_p 幾乎歸零時的磁場，接著固定指數 $q = 2$ ，以描述由體積點狀無序所主導的釘扎背景。在此條件下，2 K 與 3 K 分別得到 $p \approx 0.33$ 與 $p \approx 0.24$ 。在 Dew-Hughes 架構中，指數 p 主要反映低磁場區域釘扎力隨磁通密度增加的成長行為，亦可視為磁通相干運動之有效維度指標；相較於典型三維集體釘扎常見的 $p \approx 1$ ，本研究所得較小的 p 值顯示磁通無法形成典型三維集體釘扎模型中所描述的彈性磁通束 (elastic vortex bundles)，而呈現相干尺度受限、偏向準二維或弱集體釘扎的動力學行為。

隨溫度由 2 K 升高至 3 K， p 值進一步降低，表示熱激發效應使磁通更容易脫離釘扎中心，導致有效釘扎僅能在更低磁通密度下維持。隨溫度進一步升高，釘扎力密度的整體幅度迅速降低，導致無法進行具有物理意義的 Dew-Hughes 擬合。此結果顯示在較高溫條件下，熱激發效應使磁通容易脫離釘扎中心，不可逆性顯著削弱，系統逐漸進入以磁通流動或熱活化磁通運動為主導的動力學區域。在此溫度範圍內，釘扎已不再為決定磁通行為的主要機制，因此 Dew-Hughes 模型僅適用於低溫、不可逆性明顯的磁場區域。Dew-Hughes 擬合結果顯示 $S_{0.1}$ 的磁通釘扎來源主要為體積點狀無序，但其磁通動力學行為已顯著偏離典型三維集體釘扎模型，呈現低場主導、溫度敏感且有效維度降低的釘扎特徵。

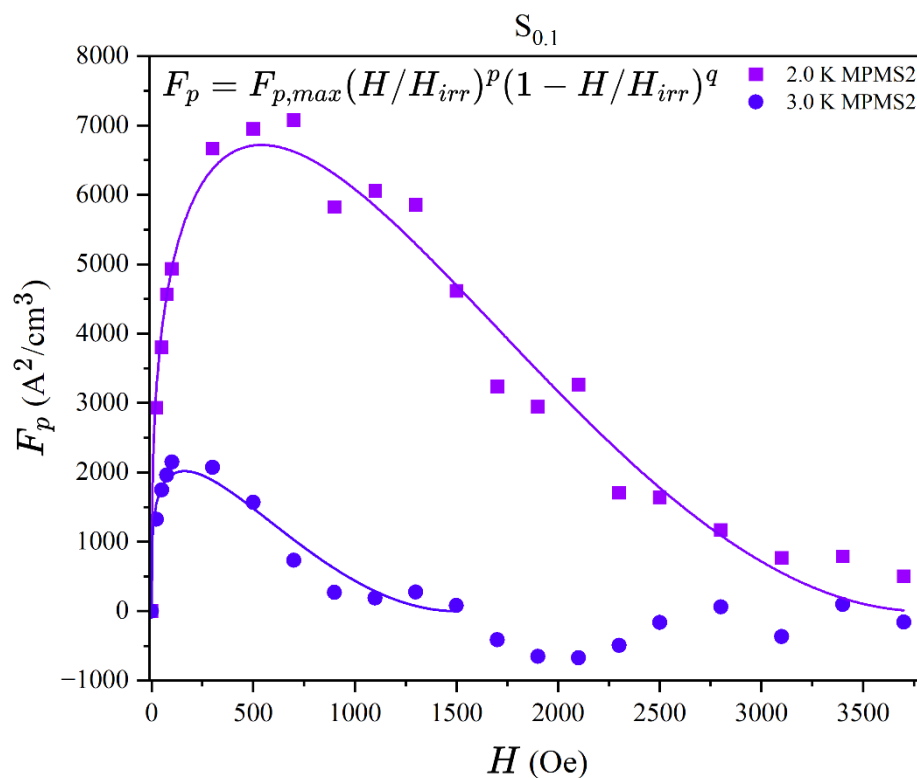


圖 4.11 $S_{0.1}$ 的 F_p 擬合圖

4.3 電性量測結果

4.3.1 電阻率對溫度變化圖

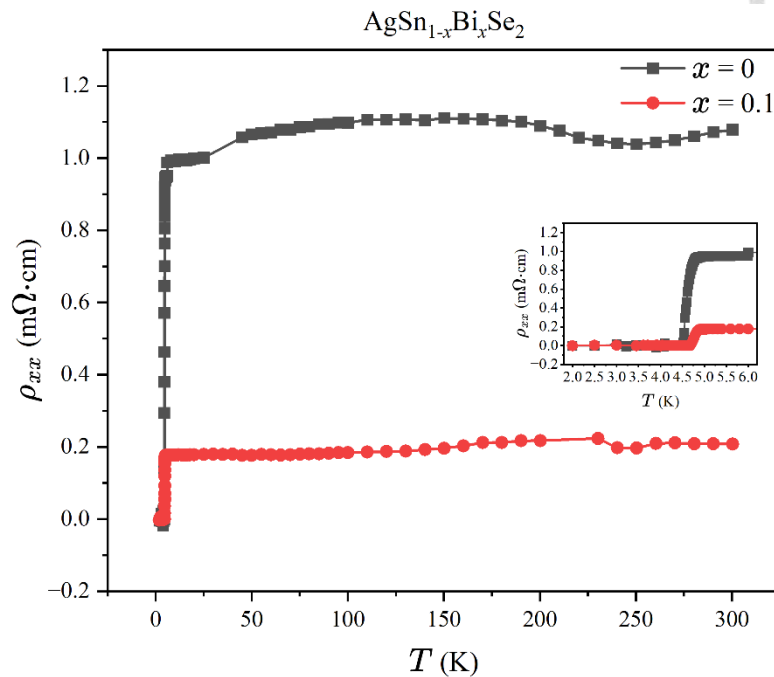


圖 4.12 S_0 和 $S_{0.1}$ 的電阻率對溫度圖

在圖 (4.12) 中兩樣品皆觀察到電阻率驟然降為 0 的現象，在超導轉變溫度之上的電阻率值相當穩定。圖 (4.12) 內的小圖為 2 K ~ 6 K 附近的放大圖，可以清楚的看到臨界溫度約為 5 K，此處電阻率銳利地衰減到零，表示樣品幾乎沒有雜質。詳細情況將在 4.3.2 小節做更深入的分析。

接下來的篇章皆會在磁場不同方向下進行測量，定義磁場方向如圖 (4.13)，圖中灰色區域為樣品， I 標示的箭頭為電流方向，紅色箭頭代表磁場方向，將磁場垂直於樣品定義為 $H_{\perp}$ ，磁場平行於樣品定義為 $H_{\parallel}$ 。

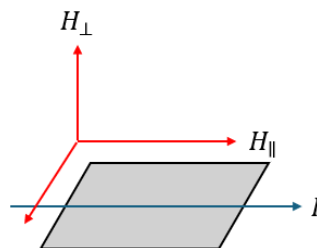


圖 4.13 磁場方向定義圖

4.3.2 外加磁場垂直於樣品之 R - T 分析

在磁場下，超導性會被磁場破壞，導致 T_c 下降。在某溫度下超導性被完全破壞，就稱此時的磁場為該溫度下的上臨界磁場 $H_{c2}(T)$ 。對樣品施加垂直於電流方向的磁場。在垂直於電流方向的磁場下量測 R - T 圖，定義電阻率降為正常態電阻率的 50% 時的溫度為 T_c ，此時的磁場被定義為 $H_{c2,\perp}$ ，這之上的磁場將使樣品回到正常態。圖 (4.14) 為樣品 0 及樣品 0.1 在不同磁場下的 R - T 圖。

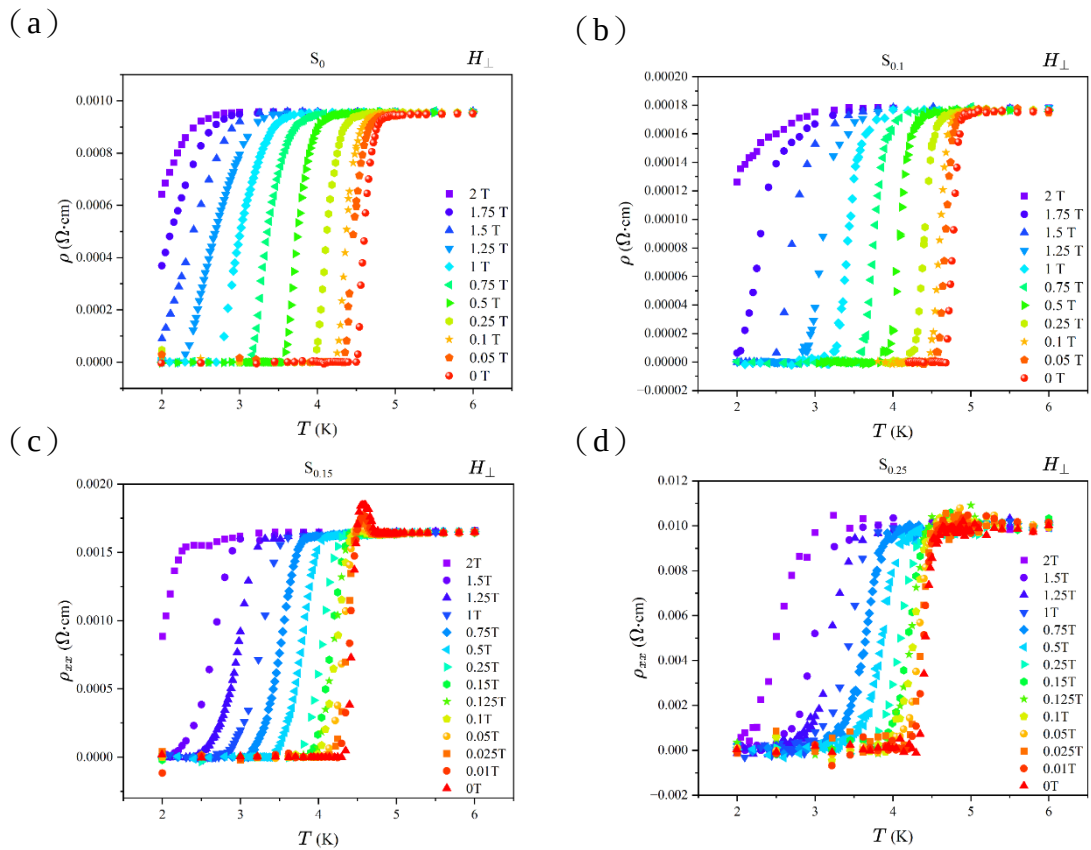


圖 4.14 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ (c) $S_{0.15}$ (d) $S_{0.25}$ 在不同的磁場垂直樣品的 ρ - T 圖

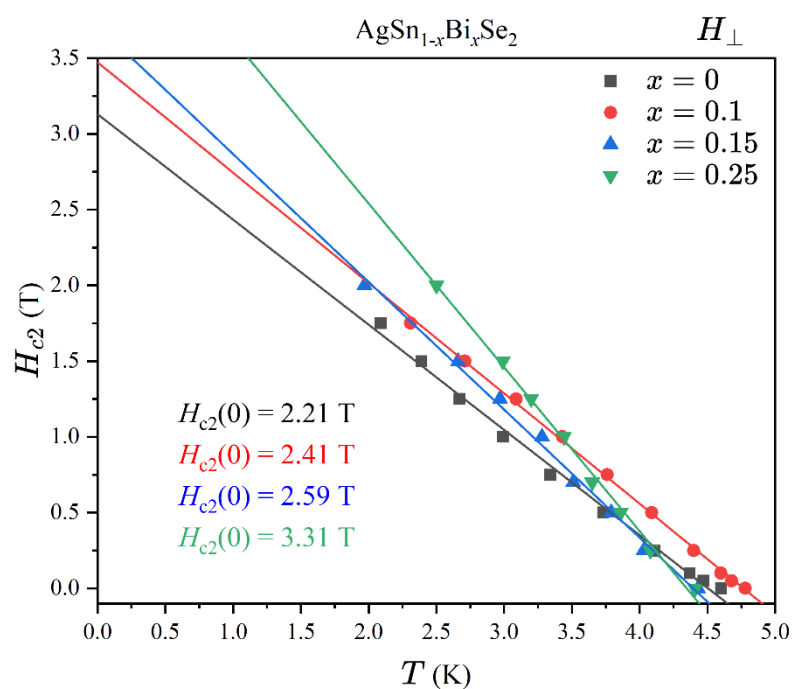


圖 4.15 S_0 、 $S_{0.1}$ 、 $S_{0.15}$ 和 $S_{0.25}$ 磁場垂直於樣品的上臨界磁場對溫度圖

將磁場對溫度的數據畫於圖（4.15），並做線性擬合，將斜率帶入 WHH

（Werthamer-Helfand-Hohenberg）模型的化簡公式：

$$H_{c2}(0) \cong 0.693 \times \left| \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \times T_c \quad (4.6)$$

其中 $\left| \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c}$ 為 $H_{c2}(T)$ 線性擬合之斜率。於是估算出 $H_{c2,\perp}(0)$ ，整理在表(4.4)：

單位: T

樣品	S_0	$S_{0.1}$	$S_{0.15}$	$S_{0.25}$
$H_{c2,\perp}(0)$	2.21	2.41	2.59	3.31

表 4.4 樣品上臨界磁場對照表



和由 G-L 模型所推導出的 (2.22) 式之推廣:

$$H_{c2,\perp}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}(T)^2} \quad (4.7)$$

得到各溫度下的上臨界磁場，接著根據 $\xi(T) = \xi(0)(1 - T/T_c)^{-0.5}$ 公式進行擬合，得到 $\xi_{\parallel}(0)$ ，見圖 (4.16)。S₀、S_{0.1}、S_{0.15} 和 S_{0.25} 的 $\xi_{\parallel}(0)$ 分別為 12.6 nm、11.0 nm、9.9 nm 和 9.2 nm。

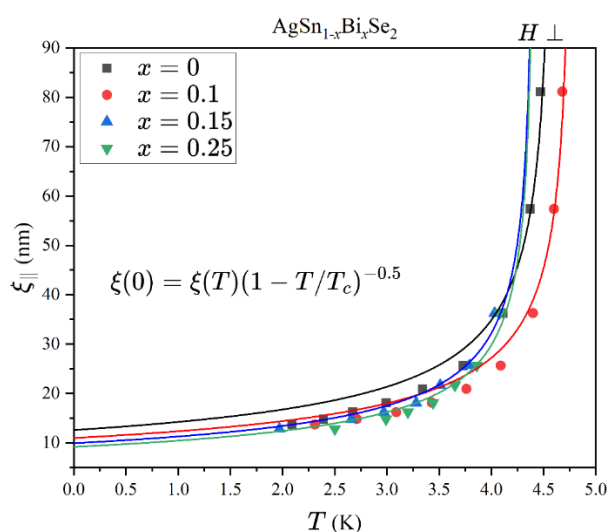


圖 4.16 S₀ 和 S_{0.1} 磁場垂直於樣品下的相干長度對溫度圖

另一種方式為，使用表 (4.4) 中的 $H_{c2,\perp}(0)$ 透過式 (2.7) 得到平行於電流方向的相干長度 $\xi_{\parallel}(0)$ ，整理在下表:

表 4.5 樣品相干長度 (平行) 對照表

單位: nm				
樣品	S ₀	S _{0.1}	S _{0.15}	S _{0.25}
$\xi_{\parallel}(0)$	12.2	11.7	11.3	10.0

兩種估計 $\xi_{\parallel}(0)$ 的方法存在些微偏差，但皆顯示 $S_{0.1}$ 相比 S_0 有更短的相干長度 $\xi_{\parallel}$ 和更大的上臨界磁場 $H_{c2,\perp}$ 。

現在我們有 $\xi_{\parallel}(T)$ ，結合 4.2.2 小節的 $H_{c1}(T)$ 可以反推出穿透深度 $\lambda(T)$ 。在第二類超導體中，下臨界磁場、磁穿透深度與相干長度之間的關係可表示為

$$H_{c1}(T) = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda(T)^2} \left[\ln \left(\frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \right) + 0.5 \right] \quad (4.8)$$

$\xi(T)$ 透過線性內（外）插得到對應 $H_{c1}(T)$ 中各數據點溫度的相干長度，採用數值迭代方式求解磁穿透深度 $\lambda(T)$ 。考慮文獻^[23]中提到 $\kappa = 55$ ，初始代入的 $\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = 50$ ，經過迭代收斂得到的 $\lambda(T)$ ，將 $\lambda(T)^2$ 辦極限模型擬合

$$\lambda^2(T) = \lambda^2(0) \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} \tanh^{-1} \left[1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T}} - 1 \right] \quad (4.9)$$

其中 $\Delta(T) = \Delta(0) \tanh \left[1.74 \sqrt{\frac{T_c}{T}} - 1 \right]$ ， $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$ 為弱耦合 BCS 能隙，得到圖（4.17）。

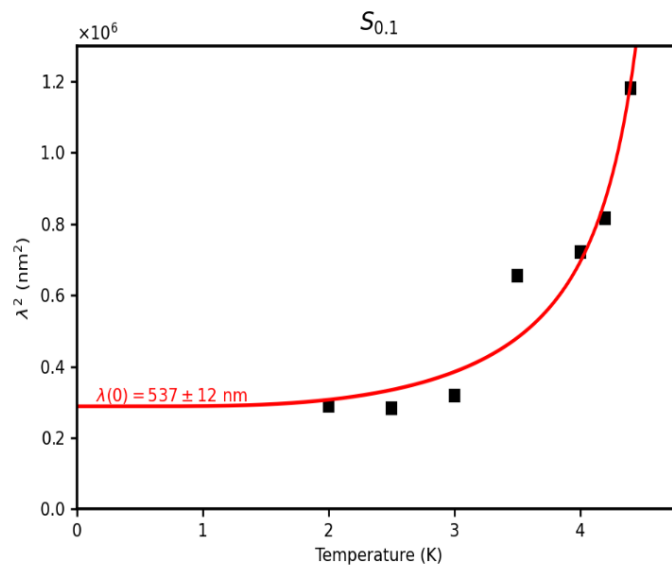


圖 4.17 $S_{0.1}$ 的 λ^2 對溫度圖

圖 (4.17) 中紅色實線為髒極限模型擬合，得出的 $\lambda(0)$ 是 537 nm，對應的 G-L 參數 $\kappa_{GL} = 45.9 \gg 1$ ，這種極高的數值源於材料內部極強的固有電子散射，這使該系統處於極端的髒極限 (dirty limit) ^[23]，該結果顯示 $S_{0.1}$ 也是強無序的，但相比於 AgSnSe_2 的 $\kappa_{GL} = 55$ ，略為降低，顯示 Bi 參雜在維持強無序特徵的同時，可能改變了有效超流密度與相干長度之間的相對比例，反映出電子散射機制或超導相干尺度的調整，而非惡化超導性。

4.3.3 外加磁場平行於樣品之 R - T 分析

根據 G-L 模型所推導出的

$$H_{c2,\parallel}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}(T)\xi_{\perp}(T)} \quad (4.10)$$

可以從磁場平行於電流方向的上臨界電流 $H_{c2,\parallel}(T=0)$ 和前一小節已經得到的 $\xi_{\parallel}(T=0)$ 來計算出垂直於電流方向的相干長度 $\xi_{\perp}(T=0)$ 。所以我們對樣品施加平行於電流的磁場，量測在不同磁場下的電阻，繪製出 ρ - T 圖。如圖 (4.18)：

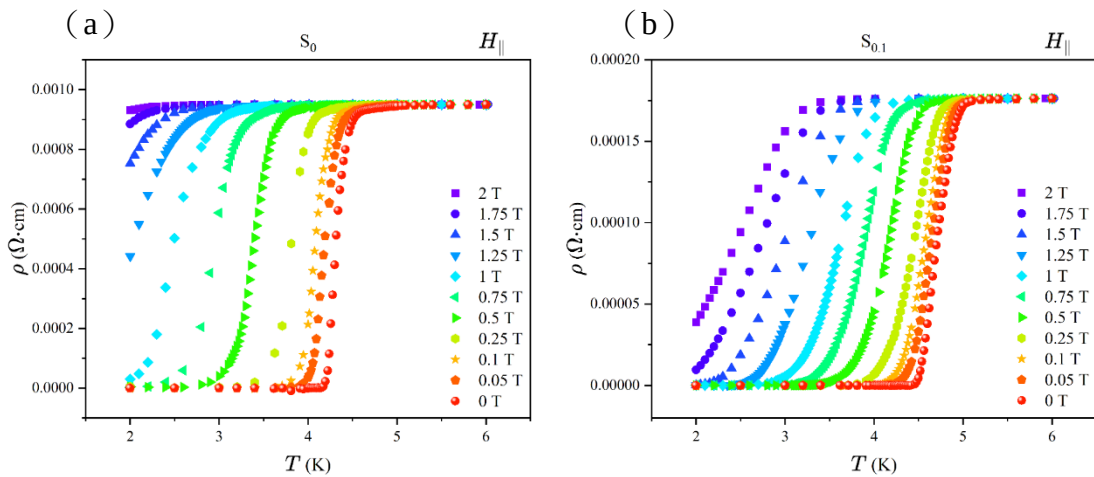


圖 4.18 (a) S_0 和 (b) $S_{0.1}$ 不同的磁場平行於樣品的電阻率對溫度圖

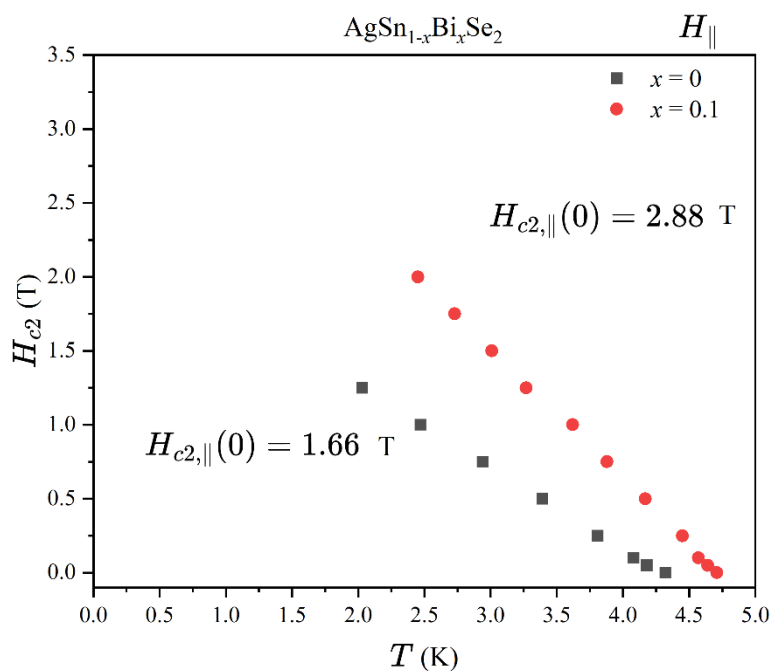


圖 4.19 S_0 和 $S_{0.1}$ 的上臨界磁場對溫度圖

使用 4.3.2 小節提到方法定義出 $H_{c2,||}(T)$ ，將 $H_{c2,||}(T)$ 對溫度的數據顯示於圖 (4.19)，然後透過 WHH 模型簡化式 (4.6) 擬合並且計算出 $H_{c2,||}(0)$ 。且與 $H_{c2,\perp}(0)$ 記錄在表 (4.6) 做比較。

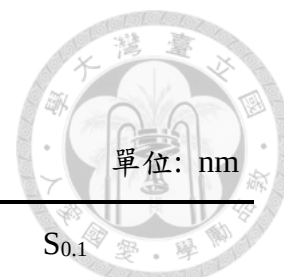
表 4.6 樣品上臨界磁場比較表

單位: T

樣品	S_0	$S_{0.1}$
$H_{c2,\perp}(0)$	2.21	2.41
$H_{c2, }(0)$	1.66	2.88

再由 (4.9) 式得到 $\xi_{\perp}(0)$ ，結果整理於表 (4.7)

表 4.7 樣品相干長度對照表。



樣品	S_0	$S_{0.1}$
$\xi_{\parallel}(0)$	12.2	11.7
$\xi_{\perp}(0)$	16.2	9.8

從表（4.6）和表（4.7）可以發現 $S_{0.1}$ 相比於 S_0 ，在兩個方向的磁場皆有更大上臨界磁場及更小的相干長度。比較 $S_{0.1}$ 在不同方向磁場下的上臨界磁場，垂直於樣品的上臨界磁場小於平行於樣品的上臨界磁場，即磁場在平行於樣品的狀況下對超導的破壞性較垂直的狀況小，而 S_0 則表現相反的行為。兩樣品皆展現了強烈的各向異性，明顯有別於一般的三維體超導性。 S_0 上臨界磁場呈現異常行為，平行方向的磁場更大程度地破壞其超導，更有趣的是摻雜 Bi 後則完全反轉，暗示 Bi 摻雜在 AgSnSe_2 系統中改變了某種更本質的機制。

4.3.4 釘扎位能與磁場之關係

為了更深入分析上一章節發現的各向異性及異常體相超導性，本小節將進行釘扎位能分析。如第 2.4.4 小節所述，作 $\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)$ 對 $\frac{1}{T}$ 圖（Arrhenius 圖），其斜率的負值即為釘扎位能 $\frac{U}{k_B}$ 。將圖（4.14）的（a）、（b）、圖（4.17）的（a）和（b）的溫度 T 取倒數、縱軸以 $\log$ 表示，並在超導轉變的溫度範圍做擬合，得到圖（4.20）

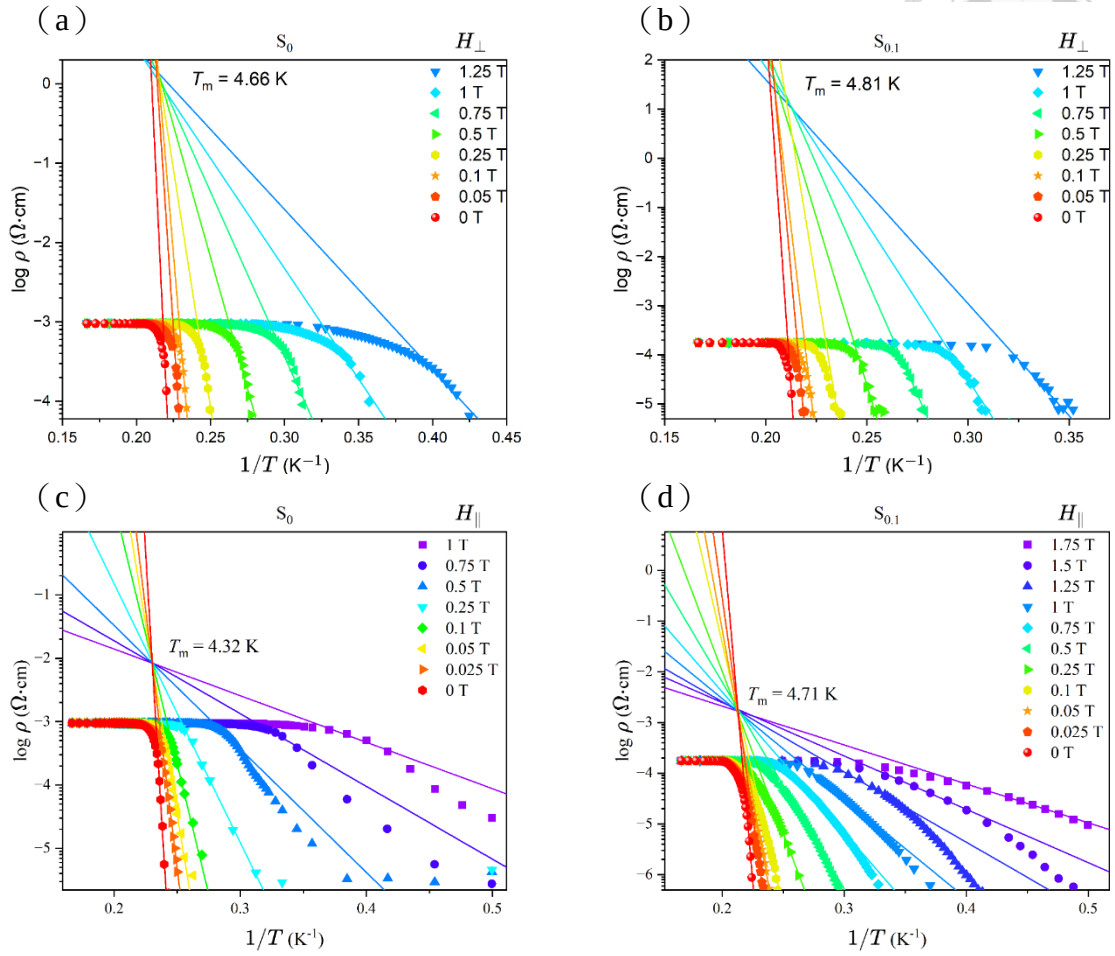


圖 4.20 (a) (b) 磁場垂直於樣品的 S_0 和 $S_{0.1}$ 之 $\log(\rho)$ 對 $\frac{1}{T}$ 圖，(c) (d) 磁場平行於樣品的 S_0 和 $S_{0.1}$ 之 $\log(\rho)$ 對 $\frac{1}{T}$ 圖。

圖 (4.20) 中所擬和的直線斜率的負值即為釘扎能 $\frac{U}{k_B}$ ，這些直線交點的 $1/T$ 取倒數被定義為 T_m ，其值接近 T_c ，被作為擬合的參考條件。這個現象源自於當溫度為 T_c 時，渦旋消失，釘扎能將變為 0，顯示磁通蠕動行為在超導轉變點與正常態自然銜接。將釘扎能對磁場作圖，顯示在圖 (4.21)

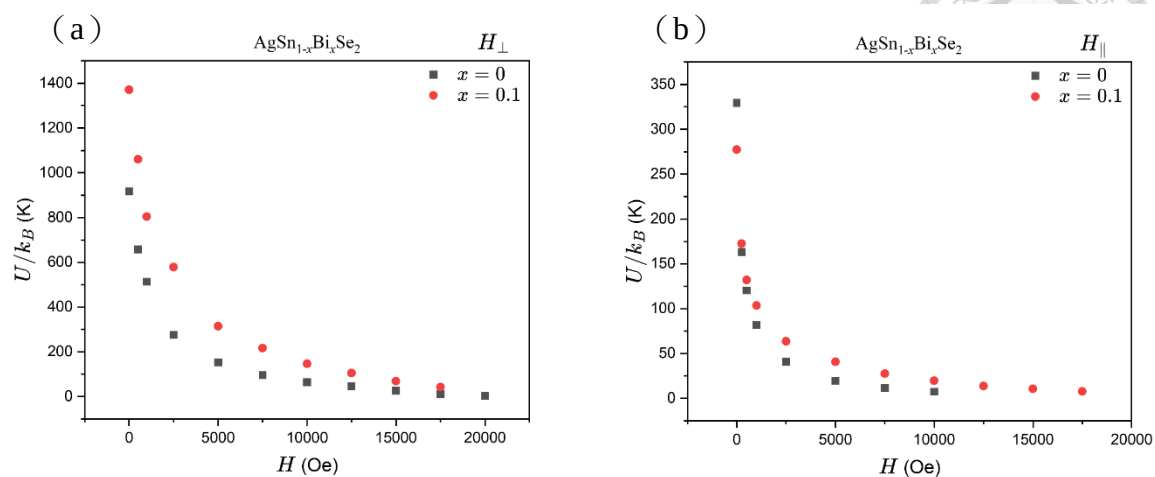


圖 4.21 S_0 和 $S_{0.1}$ 的釘扎能對磁場圖，(a) 為磁場垂直樣品，(b) 為磁場平行樣品。

圖 (4.21) 中，兩個樣品的釘扎能對磁場關係看起來類似指數衰減，所以對磁場取 $\log$ ，得到圖 (4.22)：

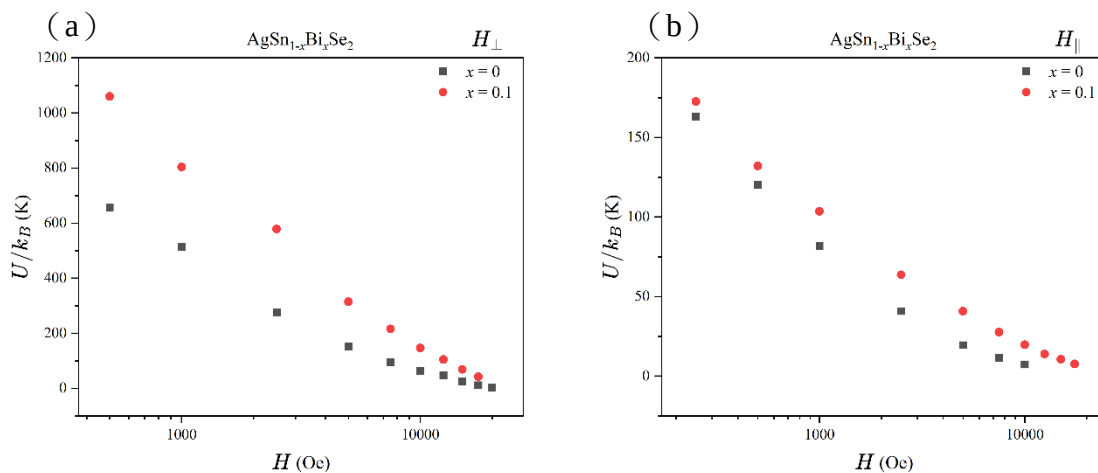


圖 4.22 S_0 和 $S_{0.1}$ 的釘扎能對磁場取 $\log$ 圖，(a) 為磁場垂直樣品，(b) 為磁場平行樣品。

可以看到兩樣品的釘扎能在取對數的磁場下呈線性關係，也就是 $U \propto \log H$ ，此行為類似於二維超導的性質，而且樣品 $S_{0.1}$ 比樣品 S_0 更接近線性，顯現 Bi 摻雜對 AgSnSe_2 系統超導機制的影響。

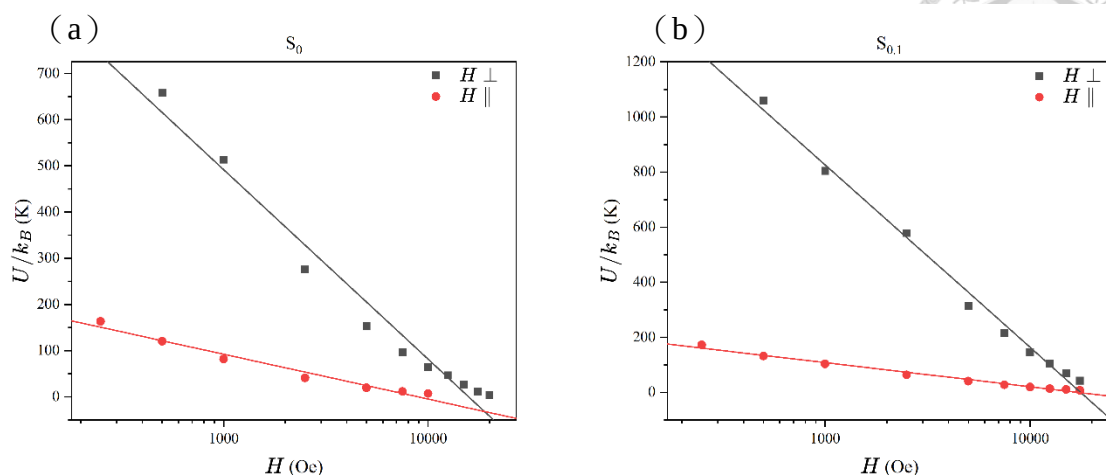


圖 4.23 (a) S_0 、(b) $S_{0.1}$ 的釘扎能對取對數的磁場在不同方向的比較圖

觀察圖 (4.23) 可以看到兩個樣品在磁場垂直樣品時的釘扎能皆高於磁場平行樣品，充分展現出釘扎能對磁場的各向異性。參考文獻^[76,77]，二維超導體 BiIn_2 的多晶樣品與 AuSn_4 單晶樣品之釘扎能對磁場的關係如圖 (4.24) 所示。其中 BiIn_2 的釘扎能隨磁場呈現冪次關係，顯示其磁通釘扎主要由三維的集體釘扎機制所主導；而 AuSn_4 則呈現近似 $U \propto \log H$ 的磁場依賴，為標準的二維或準二維釘扎機制。本研究的 $S_{0.1}$ 在晶格結構上並不具有如 BiIn_2 與 AuSn_4 般明確的層狀特性，然而其釘扎能對磁場的行為卻呈現類二維釘扎特徵，且 $S_{0.1}$ 展現更強的對外加磁場各向異

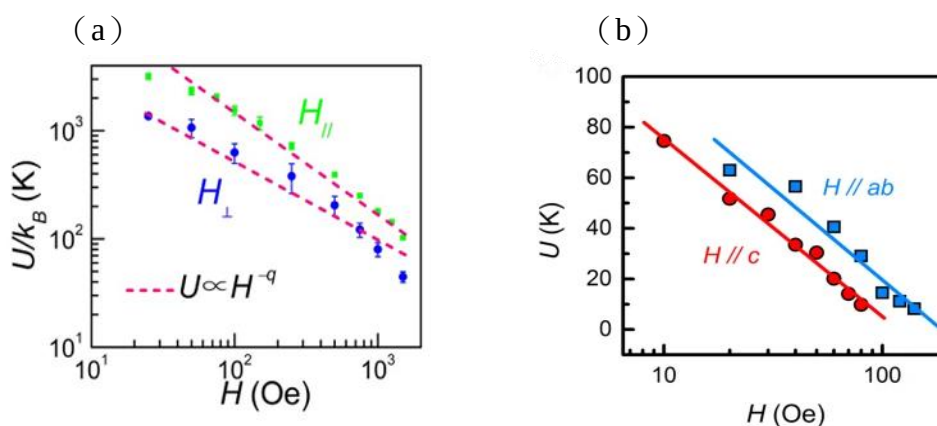


圖 4.24 (a) BiIn_2 (b) AuSn_4 的釘扎能對磁場圖



性，此結果顯示強無序可能顯著限制磁通的有效相干運動尺度，使其動力學行為偏離理想的三維磁通線模型，而趨向準二維的集體運動模式。

4.3.5 表面超導量測分析 (H_{c3})

2.4.5 小節提到過，為了觀察表面超導，實驗上會使用小電流來測量不同磁場（平行樣品）下的電阻率變化。前面章節觀察體相超導使用的是 1 mA 的電流，在這個章節本實驗使用小 20 倍的 0.05 mA。將結果繪製成 ρ - T 圖，顯示在圖 (4.25)：

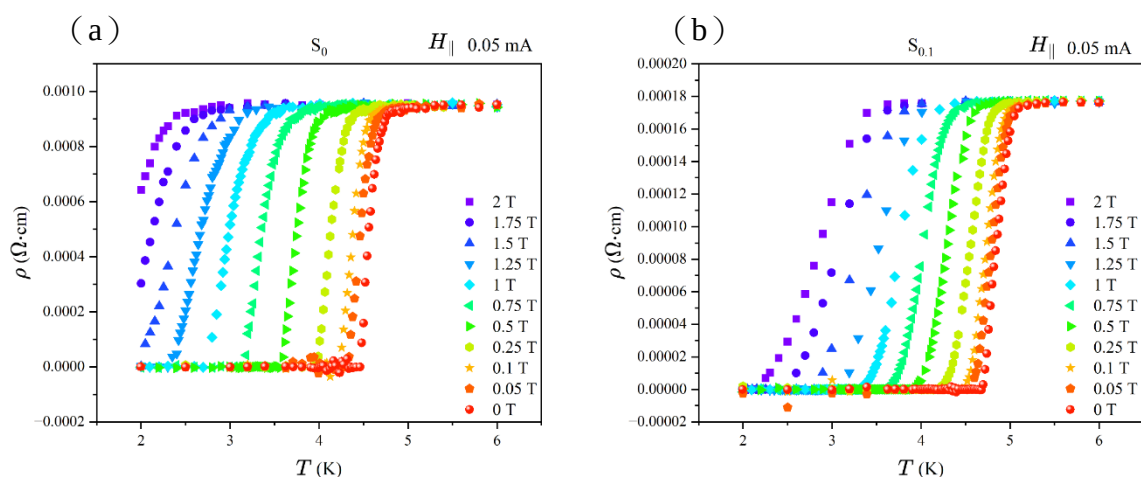


圖 4.25 (a) S_0 、(b) $S_{0.1}$ 在小電流且不同磁場（平行樣品）下的電阻率對溫度圖

將圖 (4.25) 中電阻率降為正常態的 50 % 時的溫度記為該磁場下的轉變溫度 T_c ，反過來說該磁場即為該溫度下的 H_{c3} 。再將對應的數值繪製成磁場對 T_c 圖，並和 $H_{c2,\parallel}$ 疊圖做比較，以觀察其臨界場的行為，接著和 4.3.2 及 4.3.3 小節一樣，使用 WHH 簡化擬合做 H_{c3} 的估計。如圖 (4.26)：

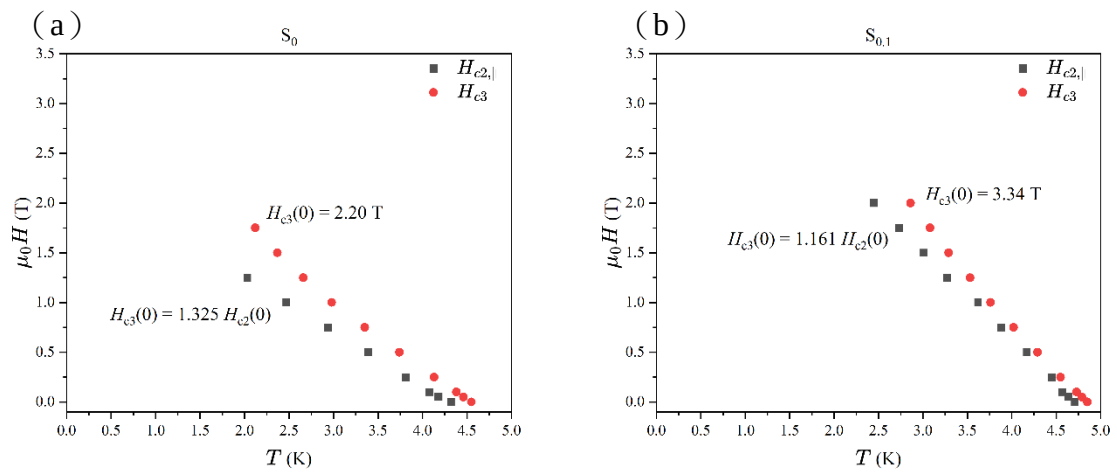


圖 4.26 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 的 $H_{c2,||}$ 與 H_{c3} 比較圖

雖然 Saint-James–de Gennes 理論預測 $H_{c3} = 1.695H_{c2,||}$ ，但該結果僅適用於各向同性、半無限、弱散射且理想邊界的超導體。圖 (4.26) 中我們觀察到 S_0 與 $S_{0.1}$ 的 H_{c2}/H_{c3} 分別為 1.325 與 1.161，明顯偏離理論值，顯示表面超導受到強無序、非理想邊界條件以及低維效應的顯著抑制。特別是 Bi 摻雜進一步降低該比值，暗示可能的強 SOC 與額外散射增強了表面配對破壞，使表面超導相對於體相更不穩定。

4.4 BKT 相變分析

如 2.5.2 小節所述，為了得到 $V = I^\alpha R$ 中的次方 α ，將測得的 V - I 數據兩軸皆取對數，得到圖 (4.27) (a) 和 (b)。可以看到隨著溫度降低，曲線的斜率逐漸偏離直線，在一定的電流以下樣品不再遵守歐姆定律。

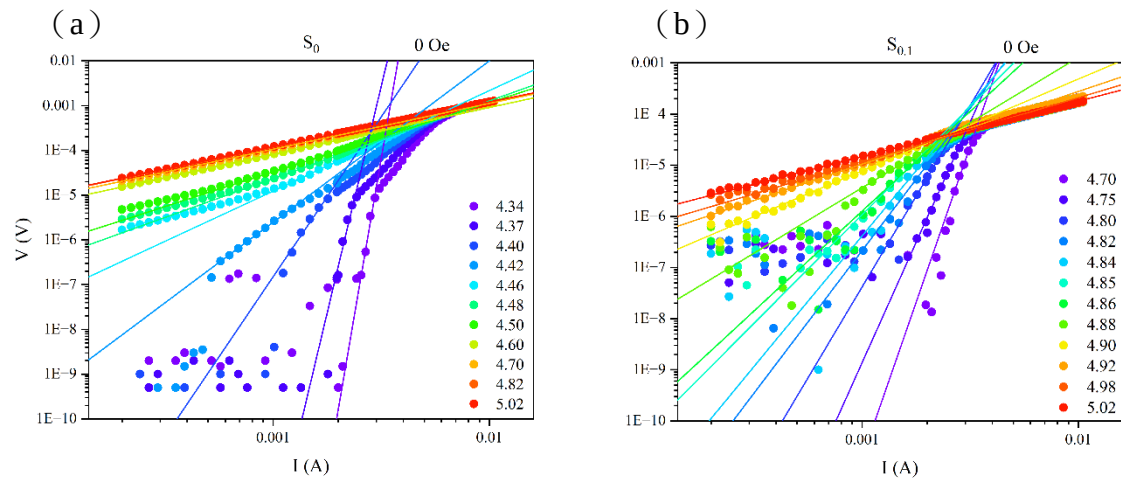


圖 4.27 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 在不加磁場下的 $\log(V)$ - $\log(I)$ 圖

將偏離歐姆定律的數據點做線性擬合，得到的斜率也就是次方 α ，對溫度作圖得到圖 (4.28)。顯示隨著溫度降低， α 從 1 (藍色虛線) 逐漸上升，當 α 到達 3 (紅色虛線) 後，我們定義樣品進入 BKT 相變

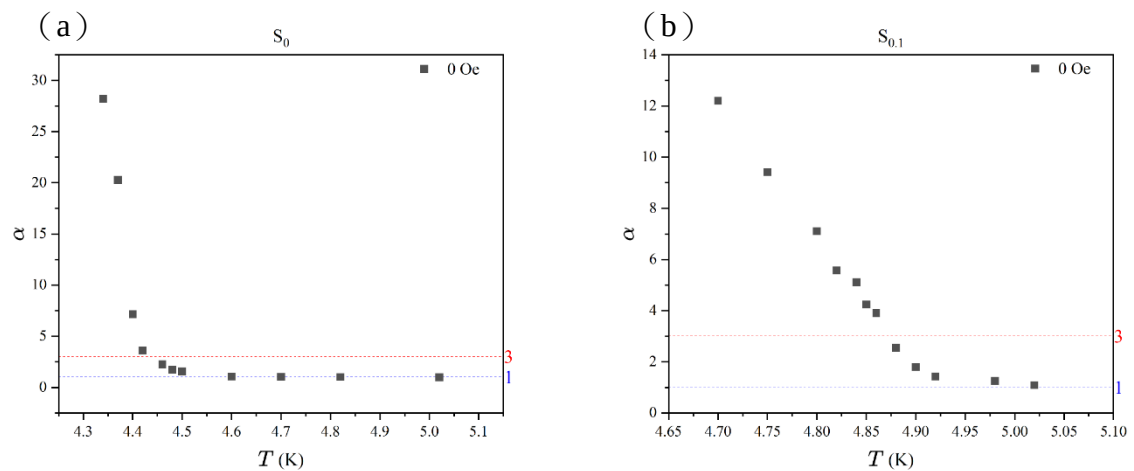


圖 4.28 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 的 α 對溫度圖

S_0 和 $S_{0.1}$ 的 BKT 相變溫度 T_{BKT} 約為 4.42 K 及 4.87 K，參考圖 (4.14) 發現在高於 T_{BKT} 時，就已經開始超導轉變，也就是超導序參數振幅不為零，顯示 Cooper pair 已形成。然而，此時系統仍缺乏長程相位相干性，熱激發所產生之自由渦旋與反渦旋對導致相位快速漲落，使得電阻尚未完全消失。隨溫度進一步降低至 T_{BKT} 以下，渦旋-反渦旋對發生束縛轉變，相位漲落受到抑制，系統建立全域相位相干性，電阻因此急遽下降至零，完成真正的超導轉變。

相較於未摻雜樣品， $S_{0.1}$ 的 T_{BKT} 明顯提高，顯示 Bi 摻雜不僅增強超導凝聚能量尺度，亦提升超流剛性，進而提升相位相干建立的臨界溫度。

為了觀察小磁場對渦旋配對的擾動，我們對樣品施加 10 Oe 及 20 Oe 的磁場。將結果畫於圖 (4.29)

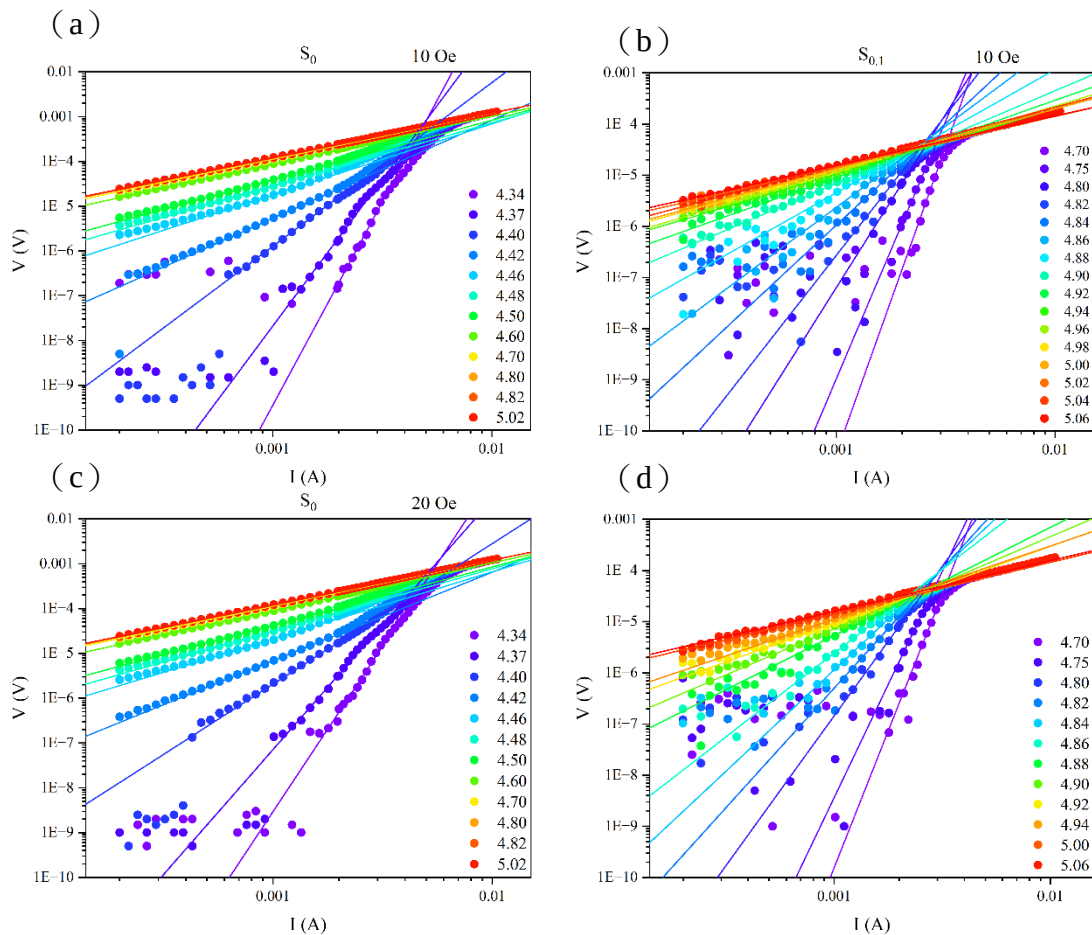


圖 4.29 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 在 10 Oe 下的 (c) S_0 (d) $S_{0.1}$ 在 20 Oe 下的 $\log(V)$ - $\log(I)$ 圖

經過和圖（4.28）一樣的操作得到二樣品在小磁場下 α ，與圖（4.28）做疊圖比較，結果如圖（4.30）：

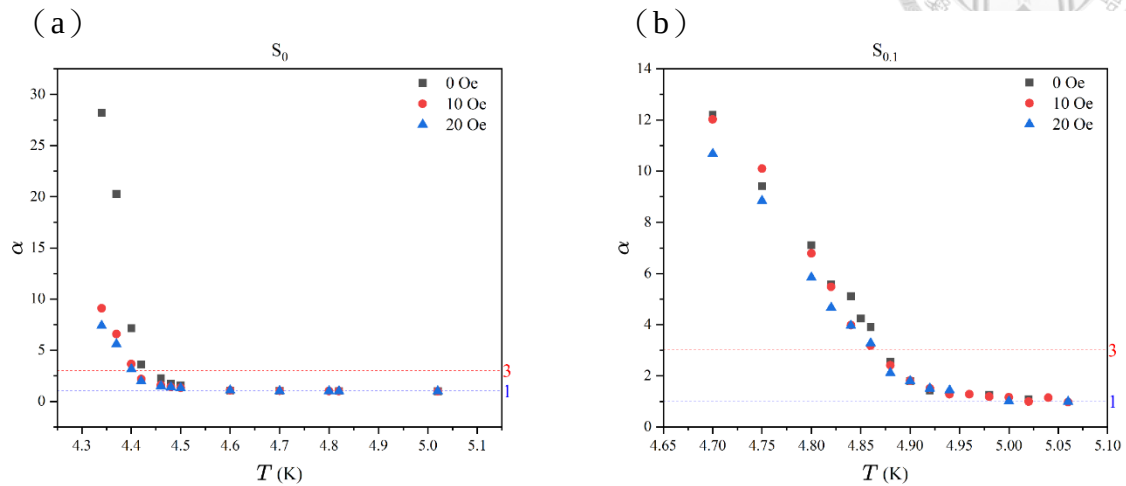


圖 4.30 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 不同磁場下的 α 對溫度圖

隨外加磁場增加至 10 Oe 與 20 Oe，可觀察到圖（4.30）中 T_{BKT} 僅呈現約 0.02 K 的輕微下降，顯示低磁場主要引入少量背景渦旋，對相位剛性造成微弱擾動，而未破壞渦旋-反渦旋束縛轉變的本質。此結果顯示本系統之 BKT 相變具有良好穩定性。

4.5 磁阻（MR）分析

前述結果顯示，本系統在超導轉變區域呈現顯著的低維相位漲落行為，並伴隨明顯的臨界磁場各向異性，暗示其電子態具有準二維特徵。為進一步探討正常態下的量子輸運性質，特別是自旋軌道耦合與可能的拓撲表面態，本節將分析樣品在低溫下的磁阻（magnetoresistance, MR）行為，並著重討論弱反局域（weak antilocalization, WAL）效應。

測量 S_0 和 $S_{0.1}$ 在不同溫度下的電阻隨磁場變化的趨勢，使用磁阻 (MR) 定義

$$MR \equiv \frac{R - R_0}{R_0} (\%) \quad (4.11)$$

單位是百分比，代表電阻在磁場的作用下比無外加磁場的電阻增加多少百分比。結果顯示在圖 (4.31)：

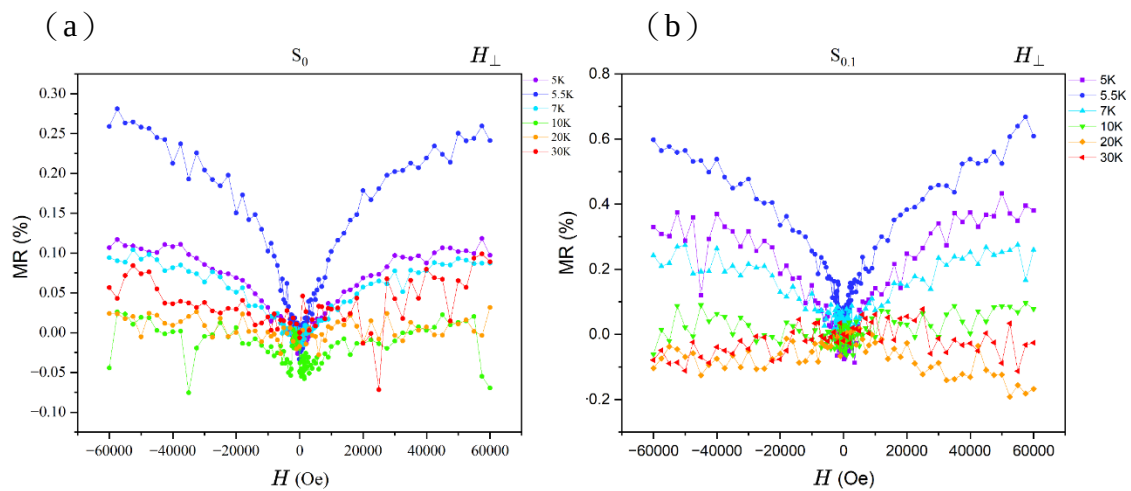


圖 4.31 (a) S_0 和 (b) $S_{0.1}$ 在不同溫度下的 MR 隨磁場變化

圖 (4.31) 顯示 S_0 和 $S_{0.1}$ 在 5.5 K 時的磁阻有明顯的 V 字型變化，有可能是弱反局域 (WAL) 行為所造成的，因此進一步分析會將數據使用 WAL 的理論預測做擬合。

在圖 (4.31) 可以觀察到一特殊現象，即在 10 K 時 S_0 在磁場約 2000 Oe 的範圍內發生了磁阻隨磁場上升而下降的趨勢，超過 2000 Oe 後又重新回到不明顯，或甚至可以說是零磁阻。 $S_{0.1}$ 則沒有發生此反轉現象。

將 S_0 、 $S_{0.1}$ 、 $S_{0.15}$ 和 $S_{0.25}$ 在 5.5 K 時的磁阻疊圖比對得到圖 (4.32)，顯示 $S_{0.1}$ 在 5.5 K 時的磁阻是這些樣品中最強烈的，猜測適量的鉍摻雜有助於放大 WAL 效應，且跟 T_c 的變化趨勢相似，在過度參雜後效應反而不顯著。

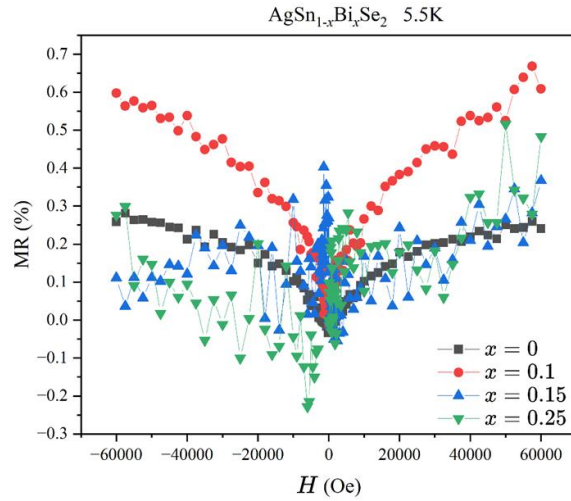


圖 4.32 S_0 、 $S_{0.1}$ 、 $S_{0.15}$ 和 $S_{0.25}$ 在 5.5 K 時的磁阻對磁場圖

定義歸一化的磁導公式

$$\frac{\Delta MC}{\sigma(0)} = \frac{\sigma(H) - \sigma(0)}{\sigma(0)} \quad (4.12)$$

其中 $\sigma(0)$ 為零磁場下的電導率，即電阻率的倒數。將 $\Delta MC/\sigma(0)$ 對磁場的變化趨勢做圖，得到圖 (4.33)：

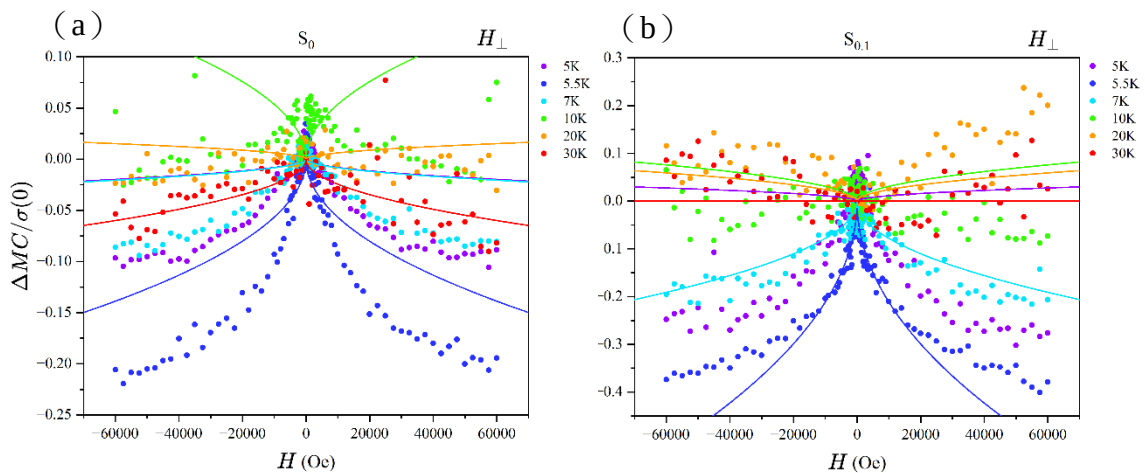


圖 4.33 (a) S_0 (b) $S_{0.1}$ 的 $\Delta MC/\sigma(0)$ 對磁場的變化趨勢



圖 (4.33) 中的實線為公式 (2.26) 的化簡

$$\Delta MC = a(T)\sqrt{H}$$

(4.13)

的擬合線，其中 $a(T)$ 為待定係數，如 2.5.2 小節所述，WAL 效應在低場較明顯，在 10000 Oe 以下的低場進行擬合，在 WAL 效應中 $a(T)$ 為負值， $a(T)$ 的負值可以看作是 WAL 效應的相對強弱表現。將 $|a(T)|/\sigma(0)$ 對溫度作圖，得到圖 (4.34)：

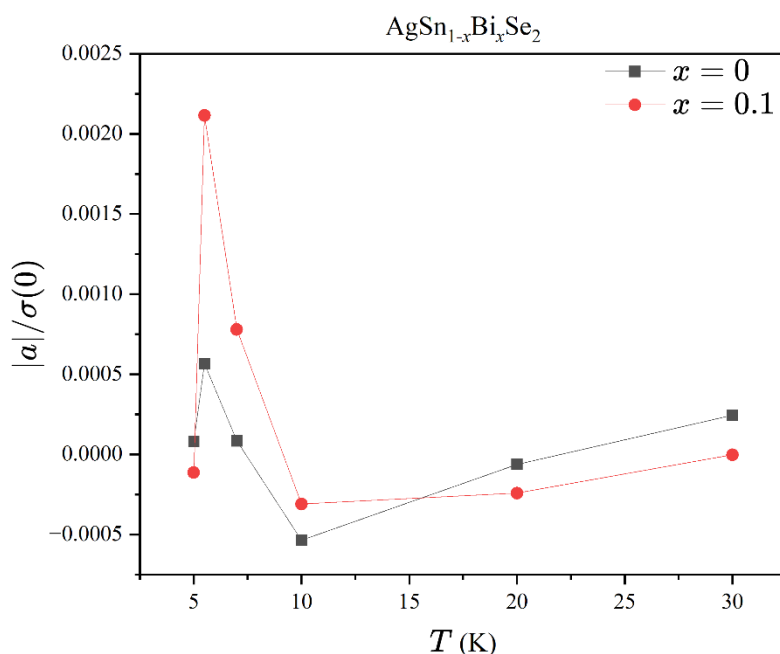


圖 4.34 S_0 和 $S_{0.1}$ 的 $|a(T)|/\sigma(0)$ 對溫度圖

圖 4.34 顯示 $|a(T)|/\sigma(0)$ 隨溫度變化行為反映了量子干涉相關電導修正的強度。相較未摻雜樣品，Bi 摻雜樣品在 5.5K 附近呈現較大的值，反映出在強自旋-軌道耦合下，磁場對量子干涉相關傳輸行為具有更顯著的抑制效果。隨著溫度上升， $|a(T)|/\sigma(0)$ 逐漸趨近於零，系統逐步回到以正常態散射機制主導的傳輸行為。

第五章 結論



本研究針對 Bi 摻雜 AgSnSe_2 強無序超導體之結構、磁性與低溫輸運性質進行系統性量測與分析，主要結論歸納如下：

1. 粉末 XRD 結果顯示，在適量 Bi 摻雜範圍內，樣品皆可維持 NaCl 型立方結構，且晶格常數隨摻雜量增大；當摻雜量過高時，會出現非超導雜相，並伴隨超導轉變溫度下降，顯示結構穩定性對超導性具有關鍵影響。
2. EDS 分析顯示樣品整體成分接近名義配比，但部分樣品仍可觀察到成分不均勻的情形，反映多晶的合成在高摻雜或強無序系統中，對成分均勻性的控制仍具有其方法上的侷限性。
3. 磁化率量測顯示所有樣品皆具有明確超導轉變，其中 Bi 摻雜量為 0.1 的樣品具有最高 T_c 為 4.88 K，顯示適量 Bi 摻雜有助於穩定超導態。
4. 透過 $S_{0.1}$ 樣品的 $M-H$ 曲線萃取 $H_{c1}(T)$ ，並以赫極限模型外推得到 $H_{c1}(0) = 25.3 \text{ Oe}$ ，其數值高於文獻^[23]中未摻雜的 AgSnSe_2 報導結果。
5. 由磁滯迴圈分析得到樣品的臨界電流密度與釘扎力，顯示材料中存在有效的渦旋釘扎機制，釘扎力結果顯示類型接近點缺陷。
6. 外加磁場垂直樣品時之 $R-T$ 量測，配合 WHH 模型推算出 S_0 的 $H_{c2}(0) = 2.21 \text{ T}$ 與 $\xi(0) = 12.2 \text{ nm}$ 和 $S_{0.1}$ 的 $H_{c2}(0) = 2.41 \text{ T}$ 與 $\xi(0) = 17.7 \text{ nm}$ ，並結合 $H_{c1}(T)$ 分析進一步得到 $S_{0.1}$ 的 $\lambda(0) = 532.7 \text{ nm}$ 與 Ginzburg–Landau 參數 $\kappa_{GL} = 45.9$ ，確認系統屬於赫極限的強第二類超導體。
7. 當外加磁場平行樣品平面時，所得到的 $H_{c2,\parallel}(0)$ 與垂直方向結果明顯不同，顯示系統在臨界磁場行為上具有各向異性。
8. 展現釘扎能的低維特徵，釘扎位能隨磁場變化呈現方向依賴性，其場依賴趨勢接近二維系統的行為，顯示渦旋動力學具有低維特徵。



9. 表面超導行為分析顯示 S_0 和 $S_{0.1}$ 的 H_{c3}/H_{c2} 比值皆低於 Saint-James-de Gennes 理論預測值，且 $S_{0.1}$ 的比值又小於 S_0 ，暗示表面超導性受到無序與摻雜效應的影響。
10. BKT 分析結果顯示樣品存在 BKT 相變，其中 $S_{0.1}$ 樣品具有較高的 T_{BKT} ，且 T_{BKT} 對小磁場變化不敏感，支持其準二維超導特性。
11. 磁阻與量子輸運特性方面，磁阻量測顯示明顯弱反局域 (WAL) 效應，且 Bi 摻雜樣品中效應更為顯著；該效應隨溫度升高逐漸消失，反映其量子相干本質。

本研究得出的總結， AgSnSe_2 本身即處於強無序 (strong disorder) 與髒極限 (dirty limit) 超導體範疇，其超導性質明顯受雜質散射與結構無序所主導。在此基礎上引入 Bi 摻雜，並未單純惡化超導性，反而透過強自旋軌道耦合 (SOC) 改變低能電子結構與相干行為，使系統展現更穩定的低維超導特徵。

實驗結果顯示，Bi 摻雜樣品 ($S_{0.1}$) 相較於未摻雜樣品 (S_0)，具有更高的 T_c 、較大的 H_{c2} 以及更明顯的磁場各向異性，顯示超導有效維度趨近準二維。此外，釘扎能分析亦顯示其隨磁場變化的行為更接近二維理論預期，進一步支持低維超導穩定性的提升。

值得注意的是，儘管 Bi 摻雜引入額外無序，其 Ginzburg–Landau 參數 κ 卻由未摻雜的 55 降低至 45.9，顯示穿透深度 λ 的增加幅度相對小於相干長度 ξ 的變化，反映 Bi 摻雜並非單純加強散射，而是透過 SOC 重整準粒子動力學，降低磁滲透相對於配對相干的比例。此結果與觀察到的 H_{c3}/H_{c2} 比值下降及 BKT 相變溫度上升具有一致的物理脈絡。

Bi 摻雜在強無序背景下扮演的是「重塑超導狀態」而非「破壞超導序」的角色。一方面強化 SOC 與量子干涉效應 (如 WAL)，另一方面抑制相位漲落、提升

低維超導穩定性，使 AgSnSe_2 成為一個兼具強無序、強 SOC 與準二維超導行為的代表性系統。

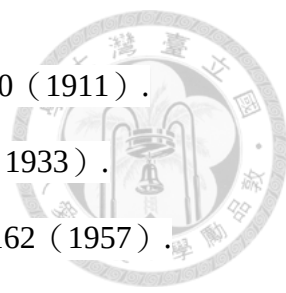
在此物理圖像下，Bi 摻雜之 AgSnSe_2 系統亦引出其潛在的拓樸超導可能性。既有研究指出，當強自旋軌道耦合與低維限制同時存在時，可能促使非常規配對機制或具非平凡拓樸特徵的超導能隙結構形成。雖然本研究尚未直接探測能帶拓樸不變量或邊界態訊號，但實驗中觀察到之準二維超導行為增強、BKT 相變溫度上升及磁場各向異性提升，皆顯示系統低能激發與相位相干特性已顯著重整。在強無序條件下，Bi 所引入之強 SOC 可能抑制傳統弱定位效應，並穩定潛在具拓樸性質的超導相位，使得體態與表面超導之競合關係更加突出。此結果顯示 Bi 摻雜 AgSnSe_2 不僅是一個研究無序與低維超導交互作用的重要材料平台，亦具備作為未來拓樸超導研究候選系統之潛力。

Reference



- [1] M. Sato and Y. Ando, Rep. Prog. Phys. 80, 076501 (2017) .
- [2] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010) .
- [3] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Rev. Mod. Phys. 83, 1057 (2011) .
- [4] N. Read and D. Green, Phys. Rev. B 61, 10267 (2000) .
- [5] A. Y. Kitaev, Phys.-Usp. 44, 131 (2001) .
- [6] C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. 80, 1083 (2008) .
- [7] E. Majorana, Nuovo Cimento 14, 171 (1937) .
- [8] J. Alicea, Rep. Prog. Phys. 75, 076501 (2012) .
- [9] D. A. Ivanov, Phys. Rev. Lett. 86, 268 (2001) .
- [10] A. P. Schnyder, S. Ryu, A. Furusaki, and A. W. W. Ludwig, Phys. Rev. B 78, 195125 (2008) .
- [11] X.-L. Qi, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, Phys. Rev. B 81, 134508 (2010) .
- [12] Y. L. Chen et al., Science 325, 178 (2009) .
- [13] C. W. J. Beenakker, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 4, 113 (2013) .
- [14] V. Mourik et al., Science 336, 1003 (2012) .
- [15] K. T. Law, P. A. Lee, and T. K. Ng, Phys. Rev. Lett. 103, 237001 (2009) .
- [16] G. Kells, D. Meidan, and P. W. Brouwer, Phys. Rev. B 86, 100503 (R) (2012) .
- [17] S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, Prog. Theor. Phys. 63, 707 (1980) .
- [18] G. Bergmann, Phys. Rep. 107, 1 (1984) .
- [19] V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP 32, 493 (1971) .

- 
- [20] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C 6, 1181 (1973) .
- [21] Y. Hijikata, A. Nishida, K. Nagasaka, O. Miura, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 86, 054711 (2017) .
- [22] Y. Fujimori, T. Akimitsu, K. Ohishi, and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 3017 (2000) .
- [23] Z. Ren, M. Kriener, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B 87, 064512 (2013) .
- [24] Y. Naijo, K. Hada, T. Furukawa, T. Itou, T. Ueno, K. Kobayashi, I. I. Mazin, H. O. Jeschke, and J. Akimitsu, Phys. Rev. B 101, 075134 (2020) .
- [25] C. Kittel and P. McEuen, Introduction to Solid State Physics, 8th ed. (Wiley, 2018) .
- [26] H. Edelman, Phys. Rev. 126, 175 (1962) .
- [27] K. Behnia, L. Balicas, and Y. Kopelevich, Science 317, 1729 (2007) .
- [28] G. Dresselhaus, Phys. Rev. 100, 580 (1955) .
- [29] Y. L. Chen et al., Science 325, 178 (2009) .
- [30] J. Singh et al., Phys. Rev. B 97, 054506 (2018) .
- [31] L. Fu and E. Berg, Phys. Rev. Lett. 105, 097001 (2010) .
- [32] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. 107, 217001 (2011) .
- [33] A. Wold and R. Brec, Mater. Res. Bull. 11, 761 (1976) .
- [34] D. C. Johnston and H. Adrian, J. Phys. Chem. Solids 38, 4 (1977) .
- [35] V. L. Berezinskii, Sov. Phys. JETP 32, 493 (1971) .
- [36] S. Patel and A. Taraphder, Phys. Rev. B 111, 024508 (2025) .

- 
- [37] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **b**, 120 (1911) .
- [38] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933) .
- [39] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957) .
- [40] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986) .
- [41] M.-K. Wu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987) .
- [42] H. Maeda *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988) .
- [43] Y. Kamihara *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 10012 (2006) .
- [44] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, 2018) .
- [45] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, and R. Prozorov, *Superconductivity*, 3rd ed. (Academic Press, 2014) .
- [46] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Physical Review* **106**, 162 (1957) .
- [47] R. G. Sharma, “The Phenomenon of Superconductivity and Type II Superconductors,” in *Superconductivity*, Springer Series in Materials Science Vol. 214, edited by R. G. Sharma (Springer, Cham, 2021) , Chap. 2.
- [48] F. London and H. London, Proc. R. Soc. London A **149**, 71–88 (1935) .
- [49] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **b**, 120 (1911) .
- [50] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, and R. Prozorov, *Superconductivity*, 3rd ed. (Academic Press, Amsterdam, 2014) .
- [51] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950) .
- [52] V. Kozhevnikov, “Meissner effect: History of development and novel aspects,” *J. Supercond. Novel Magn.* **34**, 1979–2009 (2021) .
- [53] C. J. Gorter and H. B. G. Casimir, Physica **1**, 306–320 (1934) .



- [54] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP* 5, 1174 (1957) .
- [55]張裕恆、李玉芝。超導物理，（2009）。
- [56] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad, *Phys. Rev.* 131, 2486 (1963) .
- [57] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* 8, 250 (1962) .
- [58] D. Saint-James and P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* 7, 306 (1963) .
- [59] R. G. Sharma, *Superconductivity: Basics and Applications to Magnets* (Springer Nature, 2021) .
- [60] H.-J. Kim, K.-S. Kim, J.-F. Wang, M. Sasaki, N. Satoh, A. Ohnishi, M. Kitaura, M. Yang, and L. Li, *Phys. Rev. Lett.* 111, 246603 (2013) .
- [61] H.-Z. Lu and S.-Q. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 112, 146601 (2014) .
- [62] M. Brahlek, N. Koirala, M. Salehi, S. Oh, and T. Valla, *Solid State Commun.* 215, 54–62 (2015) .
- [63] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London A* 88, 428–438 (1913) .
- [64] J. Clarke and A. I. Braginski (eds.) , *The SQUID Handbook*, Vol. 1: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems (Wiley-VCH, Weinheim, 2004) .
- [65] J. Clarke and F. K. Wilhelm, *Nature* 453, 1031–1042 (2008) .
- [66] Quantum Design, MPMS2 and MPMS3 SQUID Magnetometer Systems, Quantum Design Inc., San Diego, CA.
- [67] <https://www.crystallography.net/cod/1509540.html>
- [68] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* 147, 295 (1966) .
- [69] E. Helfand and N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* 147, 288 (1966) .
- [70] K. Maki, *Prog. Theor. Phys.* 32, 29 (1964) .

- 
- [71] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959) .
- [72] R. Prozorov and R. W. Giannetta, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, R41 (2006) .
- [73] A. M. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962) .
- [74] B. S. Chandrasekhar, *Appl. Phys. Lett.* **1**, 7 (1962) .
- [75] K. Maki, *Prog. Theor. Phys.* **32**, 29 (1964) .
- [76] Z. J. Lei, Z. Y. Deng, I. N. Chen, C. W. Lin, C. H. Wu, E. P. Liu, W. T. Chen, and L. M. Wang, *Mater. Today Phys.* **46**, 101505 (2024).
- [77] D. Shen, C. N. Kuo, T. W. Yang, I. N. Chen, C. S. Lue, *et al.*, *Commun. Mater.* **1**, 56 (2020).
- [78] D. Dew-Hughes, *Philos. Mag.* **30**, 293–305 (1974).