

量子尺寸效應於奈米超導金屬之研究

撰文 楊仲準

奈米超導金屬受到久保能隙與超導能隙交互作用的影響，會導致超導臨界溫度降低。其臨界粒徑可以由久保能隙公式與超導能隙相等得到。同時材料之結晶結構也與臨界溫度有關。具長方晶系結構之奈米銻，其受粒徑的影響，而改變的長短晶軸之 c/a 比值，也被觀測到與 T_C 的改變有關。此一現象，則沒有在正方晶系的奈米鉛中發現。

超導能隙 (superconducting gap)，為超導物質的一個重要物理參數。也與超導溫度 T_C 之高低有關。而久保能隙 (Kubo gap)，則是奈米尺度的物質，受到量子尺寸效應的影響，使得原來能帶內密集的且準連續的單電子能階，發生離散的現象。由於兩者皆具有能量不連續的特徵。因此，若兩者的能量相近，則可能發生有趣的相互競爭作用。因此，本文將由奈米與超導的能隙理論出發，探討久保能隙與超導能隙交互作用的物理與實驗現象。

一、低維奈米材料之物理

金屬奈米微粒，是一個研究零維奈米系統 (zero-dimensional system) 的最佳開始。所謂低維材料的定義，係指材料沿空間中某些維度的實際長度大小，小於所欲量測之物理參量長度。如電子平均自由徑、超導相干長度、磁場穿隧深度等與長度有關之參量。例如鉛在絕對零度時超導的相干長度 (coherence length) 為 83 nm，而倫敦穿透深度 (London penetration depth) 為 37 nm，因此當金屬鉛顆粒粒徑小於 37 nm，對於所欲研究的超導體系而言，便可稱之為零維系統。同時，若系統之顆粒尺寸在更小於 10 nm 時，量子尺度效應 (quantum size effect) 便會逐漸地顯現出來。

二、久保能隙

一般金屬塊材樣品，其費米面附近之電子能帶，均由無數多之單一電子能階所構成。由於電子屬於費米子，根據泡立不相容原理，自旋相同的電子，

不能處與相同的能階中。因而使得不同電子間的能階必需稍微相互錯開。當大量的電子能階彼此以些微的能階差異複合在一起時，便形成能帶的結構。

「能帶」事實上為許多能階的集合，形成準連續的狀態。當熱激發能量 (thermal energy) $k_B T$ 遠大於彼此單電子能階所形成的微小的能隙時，電子便可以無視於此些微小的能隙，而自由地巡遊在此一準連續的能帶中。

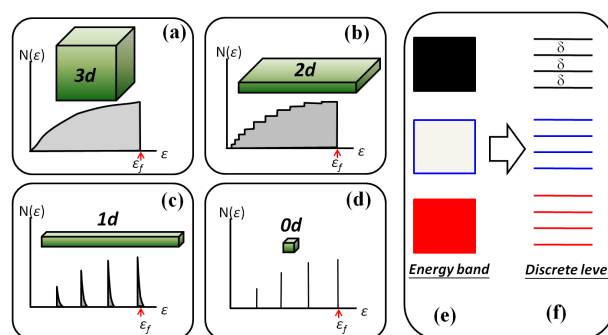
而當材料的尺寸縮小時，塊材內部之電子數目也隨之減少。此時單電子能階間的能量間隙，便開始顯現出來。久保^[1]提出金屬奈米顆粒費米面間之相鄰單電子能階間距 d 與導電電子數 N 的關係為：

$$\delta = \frac{4 E_F}{3 N} \quad (1)$$

E_F 代表費米能量。此式可以進一步改寫成：

$$\delta = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{V m^* (3\pi^2 n)^{1/3}} \quad (2)$$

圖 (1) (a) 三維 (b) 二維 (c) 一維 (d) 零維奈米材料其能量對電子分佈數圖。(e) 為連續之電子能帶，經奈米化後轉為 (f) 分立的電子能階集合。



其中 V 為顆粒體積， n 為電子濃度， m^* 為電子之有效質量。假設奈米顆粒為一球形結構。由已知的電子濃度，便可計算出某一粒徑大小對應的久保能隙。在統計物理上，我們常使用能隙 d 與熱激發能量 (thermal energy) $k_B T$ 的比值。

表 (1) 列出 5 種金屬元素之久保能隙相當於 1 K 與 300 K 的熱激發能量所對應的粒徑。

元素	$d_{1K}(\text{nm})$	$d_{300K}(\text{nm})$
Au	13.4	2.0
Ag	14.0	2.1
Pb	10.2	1.5
In	11.7	1.8
Sn	11.7	1.8

表 (1) 奈米尺度下，Au、Ag、Pb、In 與 Sn 造成相當於 1 K 與 300 K 熱激發能量的久保能隙所需之粒徑大小。

由上表因此可知，當金屬材料接近 $\sim 10\text{ nm}$ 附近時，其久保能隙在低溫下 (1 K 附近) 便開始扮演重要的角色。當尺度約略小於 2 nm 時，由於分立 (discrete) 的能階變的更少，同時久保能隙與熱激發能量相當，使得電子不能再任意的巡遊在不同單電子能階間。因此可以在實驗上見到原本具導電性的金屬，轉變為絕緣體的現象。以此一原理為出發點，現今有許多科學家正致力於單電子電晶體的研究。

三、超導能隙

傳統塊材超導體中，拆散一對超導電子對 (亦稱古柏電子對, Cooper pair) 形成兩個單電子所需要的能量為 2Δ 。其中 Δ 便稱為超導能隙。依據 BCS 理論，在費米面附近兩個動量與自旋相反的電子 (以符號 $(P \uparrow, -P \downarrow)$ 代表)，透過交換聲子的方式，便能突破電子與電子間的斥力，發生吸引作用，此一對電子便可稱之為古柏電子對。古柏電子對為一種準粒子的狀態，由於其在無外加電場下動量為零，同時自旋亦為零。當達到超導溫度時，在相干長度內的電子，可以大量地同時被誘發，形成在動量空間凝聚的波色子 (Boson)。

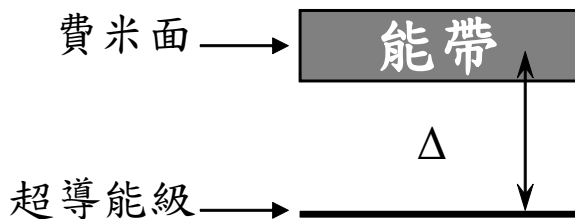


圖 (2) 金屬超導塊材其電子能帶、費米面、超導能隙與超導能級之示意圖。

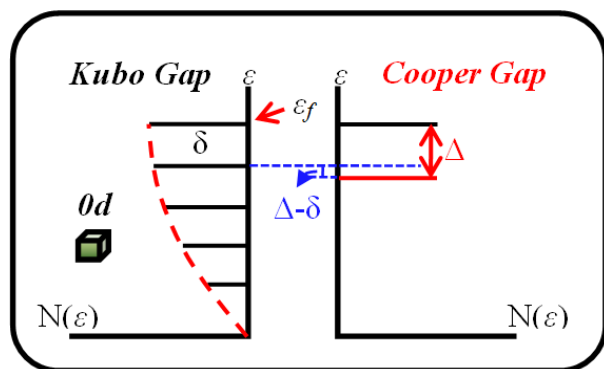
這些凝聚的波色子不再受到泡利不相容原理的支配，因此可以處於相同的能級中。同時超導為一種電子的凝聚態，全部的古柏電子對間彼此為同調 (coherence)。在無外加電場下，動量將一致為零。當有外加電場作用下，下則全體具有一致的動量，在晶體中形成無阻的超流態。因此這便是所見的超導電現象。

四、零維金屬奈米超導體

以能量的觀點而言，在能量對電子分佈數的圖上，零維的奈米顆粒其單電子能級間彼此是分立的。當發生超導現象時，超導能隙亦參與系統的能量與電子數的重新分配。圖 (3) 為一簡單的示意圖。

事實上，奈米化的影響不但是電子能帶轉為單電子能隙，同時可用為轉化成古柏電子對的電子數亦隨之減少。因此會導致可轉化成古柏電子對的數量減少。可以初步的預測，當超導能隙相當於久保能隙時，應該可以觀測到超導現象急遽消失的現象。

圖 (3) 零維奈米超導體其單電子能階、費米面、與超導能隙之示意圖。



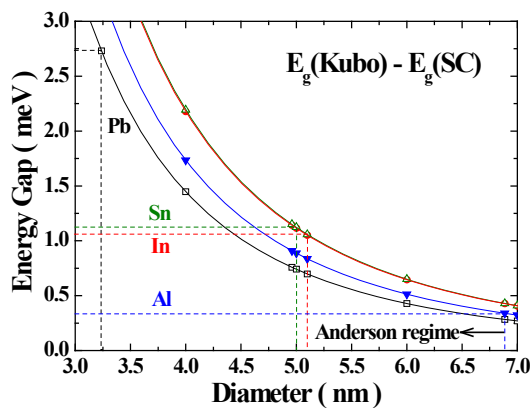


圖 (4) 四種零維奈米超導體 Pb、Sn、In、Al 其超導能隙、久保能隙與粒徑之關係圖。

圖 (4) 中的四條曲線，由上而下，分別為計算所得之 Sn、In、Al 與 Pb 久保能隙對粒徑關係圖。圖中水平虛線的左端，所對應到 energy gap 的座標點，為該元素之超導能隙值。虛線的右端，延伸到久保能隙曲線上，並投影在 diameter 座標軸上之值，則為預測的超導現象消失之臨界粒徑。可以看到，依據久保的理論，金屬奈米超導體發生超導現象消失的臨界粒徑應小於 10 nm。

五、實驗分析

為了證實此一觀點，在實驗上，研究久保能隙與超導能隙交互作用最簡單的系統，便為傳統的一類金屬超導體。如 Pb、In、Sn 等。其優點在於取得與備製容易，並容易生成球形奈米顆粒。在結構上，Pb 為 fcc 正方晶體 (cubic) 結構，而 In、Sn 皆為長方晶體 (tetragonal) 結構。因此，可以同時研究其晶格變化與超導參數間的關係。再者，依據超導的分類，Pb 屬於強耦合 (strong coupling) 超導體，而 In 與 Sn 皆屬於弱耦合 (weak coupling) 超導體。藉此，便可以研究久保能隙對於強、弱耦合的奈米超導體之影響。

奈米鉛與銾的樣品，採用真空蒸鍍冷凝法製成。樣品的純度首先採用 x 光繞射分析。以 GSAS 軟體^[2-3] 分析樣品結構與純度。同時採用施瑞爾 - 威爾森

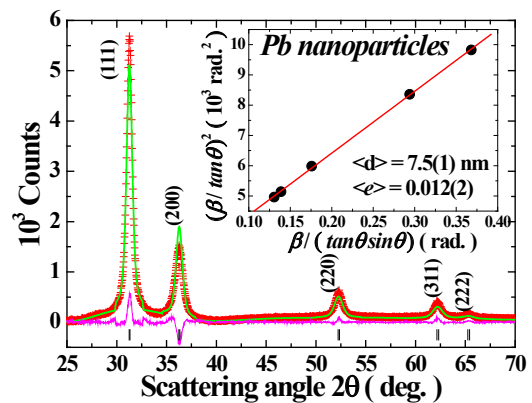


圖 (5) 使用 GSAS 軟體，精算分析 7.5 nm 之奈米鉛 x 光繞射譜圖，以得到結構與純度。插圖為使用施瑞爾 - 威爾森公式分析樣品粒徑之結果。

公式^[4-7]，分析扣除掉儀器解析度之繞射峰形，可以得到體積加權粒徑。

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta_0} \right)^2 = \frac{k\lambda}{L} \left(\frac{\beta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) + 16e^2 \quad (3)$$

其中 β 為已扣除掉儀器解析度之峰寬、 k 為修正常數，一般取 0.89、 λ 為 x 光入射波長、 θ_0 則為所對應繞射峰出現角度 $2\theta_0$ 之一半、 e 為平均應變量，定義為 $(\Delta d / \langle d \rangle)_{hkl}$ 。

雖然透過此一方法所得到的粒徑，為樣品中所有顆粒的平均體積加權粒徑大小。在分析上具有相當高的便利性。然而使用 x 光繞射分析晶體結構與材料粒徑卻有其限制，即僅能用於分析具結晶結構。當材料製成奈米微粒後，其表面結構可能會變的較為蓬鬆與不規則。因此使用此一方法所估得粒徑，將可能小於實際的粒徑。在極端狀況下，若奈米微粒形成非晶相 (amorphous)，則不適宜使用此一方法。因此，為了確認所得到的粒徑為真，必須再透過其他方法如原子力顯微鏡 (AFM) 與穿隧電子顯微鏡 (TEM) 來確認材料粒徑。

使用原子力或是電子顯微鏡來統計材料之粒徑，為一個十分直接的方法。然而取樣數目則需十分大量方能接近實際的材料狀況。同時由於觀測到的顆粒大小，十分容易受到備製顯微鏡樣品的方法的影響。

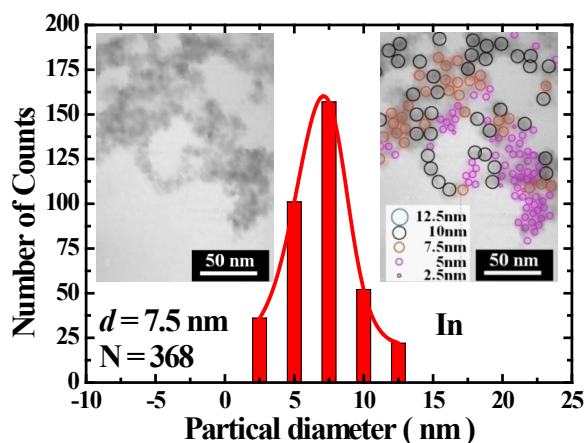
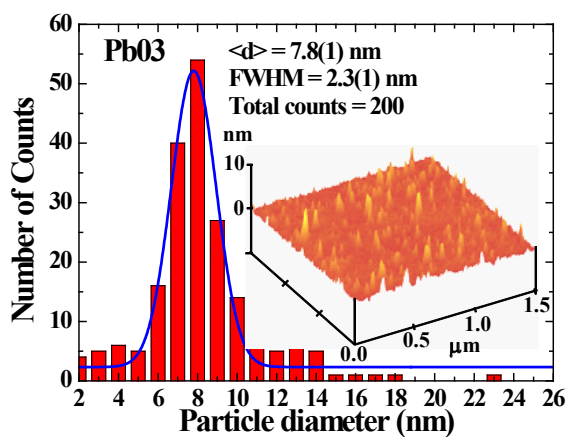


圖 (6) (a) 7.5 nm 奈米鉛之 AFM 影像及 (b) 7.5 nm 奈米銦之 TEM 影像。與顆粒數對粒徑分佈圖。

響。因此最好能配合 x 光繞射施瑞爾 - 威爾森的分析方法，以得到較為接近的數據。

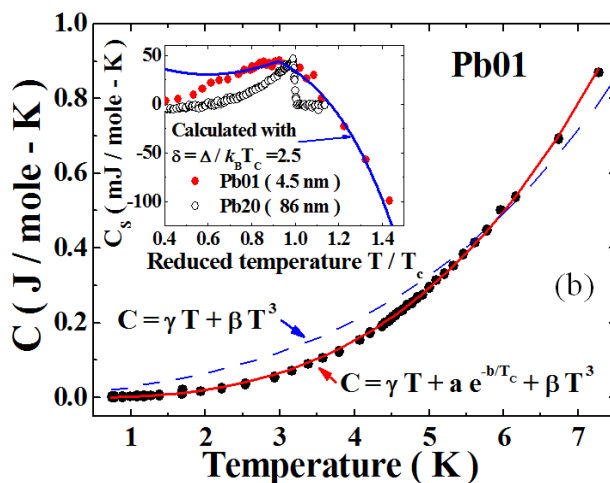
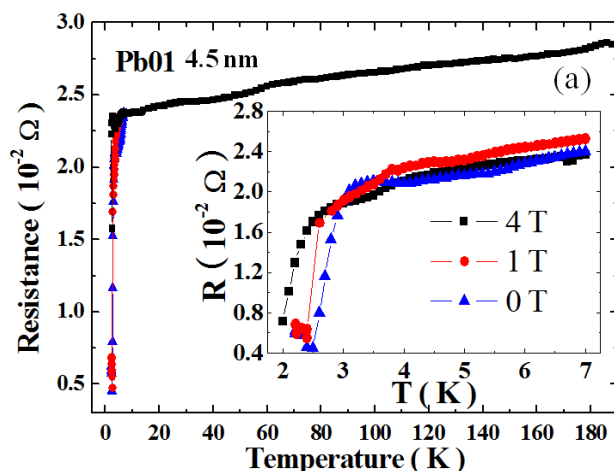
對於奈米超導金屬的一些物理量的量測，首先可以針對一系列已分析確認為純相，並具有粒徑分佈較窄的不同平均粒徑的奈米鉛，進行電阻、比熱的量測。

當鉛製成 4.5 nm 的奈米顆粒後其超導電性依然存在，如圖 (7a)。在電阻上的觀測可以看到 T_c 已經由 7.2 K 降低到接近 3 K。顯見久保能隙已經開始對超導能隙發生影響。值得注意的是，在 4 T 的外加磁場下，奈米鉛依然保有超導特性。相較於塊材的臨界磁場為 803 Oe，約略增強了 50 倍。其增強的機制，尚須進一步釐清。同時比熱容實驗上可以看到，

當奈米鉛的粒徑為 86 nm 時，其超導電子比熱容在減縮臨界溫度 (reduced critical temperature) $t \equiv T/T_c = 1$ 時，發生一個突升的不連續，這清楚地顯示了能隙的存在 (圖 (7b) 插圖)。然而當粒徑縮小到 4.5 nm 時，則無清楚的超導能隙，甚至在 T_c 之上亦殘餘有限之比熱容值。事實上根據，Scalapino 研究指出，這可能是因為單電子能隙 δ 、熱激發能對超導能隙產生擾動的現象。Scalapino^[8] 的超導微粒比熱容公式的完整型式為：

$$\frac{C}{C_N} = \frac{3t}{2\pi b} \left\{ \frac{\sqrt{\pi t \Delta t} - 2\sqrt{\frac{\delta b}{\pi}}}{1 \pm \text{erf}\left(\left|\frac{\Delta t}{t}\right|\right)} - \frac{te^{-2(\Delta t)^2}}{[1 \pm \text{erf}\left(\left|\frac{\Delta t}{t}\right|\right)]^2} + \pi \left(\frac{3}{2}t - 1\right) \right\} \quad (4)$$

圖 (7) (a) 4.5 nm 奈米鉛於 0、1、4 T 磁場下之變溫電阻實驗。(b) 4.5 nm 奈米鉛之低溫比熱容實驗，插圖為扣除聲子與正常態電子比熱後所得到之超導電子比熱容。



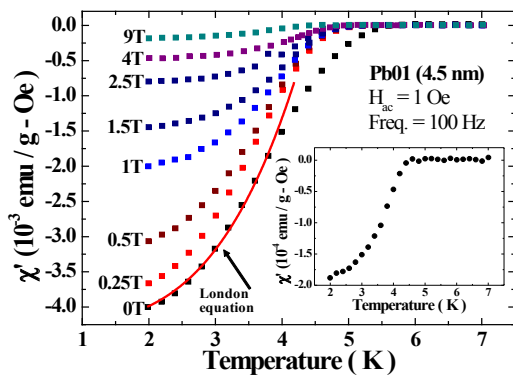


圖 (8) 4.5 nm 奈米鉛於 0~9 Tesla 磁場下之變溫交流磁化率實驗。插圖為 9 T 之實驗放大圖。

其中 $t = T/T_c$ 、 $\bar{b} = 0.526$ 、 δ 為單電子能階、 $\bar{\delta} = \delta/k_B T_c$ 、 $\Delta t = \pi(t-1)/(4\bar{\delta}\bar{b})$ 。當 $\Delta t < 0$ ，也就是相當於 $t < 1$ 或是 $T < T_c$ 時，error function 前取正號；而當 $\Delta t > 0$ 時，則為負號。當我們考慮 $T_c = 4.6$ K (由磁化率實驗結果得出)，而 4.5 nm 奈米鉛之 δ 由久保理論計算可以得到約為 0.99 meV。這樣便可以推算出對應的 $\bar{\delta} = 2.5$ 。將這些值帶入 Scalapino 比熱容公式，便可以得到插圖中的實線。於實驗比較可知，Scalapino 的理論可以用來描述超導電子之比熱容，並解釋了在 T_c 兩側形成寬廣分布的比熱容峰。

在圖 (8) 之磁化率實驗上，我們可以看到 4.5 nm 的奈米鉛，其磁化率值在超導溫度附近亦非形成一個突降。而為一個平滑曲線。由電動力學可知，一

完全抗磁性之超導球在磁場中所感應到的質量磁化率 χ_m 為：

$$\chi_m = -\frac{1}{4\pi} \frac{3}{2\rho} \left\{ 1 - \frac{6\lambda_L}{d} \coth\left(\frac{d}{2\lambda_L}\right) + \left(\frac{12\lambda_L}{d}\right)^2 \right\} \quad (5)$$

帶入傳統的 London 磁場穿隧方程式：

$$B(x) = B_a \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (6)$$

可以用來擬合實驗所得之磁化率。然而在圖 (8) 中，因為單電子能隙 δ 能隙的影響，使得磁化率之曲線，形成一平滑抗磁曲線。而脫離了 London 的描述。事實上 Scalapino^[8] 亦提出一磁化率公式，在圖 (8) 可以看到考慮單電子能隙 δ 與熱激發能的 Scalapino equation，的確較為符合抗磁曲線的走勢。

由磁化率實驗的結果，不同溫度下的臨界磁場 $H_c(T)$ 對粒徑的關係圖。由圖 (9) 可以發現，當奈米鉛顆粒粒徑在逐漸縮小的過程中，可以發現其臨界磁場卻逐漸增加 (曲線斜率減小)，並遠大於塊材臨界磁場 803 Oe。直到 6 nm 時達到最大值。隨後 4.5 nm 之 H_c-T_c 曲線則如同 6 nm 之曲線向下平移。此一現象似乎意味著古伯電子對的交互作用隨粒徑減小而增強，因而可以抵抗強大外加磁場的破壞。事實上，若僅考慮磁場穿入顆粒中的能量，所得到的答案將會大於超導能隙。另一個可能的解釋，則是

圖 (9) 不同粒徑奈米鉛，其臨界磁場 H_c 對臨界溫度 T_c 之關係圖。

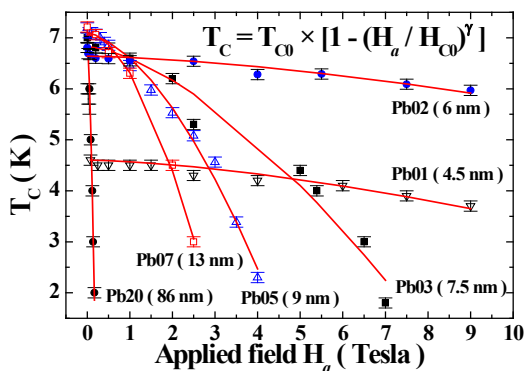
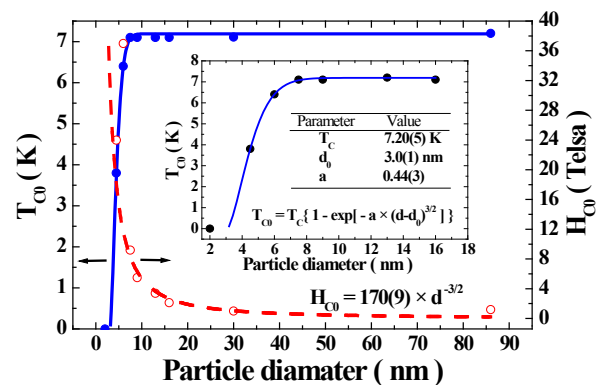


圖 (10) 奈米鉛粒徑對臨界溫度與臨界磁場之關係圖



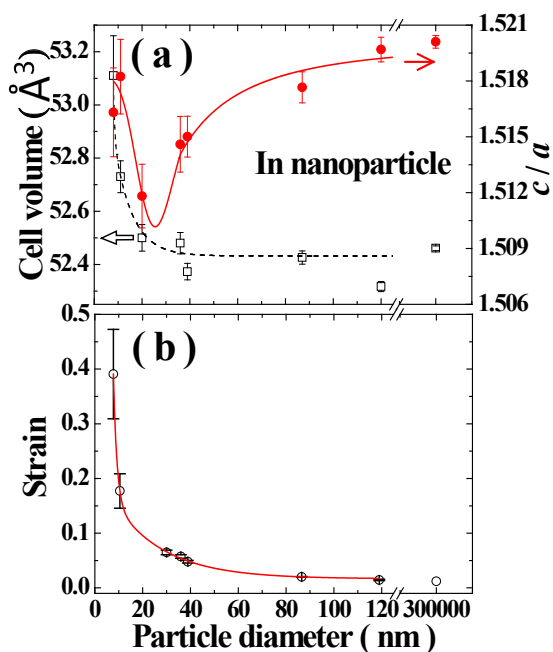


圖 (11) (a) 奈米銦晶軸 c/a 比值、晶格體積 (b) 平均應變對粒徑之關係圖。

來自球形奈米顆粒所感受到的磁場強度並非與外加磁場一致。當然亦不排除兩者效應兼具。除此之外，圖中 4.5 nm 的奈米鉛曲線向下平移的趨勢則顯示了久保能隙在此一粒徑已經開始對超導能隙發生影響。

在圖 (4) 時，我們曾經推測當久保能隙等於超導能隙時，奈米鉛之超導現象消失的臨界粒徑約為 3.2 nm。而在圖 (10) 的實驗中，則顯示了奈米鉛的臨界粒徑大約為 3 nm。在這顯示了久保理論與實驗的一致。

圖 (12) 奈米鉛與銦臨界溫度對粒徑之關係圖。左右兩邊座標分別對應銦與鉛之 T_c

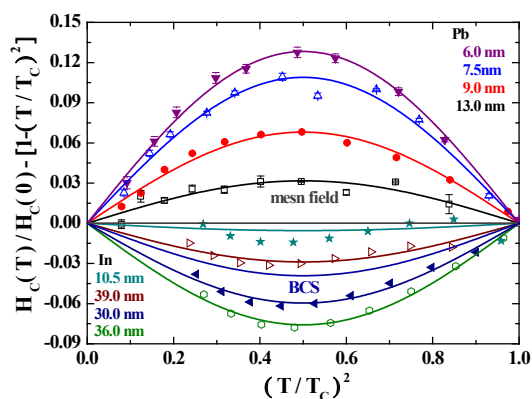
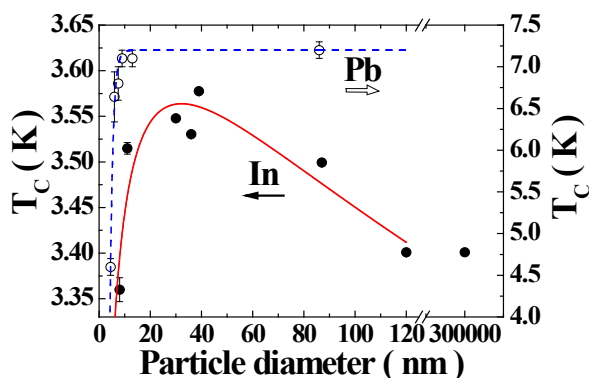


圖 (13) 4 種不同粒徑之奈米鉛 (曲線開口朝下)、奈米銦 (曲線開口朝上) 與 BCS 理論，在不同的減縮臨界溫度 t (T/T_c) 下，減縮臨界磁場 ($H_c(T)/H_{c0}$) 偏離 $1-t^2$ 之關係圖。

除了久保能隙外，材料晶體結構亦為影響超導現象的一個重要因素。因此這裡開始討論奈米銦的系統。

由圖 (11) 可以看到，當一具有長方晶系 (Tetragonal) 之金屬超導體銦奈米化後，首先產生的效應為體積膨脹與晶面間的平均應變增大。同時亦觀察到在結構上的長、短晶軸 (c/a) 的比值隨粒徑變化具有一最小值。 c/a 比值的改變容易造成聲子譜的改變 (由於原子距離改變，力常數改變)，進而影響電子-聲子交互作用，而造成 T_c 的改變。

進一步分析，可以發現，在圖 (12) 中清楚地顯示奈米銦之 T_c 的確在粒徑縮小的過程中具有最大值。與 c/a 比值的趨勢一致。而在奈米鉛 (其晶體結構為 fcc 正方晶系) 則無此一現象。顯而易見地，除了久保能隙外，具長方晶系的金屬超導體，因奈米化所造成的晶軸 c/a 比值改變，亦為影響 T_c 的一個重要因素。此一結果，也在隨後發表的文章中^[9-10]被證實。

在傳統超導體的研究上，由熱力學理論，可以推導出不同溫度下的臨界磁場 $H_c(T)$ 與臨界溫度的關係為：

$$\frac{H_c(T)}{H_{c0}} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (7)$$



作者

楊仲準
中原大學物理系 助理教授

此公式代表由系統外所加入的磁場能量 $m_0 H_C^2/2$ ，可以完全轉化為消去超導相變，與正常態比熱容差所需要的能量。因此，當 $H_C(T)/H_{C0} - [1 - (T/T_C)^2] > 0$ 時，代表需要較大的外加磁場，方能消去隨溫度改變，所多出的比熱容差。這意味著系統具有較強的超導耦合強度。如畫在圖 (13) 中則會形成開口向下的曲線。反之表示耦合強度較弱，在圖 (13) 中則呈現唯一開口向上的曲線。因此可以知道當曲線越顯示在圖 (13) 中的上方，代表耦合強度越強。我們已知 BCS 為一弱耦合之理論，因此可以繪於圖 (13) 的下方。而鉛的實驗值顯示，隨著粒徑的縮小，耦合強度有逐漸增大的趨勢。至於而銦則與 c/a 比值趨勢一致，呈現隨粒徑縮小超導耦合強度先變大，然後再次縮小的走勢。

六、結論

奈米金屬超導體受到久保能隙與超導能隙交互作用的影響，導致超導溫度降低，其臨界粒徑可以由久保能隙公式與超導能隙相等得到。同時材料之結晶結構也與臨界溫度有關。具長方晶系結構之奈米銦，其長短晶軸之 c/a 比值也觀測到與 T_C 的改變有關。此外奈米化的金屬超導體可能因為超導電子耦合強度增強，同時伴隨著球形奈米顆粒所感受到的磁場強度並非與外加磁場一致。因此在實驗上呈現出高於塊材數十倍的臨界磁場。

參考文獻

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 17, 975 (1962).
- [2] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2, 65 (1969).
- [3] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, Report No. LA-UR-86-748, 1990 (unpublished)
- [4] Wilson, A. J. C. Proc. Roy. Soc. 1962, 80, 286.
- [5] Wilson, A. J. C. Proc. Roy. Soc. 1963, 81, 41.
- [6] 樹恩、吳泰伯, x 光繞射原理與材料結構分析, 修訂版, 中國材料科學學會
- [7] Chen, Y. Y.; Huang, P. H.; Ou, M. N.; Wang, C. R.; Yao, Y. D.; Lee, T. K.; Ho, M. Y.; Lawrence, J. M.; Booth, C. H.; Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 157206.
- [8] B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino, and R. Dento, Phys. Rev. B 6, 1767 (1972).
- [9] F.-Y. Wu, C. C. Yang, C.-M. Wu, C.-W. Wang, and W.-H. Li, J. Appl. Phys. 101, 09G111 (2007).
- [10] W.-H. Li, C.-W. Wang, C.-Y. Li, C. K. Hsu, C. C. Yang, and C.-M. Wu, Phys. Rev. B 77, 094508 (2008).
- [11] W.-H. Li, C. C. Yang, F. C. Tsao, and K. C. Lee, Phys. Rev. B 68, 184507 (2003).
- [12] W.-H. Li, C. C. Yang, F. C. Tsao, S. Y. Wu, P. J. Huang, M. K. Chung, and Y. D. Yao, Phys. Rev. B 72, 214516 (2005).
- [13] M. Tinkam, Introduction to Superconductivity, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1996.
- [14] 張裕恆、李玉芝, 超導物理, 儒林圖書有限公司, 初版 (1992).