

Iryna Zaytseva

**Przejście nadprzewodnik-izolator w
wybranych warstwach
nadprzewodników konwencjonalnych i
wysokotemperaturowych**

Praca doktorska

Promotor:
Prof. dr hab. Marta. Z. Cieplak

Instytut Fizyki PAN
Warszawa, 2015

Przede wszystkim dziękuję mojemu promotorowi Prof. dr. hab. Marcie Cieplak za opiekę i pomoc okazaną na wszystkich etapach powstawania niniejszej pracy.

Pragnę gorąco podziękować wszystkim pracownikom Zespołu ON 2.4 i przyjaciołom za wszechstronne wsparcie i pomoc w powstaniu niniejszej pracy doktorskiej.

Dziękuję osobom, których pomoc umożliwiła mi uzyskanie analizowanych w pracy wyników doświadczalnych - Prof. dr. hab. Wojciechowi Paszkowiczowi, Prof. dr. hab. Grzegorzowi Grabeckiemu, Prof. dr. hab. Piotrowi Dłużewskiemu, Prof. dr. hab. Jerzemu Wróblowi, Prof. dr. hab. Markowi Berkowskiemu oraz dr. Witoldowi Plesiewiczowi z IF PAN w Warszawie.

Dziękuję mojemu mężowi Ruslanowi za wiarę w moje siły oraz wsparcie w dążeniu do celu.

Dziękuję wszystkim nie wymienionym z nazwiska osobom, które bezpośrednio lub pośrednio przyczyniły się do powstania tej pracy.

Superconductor-insulator transition in selected films of conventional and high temperature superconductors

One of the fundamental problems in nanoscience research is a question on the nature of the ground state in confined systems, particularly in the case of the superconducting materials. It is well established that upon the reduction of the thickness of superconducting film the film resistance increases and the superconductivity is suppressed. In addition, in a strongly-disordered thin films the external magnetic field induces superconductor-insulator transition.

In this work the superconductor-insulator transition is studied in two types of thin films, conventional superconductor, niobium (Nb) and in the thin films of high-temperature superconductor, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, with the strontium contents $x = 0.048$ and $x = 0.051$.

The Nb films are grown in a form of Si/Nb/Si trilayers using magnetron sputtering at room temperature. The thickness of Nb, d , is varied from 50 nm down to 1.1 nm with a fixed Si thickness of 10 nm. With decreasing d , the structure of the Nb layer changes from polycrystalline to amorphous at $d \lesssim 3.3$ nm, while the superconducting temperature monotonically decreases, reaching zero for $d < 1.2$ nm. The Hall coefficient, which is positive in thick films, starts decreasing for $d < 6$ nm. Eventually, it changes sign into negative in ultrathin films with $d < 1.6$ nm, indicating that two types of carriers contribute to the conduction, most likely due to the influence of boundary scattering on the relaxation rate of carriers.

The presence of perpendicular magnetic field, or reduction of the Nb film thickness, induces a transition from the superconducting phase to strongly disordered metal. In the films with $d \leq 11.3$ nm an isotherm crossing point is observed, possibly indicating a quantum critical transition. This hypothesis may be supported by the scaling relations for the resistance, which are found in the vicinity of the isotherm crossing, and the observation of negative magnetoresistance, which suggests the presence of superconducting fluctuations on both sides of the crossing point. Both the scaling exponents, and the field at which crossing point is observed, depend on the film thickness differently in case of amorphous and polycrystalline films. The different dependence is most likely caused by different disorder scale in both types of films.

In ultrathin films in the limit of low magnetic fields and very low temperatures the resistance saturates at a value which is several orders of magnitude smaller than the normal state resistance. The finite resistance is most likely caused by unpinned (liquid) vortex state, as confirmed by very low activation energy for vortex pinning, and the absence of the vortex glass phase, inferred from the measurements of voltage-current characteristics.

The study of the transport properties of strained $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ films ($x = 0.048$, $x = 0.051$), deposited by laser ablation from insulating targets, shows that strong compressive strain induces superconductivity. The superconductivity appears with the reduction of the film thickness, when the substrate-induced compressive strain is enhanced. This thickness-induced insulator-to-superconductor transition is in stark contrast to the thickness-induced destruction of superconductivity observed in niobium films; such behavior so far has not been described in the literature. The superconductivity in the strained films is accompanied by very small, but finite, residual resistance, which is present even in the absence of the magnetic field, and which increases with the enhancement of strain. The finite resistance is most likely caused by strong inhomogeneity of the strained films, which are likely to contain small nonsuperconducting areas within the sample volume.

Wstęp

Wiele metali przy obniżeniu temperatury przechodzi ze stanu normalnego do stanu nadprzewodzącego. Przy zmianie jakiegoś parametru zewnętrznego (na przykład pola magnetycznego) nadprzewodnictwo może być zniszczone, przy czym w większości przypadków układ ze stanu nadprzewodzącego przechodzi do stanu metalicznego. Ale istnieją też układy elektronowe, w których zniszczenie stanu nadprzewodzącego prowadzi nie do stanu metalicznego, a do stanu izolującego. Przejście nadprzewodnik-izolator (PNI) w cienkich, nadprzewodzących warstwach bada się już od ponad 25 lat. PNI obserwowano w silnie i słabo nieuporządkowanych warstwach [1]; mogło być ono wywołane przez zmianę grubości warstwy [2], pola magnetycznego [3] lub nieporządku [4]. Zaproponowano szereg modeli teoretycznych, które próbują opisać różne rodzaje PNI, obserwowane doświadczalnie. Modele te można podzielić na dwie główne grupy: modele przejścia bozonowego ("dirty bozon" model) [5–7] i modele przejścia typu perkolacyjnego [8–10]. Mimo niewątpliwych sukcesów, modele te jednak nie potrafią dokładnie opisać wielu obserwacji doświadczalnych - natura tego ciekawego zjawiska ciągle nie jest do końca zrozumiana.

Jednymi z częściej badanych układów są silnie nieuporządkowane warstwy TiN [11] oraz InO_x [12]. W warstwach tych obserwuje się PNI wymuszone polem magnetycznym oraz bardzo duży magnetoopór po stronie izolującej przejścia. Teoretyczny model bozonowy najlepiej opisuje PNI w tych układach. PNI badane było także dla szeregu innych cienkich warstw nadprzewodników konwencjonalnych (MoGe [13], Bi [14], Be [15], $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ [16], i inne) i wysokotemperaturowych ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [17], $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [18], $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [19], i inne). Materiały te uważa się za jednorodnie nieuporządkowane, to znaczy, że obserwacje przy pomocy metod mikroskopowych nie pokazują w tych próbkach struktury granularnej, czyli ziarnistej. W takich jednorodnie nieuporządkowanych warstwach skala nieporządku może zmieniać się od silnej do słabej; w przypadku słabego nieporządku bozonowy model PNI niezbyt dobrze opisuje doświadczenie. Inną klasę materiałów stanowią warstwy granulowane, gdzie z reguły przejście nadprzewodzące jest dwustopniowe, gdyż najpierw nadprzewodnictwo pojawia się w ziarnach, a następnie próbka staje się nadprzewodząca jako całość. Dla takich próbek pracuje teoretyczny model perkolacyjny.

Dla jednorodnych warstw badano zarówno przejście wywołane zmianą grubości jak i polem magnetycznym, przy czym tych drugich prac jest zdecydowanie więcej, bowiem w tym przypadku jedyną zmienną jest pole magnetyczne, i doświadczenie jest stosunkowo proste. Natomiast przy zmniejszeniu grubości warstwy może występować kilka zmiennych, na przykład zmieniać się może jednorodność próbki, może nastąpić zmiana skali nieporządku i rozpraszania nośników, wreszcie - w niektórych przypadkach może zmienić się też koncentracja nośników.

Niniejsza praca została podjęta w celu pogłębienia wiedzy na temat PNI wywołanym zmniejszeniem grubości warstwy w konwencjonalnym nieuporządkowanym nadprzewodniku Nb oraz w wysokotemperaturowym nadprzewodniku $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. W pracy poszukiwano odpowiedzi na pewne podstawowe pytania, mianowicie, jakie parametry zmieniają się ze zmniejszeniem grubości i jak te zmiany wpływają na przejście nadprzewodnik-izolator, jeśli takie przejście rzeczywiście występuje w cienkich warstwach tych materiałów.

Praca składa się z pięciu rozdziałów. Dwa pierwsze rozdziały mają charakter wprowadzający. W **rozdziale 1**, w oparciu o literaturę, omówione zostały podstawowe własności stanu normalnego, stanu izolującego oraz przejścia nadprzewodnik-izolator. Opisane są podstawowe wyniki badań eksperymentalnych dla różnych materiałów oraz modele teoretyczne PNI.

Opis wybranych własności niobu i $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ oraz warstw tych materiałów znajduje się w **rozdziale 2**. Prezentowane tam własności są dobrane w kontekście tematu badanego w niniejszej pracy.

Rozdział 3 poświęcony został opisowi technologii osadzania warstw. Omówione także zostały metody pomiarowe, jakie wykorzystywałam do otrzymania wyników analizowanych w dalszych rozdziałach pracy.

Wyniki badań własnych, przeprowadzonych na warstwach Nb oraz na trójwarstwach Si/Nb/Si, zostały opisane w **rozdziale 4**. Omówiono kolejno wyniki badań strukturalnych, dyfrakcji rentgenowskiej, pomiarów transportowych oraz magnetotransportowych. Przeanalizowane zostały wyniki pomiarów efektu Halla oraz charakterystyk prądowo-napięciowych. Na podstawie modelu teoretycznego fluktuacji nadprzewodzących oszacowano czas relaksacji nośników.

Rozdział 5 został poświęcony opisowi wyników dla cienkich warstw $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ o zawartości Sr $x = 0.048$ oraz $x = 0.051$. Pokazano, że istotnym czynnikiem mającym wpływ na własności nadprzewodzące cienkich warstw jest naprężenie, wprowadzone przez różnicę w stałych sieci podłoża i materiału osadzanego.

W ostatnim, **szóstym rozdziale** pracy, zebrane zostały związane najważniejsze uzyskane wyniki i przedstawione wnioski końcowe.

Spis treści

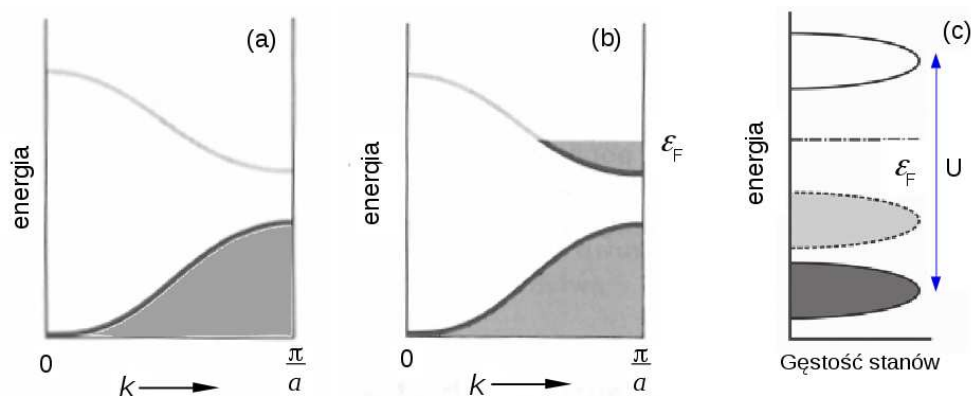
1	Przejście nadprzewodnik-izolator	1
1.1	Izolatory	1
1.2	Nadprzewodniki	3
1.3	Przejście nadprzewodnik-izolator	6
2	Wybrane własności	15
2.1	Niob	15
2.2	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	17
3	Opis próbek oraz metod pomiarowych	21
3.1	Technologia otrzymywania próbek	21
3.1.1	Warstwy Nb oraz trójwarstwy Si/Nb/Si	21
3.1.2	Warstwy $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	23
3.2	Techniki pomiarowe	25
3.2.1	SIMS	25
3.2.2	TEM	26
3.2.3	Dyfrakcja rentgenowska	26
3.2.4	Przygotowanie próbek do pomiarów transportowych	27
3.2.5	Pomiar zależności oporu warstwy od temperatury i pola magnetycznego	28
3.2.6	Pomiary efektu Halla	31
4	Warstwy niobowe	33
4.1	Warstwy utlenione	33
4.2	Trójwarstwy Si/Nb/Si	36
4.2.1	Własności strukturalne	36
4.2.2	Własności transportowe	39
4.2.3	Efekt Halla	45
4.2.4	Przejście nadprzewodnik-izolator w Si/Nb/Si	52
4.2.5	Energia aktywacji	58
4.2.6	Fluktuacje nadprzewodzące	64
4.2.7	Ujemny magnetoopór	69
5	Warstwy LSCO	73
	Wnioski	85
	Literatura	87

Rozdział 1

Przejście nadprzewodnik-izolator

1.1 Izolatory

Materiał jest izolatorem, jeśli nie przewodzi prądu elektrycznego. W izolatorze pasmowym dozwolone pasma energetyczne w granicy zerowych temperatur są albo całkowicie obsadzone, albo całkowicie puste. W takim izolatorze poziom Fermiego leży w pasmie wzbronionym, gdzie gęstość stanów jest równa zero [Rys. 1.1(a)]. Zewnętrzne pole elektryczne nie wywołuje przepływu prądu w izolatorze, ponieważ tak długo, jak długo pasmo pełne jest oddzielone od pasma pustego przerwą energetyczną, nie ma możliwości ciągłej zmiany całkowitego pędu elektronów w całkowicie zapełnionym paśmie. Przyłożenie pola elektrycznego nic tu nie zmienia [20].



Rysunek 1.1: Struktura pasmowa i stany obsadzone dla a) izolatora, b) metalu [20]. c) Izolator z przeniesieniem ładunku, białym i ciemno-szarym kolorem zaznaczone są pasma elektronowe d , jasno-szarym zaznaczone jest pasmo elektronowe p [21].

W temperaturze różnej od zera przewodnictwo wynika z ruchu elektronów, termicznie wzbudzonych do pasma przewodnictwa (lub dziur - wzbudzonych do pasma walencyjnego). Podobny mechanizm przewodnictwa istnieje także w półprzewodnikach. W izolatorach przerwa energetyczna, E_g , jest większa od przerwy w półprzewodnikach. Przerwa energetyczna w najbardziej znanych półprzewodnikach, krzemie i germanie, wynosi, odpowiednio, $E_g = 1.11$ eV i 0.66 eV w temperaturze $T = 300$ K, natomiast dla izolatorów

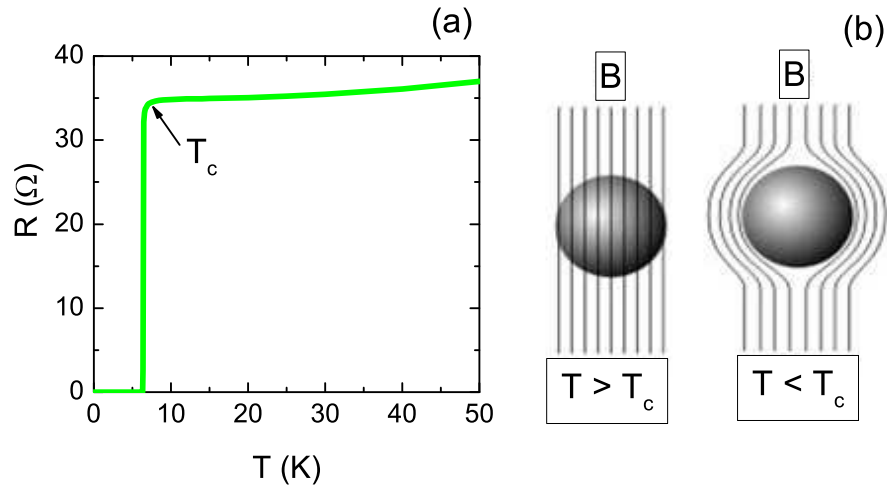
$E_g > 3$ eV. Tak więc, o ile w półprzewodnikach w wyższych temperaturach pasma mogą być obsadzone, o tyle termiczne wzbudzenie nośników w izolatorach jest trudne i takie materiały nie przewodzą prądu nawet w wysokich temperaturach. Natomiast w metalu pasmo przewodnictwa może być częściowo wypełnione, jak pokazano na Rys. 1.1(b), lub pasmo walencyjne może być częściowo puste. W związku z tym poziom Fermiego leży w paśmie, gdzie stany energetyczne są dozwolone. Zatem zewnętrzne pole elektryczne wywołuje przepływ prądu.

Materiał może być izolatorem także wtedy, gdy poziom Fermiego leży w paśmie przewodnictwa, ale stany elektronowe są zlokalizowane. Wówczas, mimo, że struktura elektronowa takiego materiału jest podobna do metalu, może on być izolujący. Podstawowa różnica pomiędzy takim izolatorem, a metalem jest taka, że w izolatorze stany energetyczne na poziomie Fermiego są zlokalizowane, a w metalu - zdelokalizowane. Znane są dwa główne czynniki, które mogą prowadzić do lokalizacji stanów elektronowych: stopień nieporządku i oddziaływanie elektron-elektron. Przejście od metalu do izolatora w układzie elektronów nieoddziałujących, wywołane nieporządkiem, nazywa się przejściem Andersona i odpowiednio taki izolator - izolatorem Andersona. Przejście spowodowane oddziaływaniem międzyelektronowym nazywa się przejściem Motta i w wyniku otrzymujemy izolator Motta.

Dla izolatora Andersona funkcje falowe na poziomie Fermiego są zlokalizowane, ale gęstość stanów na poziomie Fermiego jest różna od zera. Poziom energii, dla którego stany zaczynają być zdelokalizowane, znajduje się w pewnej odległości od poziomu Fermiego i nazywa się krawędzią ruchliwości. Elektrony lub dziury, termicznie wzbudzone powyżej krawędzi ruchliwości, uczestniczą w przewodnictwie dyfuzyjnym; elektrony lub dziury poniżej krawędzi ruchliwości uczestniczą w przewodnictwie hoppingowym. Przejście od stanu izolującego do stanu metalicznego zachodzi, gdy energia Fermiego staje się równa energii krawędzi ruchliwości [22].

W przypadku izolatora Motta podstawową rolę odgrywa oddziaływanie kulombowskie. W materiale, w którym pasmo jest częściowo wypełnione i który powinien być metalem, silne odpychanie kulombowskie pomiędzy elektronami może prowadzić do lokalizacji elektronów, wskutek czego pasmo rozszczepia się na dolne pasmo, całkowicie wypełnione, i górne, całkowicie puste, i materiał jest izolatorem. Sytuacja taka powstaje, jeśli charakterystyczna energia oddziaływania (kulombowskiego, U) pomiędzy elektronami jest większa od średniej energii kinetycznej elektronów, co zwykle ma miejsce w tlenkach metali przejściowych, z częściowo wypełnioną powłoką d . Typowym przykładem takiego materiału jest tlenek wanadu, V_2O_3 [21], w którym pasmo d pochodzące od wanadu rozszczepia się na dwa podpasma d , z przerwą energetyczną między nimi. Szczególnym przypadkiem izolatora Motta jest tzw. izolator z przeniesieniem ładunku. Takimi izolatorami często są tlenki metali przejściowych z powłoką d wypełnioną więcej niż w połowie, jak Ni, Cu lub Co. W tym przypadku dolne podpasmo d zepchnięte jest tak nisko, iż znajduje się ono nieznacznie poniżej podpasma pochodzącego od orbitali p tlenu, a więc przerwa energetyczna w takim izolatorze pojawia się pomiędzy wypełnionym pasmem typu p i pustym górnym podpasmem d [Rys. 1.1(c)] [23]. Takim właśnie izolatorem jest tlenek miedziowo-lantanowy La_2CuO_4 , który (jak to będzie dalej omawiane) po domieszkowaniu staje się nadprzewodnikiem wysokotemperaturowym.

1.2 Nadprzewodniki



Rysunek 1.2: Własności nadprzewodnika; a) zerowy opór; b) efekt Meissnera.

Materiał, w którym występuje nadprzewodnictwo ma dwie wyróżniające go własności:

1) Opór elektryczny $R = 0$ dla $T < T_c$, gdzie T_c jest temperaturą krytyczną, poniżej której opór maleje do zera, Rys. 1.2(a).

2) Indukcja magnetyczna $B = 0$ wewnątrz nadprzewodnika. Przy schładzaniu w polu magnetycznym w temperaturze $T < T_c$ strumień magnetyczny jest wypychany z wnętrza nadprzewodnika, występuje efekt Meissnera, Rys. 1.2(b).

Zjawisko nadprzewodnictwa występuje w szerokiej klasie materiałów: w wielu pierwiastkach (np. Nb, Al, In, Pb), stopach (np. Nb-Ti), związkach międzymetalicznych (np. NbN, Nb₃Sn) i nadprzewodnikach organicznych (np. [TMTSF]₂PF₆).

Występowanie zerowego oporu w niskiej temperaturze oznacza obecność koherencji makroskopowej funkcji falowej elektronów. Według teorii BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) [24], przejście do stanu nadprzewodzącego spowodowane jest przebudową widma elektronowego i, związanym z tym otwarciem na poziomie Fermiego przerwy energetycznej o szerokości 2Δ . Przerwa energetyczna w nadprzewodnikach ma całkowicie inny charakter niż przerwa energetyczna w izolatorach. W izolatorach przerwa jest wynikiem oddziaływania elektronów z siecią krystaliczną. To oddziaływanie wiąże elektrony z siecią. W nadprzewodniku istotnym oddziaływaniem jest oddziaływanie elektron-elektron, które porządkuje elektrony gazu Fermiego w przestrzeni wektora falowego $\vec{k}$. Stan nadprzewodzący charakteryzuje się urojonym parametrem porządku:

$$\Phi(\vec{r}) = \Delta \exp(i\varphi(\vec{r})), \quad (1.1)$$

w którym jako moduł występuje przerwa Δ w widmie elektronowym. Przebudowę widma można przedstawić jako rezultat wiązania elektronów z poziomu Fermiego, z pędami $-\vec{p}$ i $\vec{p}$ oraz spinami o przeciwnych kierunkach, w pary Coopera (energia wiązania pary wynosi 2Δ). Wiązanie elektronów jest skutkiem przyciągania pomiędzy elektronami, znajdującymi się w sieci krystalicznej, konkuruje ono z odpychaniem kulombowskim.

"Spoiwem" wiążącym elektrony w pary są fale sprężyste sieci atomów, zwane fononami. Para Coopera jest dość niezwykłym tworem: nie dość, że składa się z dwóch elektronów, poruszających się w przeciwnych kierunkach z prędkością v_F (v_F - prędkość elektronów na poziomie Fermiego), ale w dodatku rozmiar pary w konwencjonalnym nadprzewodniku jest większy od średniej odległości pomiędzy parami. Gdy w temperaturze T_c pojawiają się pary Coopera, wszystkie pary znajdują się w tym samym stanie kwantowym i występuje dalekozasięgowa, makroskopowa korelacja pomiędzy parami. W istocie, suma par Coopera przedstawia stan zbiorowy wszystkich elektronów [25].

Fonony są odpowiedzialne za powstanie par Coopera w nadprzewodnikach konwencjonalnych, w tym w dwuborku magnezu, MgB_2 [26]. Istnieje jednak także i nadprzewodnictwo nefononowe. W związkach ciężkofermionowych, takich jak UBe_{13} [27], zaproponowano koncepcję mechanizmu nadprzewodnictwa opartego na fluktuacjach spinowych [28]; także w związku $CeCu_2Si_2$ zasugerowano udział magnonów [29]. Nie jest dotychczas wyjaśnione, jaki mechanizm jest odpowiedzialny za nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe, choć wiadomo, że pary tworzone są przez nośniki z sąsiednich węzłów w quasi-dwuwymiarowych płaszczyznach (płaszczyznach CuO_2) utworzonych z atomów miedzi i tlenu. Fluktuacje magnetyczne mogą być odpowiedzialne za nadprzewodnictwo w żelazowych nadprzewodnikach, takich jak pniktydki oraz chalkogenki żelaza [30, 31], ostatnio intensywnie badanych.

Istnieją dwa rodzaje nadprzewodników. Nadprzewodniki, które całkowicie wypychają ze swego wnętrza strumień magnetyczny, aż do momentu, w którym przejdą w stan normalny, są nadprzewodnikami I rodzaju. Dla wszystkich wartości pól magnetycznych mniejszych od pola krytycznego H_c , strumień pola nie wnika do próbki. W przypadku nadprzewodników II rodzaju mamy do czynienia z dwoma polami krytycznymi: dolnym H_{c1} i górnym H_{c2} . Strumień jest wypychany całkowicie jedynie poniżej dolnego pola krytycznego H_{c1} i wówczas nadprzewodnik II rodzaju zachowuje się jak nadprzewodnik I rodzaju poniżej H_c . Powyżej H_{c1} strumień zaczyna częściowo wnikać do próbki: pojawia się tzw. *stan mieszany*, będący współistnieniem obszarów nadprzewodzących i normalnych. Stan mieszany zanika, gdy pole magnetyczne przekroczy wartość drugiego pola krytycznego H_{c2} i próbka przechodzi w stan normalny [24]. Do nadprzewodnika, będącego w stanie mieszanym pole wnika w postaci nici strumienia magnetycznego, otoczonych wirem prądu nadprzewodzącego. Wewnątrz każdej takiej nici natężenie pola magnetycznego jest duże i materiał znajduje się tam w stanie normalnym. W obszarach położonych poza nicią próbka znajduje się w stanie nadprzewodzącym.

Są dwie ważne wielkości charakterystyczne dla nadprzewodników: głębokość wnikania pola magnetycznego, λ , oraz długość koherencji, ξ . Parametr λ określa głębokość wnikania indukcji pola magnetycznego do nadprzewodnika (mówi, w jakiej odległości od powierzchni nadprzewodnika indukcja magnetyczna maleje e-krotnie). Długość koherencji ξ równa jest odległości od powierzchni nadprzewodnika, w której parametr uporządkowania osiąga ok. połowę (≈ 0.61) swej maksymalnej, objętościowej wartości. Długość koherencji jest też interpretowana jako średni rozmiar pary Coopera (średnia odległość pomiędzy tworzącymi parę elektronami). Także znajdujący się w stanie normalnym rdzeń wiru ma promień rzędu ξ . Można więc – jakościowo – uznać, że wir będzie stabilny wtedy, gdy elektrony znajdujące się po obu stronach wiru będą znajdować się zbyt daleko, by utworzyć parę Coopera. [25]. Dla określenia rodzaju nadprzewodnika często stosuje się charakterystyczny parametr Ginzburga-Landaua, $\kappa = \lambda/\xi$. Jeśli $\kappa > 1$, mamy do czynienia

nia z nadprzewodnikiem drugiego rodzaju, jeśli $\kappa < 1$, to mamy nadprzewodnik pierwszego rodzaju. Parametr κ jest związany z wartością energii powierzchniowej warstwy oddzielającej obszar nadprzewodzący od normalnego. Dla nadprzewodników I rodzaju energia powierzchniowa jest dodatnia, a ze wzrostem κ staje się ona ujemna, co jest charakterystyczne dla nadprzewodników II rodzaju, i powoduje powstanie stanu mieszanego.

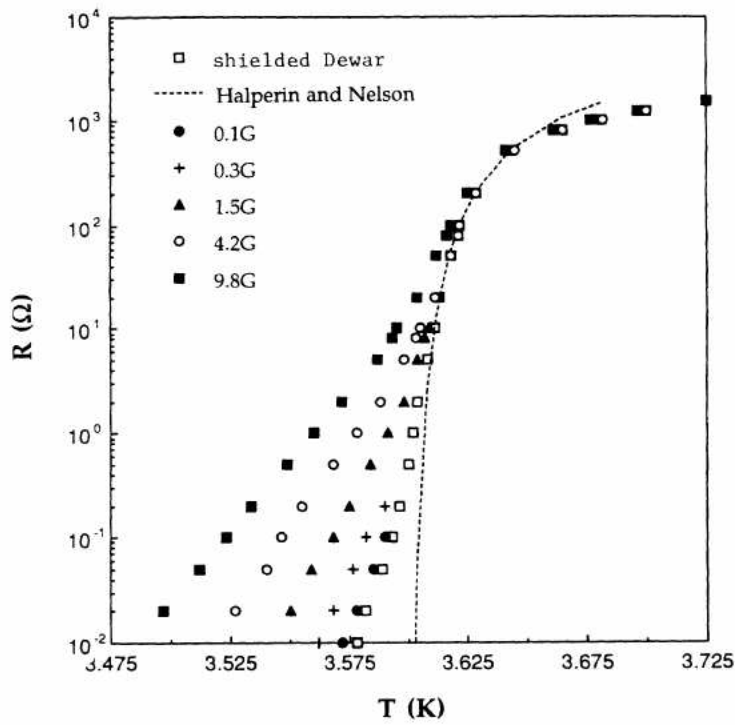
Większość pierwiastków metalicznych wykazuje nadprzewodnictwo i dla nich temperatura przejścia w stan nadprzewodzący jest zwykle rzędu kilku kelwinów. Z wyjątkiem niobu, wanadu i technetu wszystkie pierwiastki nadprzewodzące to nadprzewodniki I rodzaju. Do nadprzewodników II rodzaju należą na ogół stopy i związki, które w stanie normalnym cechuje mała wartość drogi swobodnej elektronów. Wielkości charakterystyczne dla nadprzewodników I i II rodzaju bardzo się różnią. Na przykład dla glinu (Al, nadprzewodnika I rodzaju): $T_c = 1.1$ K, $\lambda = 50$ nm, $\xi = 1600$ nm, natomiast dla Rb_3C_{60} (nadprzewodnika II rodzaju): $T_c = 29.3$ K, $\lambda = 160$ nm, $\xi \sim 2$ nm [24].

Stan mieszany w nadprzewodniku II rodzaju wykazuje wiele ciekawych własności. W polu magnetycznym przy przepływie prądu elektrycznego na wiry działa siła Lorentza, która może powodować ich ruch, co prowadzi do skończonego oporu. Jednakże, w każdym materiale obecne są defekty, luki, domieszki i inne niedoskonałości sieci krystalograficznej, które działają jako ośrodki kotwiczenia wirów. Dzieje się tak dlatego, że w pobliżu niedoskonałości sieci temperatura krytyczna w nadprzewodniku ulega lokalnemu obniżeniu, a więc jest korzystne energetycznie, aby rdzeń normalny wiru utworzył się w tym miejscu. Innymi słowy, w pobliżu defektu tworzy się lokalne minimum potencjału kotwiczące wir. Taki stan zakotwiczonych wirów może istnieć tak długo, jak długo siła Lorentza jest mniejsza od siły kotwiczenia wiru na defektach. Zauważmy ponadto, że dla $T > 0$ istnieje prawdopodobieństwo tego, że wir może przeskakiwać z jednego centrum kotwiczenia na inne. Zatem, zarówno odpowiednio duże pole magnetyczne, jak też duży prąd, albo wysoka temperatura, mogą powodować pełzanie lub płynięcie wirów, w wyniku czego pojawiać się będzie skończony opór.

Charakterystyczną cechą cienkich dwuwymiarowych warstw nadprzewodzących jest możliwość istnienia wzbudzeń wirowych w nieobecności pola magnetycznego i w temperaturze poniżej temperatury przejścia dla objętościowego materiału, T_{c0} . Wzbudzenia te mają postać par wir-antywir, i w niskich temperaturach istnieją w układzie w postaci par związanych. Powyżej pewnej temperatury następuje termiczna dysocjacja par i pojawiają się swobodne wiry. Przejście takie, opisane modelem 2D XY, nosi nazwę przejścia Berezynskiego-Kosterlitz-Thoulessa (BKT) [32, 33]). Tak więc, powyżej temperatury przejścia BTK w nadprzewodnikach dwuwymiarowych wiry współistnieją z parami Coopera.

W próbkach objętościowych oraz w grubych uporządkowanych warstwach przy przyłożeniu pola magnetycznego temperatura przejścia T_c obniża się z niewielkim poszerzeniem krzywej przejścia. Zależności $R(T)$ przy zwiększaniu pola przesuwają się równolegle do krzywej przejścia w zerowym polu. Natomiast w ultracienkich warstwach pole magnetyczne powoduje duże poszerzenie przejścia, przy czym poszerzenie jest tym większe, im mniejsza jest wartość oporu. Na Rys. 1.3 pokazany jest przykład takiego poszerzenia, zaobserwowanego w cienkiej warstwie Nb [34]. Poszerzenie wymuszone polem magnetycznym pojawia się na skutek działania siły Lorentza na swobodne wiry [34, 35].

W niniejszej pracy będą rozpatrywane warstwy dwóch nadprzewodników II rodzaju: warstwy pierwiastka niob Nb, z temperaturą przejścia materiału objętościowego, $T_c =$



Rysunek 1.3: Zależność $R(T)$ przy przejściu do stanu nadprzewodzącego w niskich polach w cienkiej warstwie niobu [34].

9.2 K, $\xi = 38$ nm, $\lambda = 40$ nm, oraz warstwy nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ z maksymalną temperaturą przejścia materiału objętościowego $T_c = 38$ K przy $x = 0.15$, $\xi \sim 1.5$ nm, $\lambda = 250$ nm [24].

1.3 Przejście nadprzewodnik-izolator

Przejście fazowe w $T = 0$ pomiędzy dwoma stanami podstawowymi jest przejściem kwantowym. Oznacza to, że przejście związane jest nie z cieplnymi, a z kwantowymi fluktuacjami. Przejście nadprzewodnik-izolator (PNI) w cienkich warstwach przedstawia sobą prosty przykład ciągłego kwantowego przejścia fazowego. Może ono być inicjowane zmianą kontrolnego parametru; przy czym takim parametrem może być: koncentracja nośników, nieporządek, grubość próbki, pole elektryczne lub pole magnetyczne. Kwantowe przejście fazowe bada się poprzez pomiary w niezerowej temperaturze własności fizycznych, które się zmieniają pod wpływem fluktuacji kwantowych.

Oprócz wyżej wymienionych parametrów kontrolnych, istnieje jeszcze szereg innych czynników, które mogą wpływać na charakter PNI. Do czynników takich można zaliczyć obecność domieszek magnetycznych, typ badanej próbki (amorficzna, granulowana lub polikrystaliczna, układy złącz Josephsona lub warstwy perforowane), a także rodzaj podłoża.

Najczęściej zmienianymi parametrami kontrolnymi w badaniach PNI są: grubość warstwy (d) oraz pole magnetyczne prostopadłe do powierzchni warstwy (B). PNI w cienkich

warstwach wywołane wzrostem pola magnetycznego (B -PNI) opisane było przez Hebarda [3], zaś to wywołane zmianą grubości warstwy (d -PNI) przez Havilanda [2]; w następnych latach problemowi temu poświęcono wiele teoretycznych i eksperymentalnych prac [6, 10, 12, 14, 15, 36–42].

Rys. 1.4, na którym pokazana jest zależność oporu od temperatury, przedstawia w części (a) przykład przejścia wywołanego zmianą grubości warstw Bi [2]. Obserwujemy, że zmniejszanie grubości powoduje stopniowe obniżanie T_c , a następnie zanik nadprzewodnictwa. Dla bardzo cienkich warstw opór gwałtownie rośnie z obniżaniem temperatury, co wskazuje na przejście do stanu izolującego. Przejście d -PNI zachodzi dla grubości warstwy d_c , zaznaczonej na rysunku czerwoną strzałką. W części (b) pokazano wpływ zwiększania pola magnetycznego, prostopadłego do powierzchni próbki, w warstwach Be [15]. W tym przypadku również obserwujemy zmianę zależności oporu od temperatury, od tej charakterystycznej dla nadprzewodnika w słabych polach, do takiej, która jest typowa dla układu izolującego, z eksponencjalnym wzrostem oporu wraz z obniżaniem T , w obecności wysokich pól. Przejście B -PNI zachodzi dla $B_c = 2.25$ T.

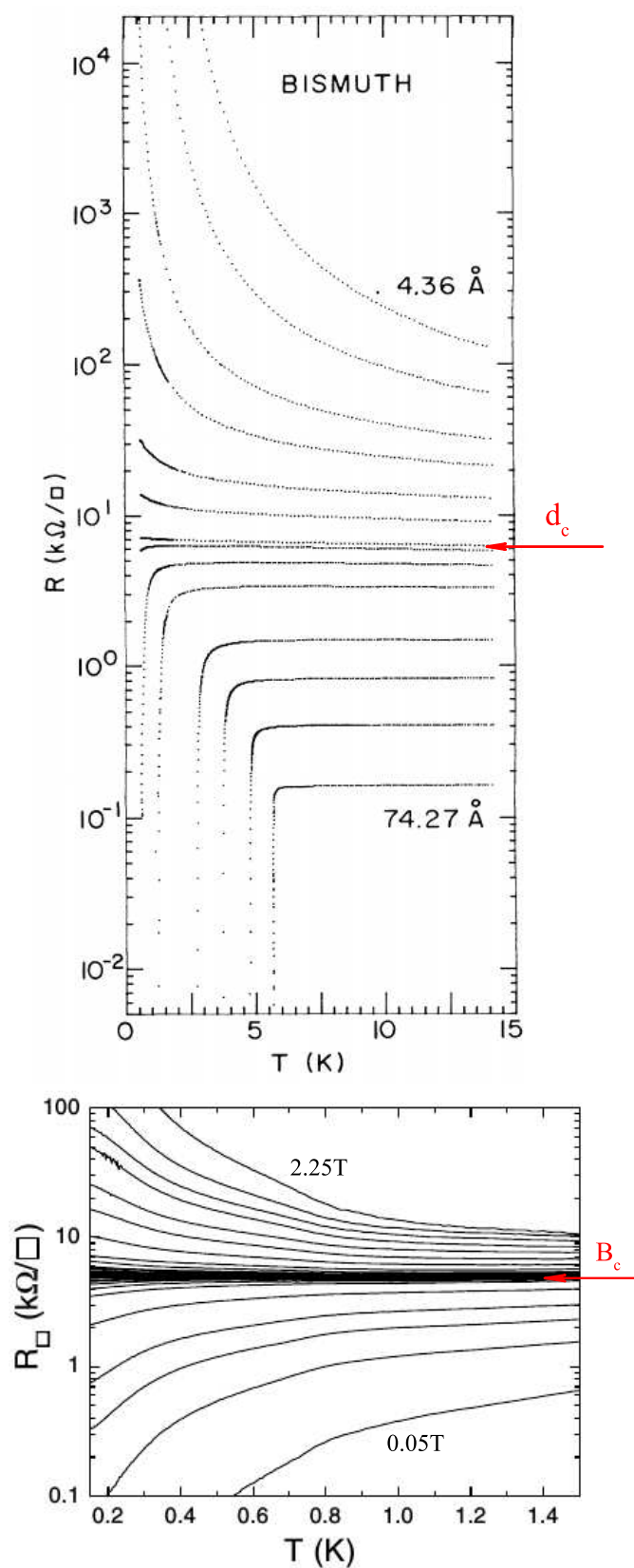
Dotychczasowe badania doświadczalne i teoretyczne sugerują, że jest kilka własności, które są zazwyczaj (ale nie zawsze) obserwowane w materiałach, w których zachodzi przejście PNI. Należą do nich:

1) Obecność krzywej $R(T)$, dla której opór w granicy niskich temperatur przyjmuje stałą, niezależną od temperatury, wartość R_c . Opór R_c oddziela krzywe $R(T)$ typowe dla nadprzewodnika, od tych typowych dla izolatora, i pojawia się przy określonym polu magnetycznym, B_c , lub określonej grubości, d_c . Obecność R_c sygnalizuje istnienie punktu przejścia ze stanu nadprzewodzącego do stanu izolującego, jak to pokazano na Rys. 1.4 czerwonymi strzałkami. Zauważmy też, że istnienie stałego R_c w granicy niskich T jest równoznaczne z przecinaniem się izoterm $R(B)$ w punkcie (R_c, B_c) .

2) Możliwość skalowania oporu ze zmianą pola magnetycznego i temperatury, według wzoru: $R_{sq} = R_c f(|B - B_c|/T^{1/\nu_z})$, gdzie (R_c, B_c) jest punktem przejścia PNI (lub (R_c, d_c) jeśli przejście jest spowodowane zmianą grubości). We wzorze tym z jest dynamicznym wykładnikiem krytycznym, zaś ν jest wykładnikiem krytycznym długości korelacji;

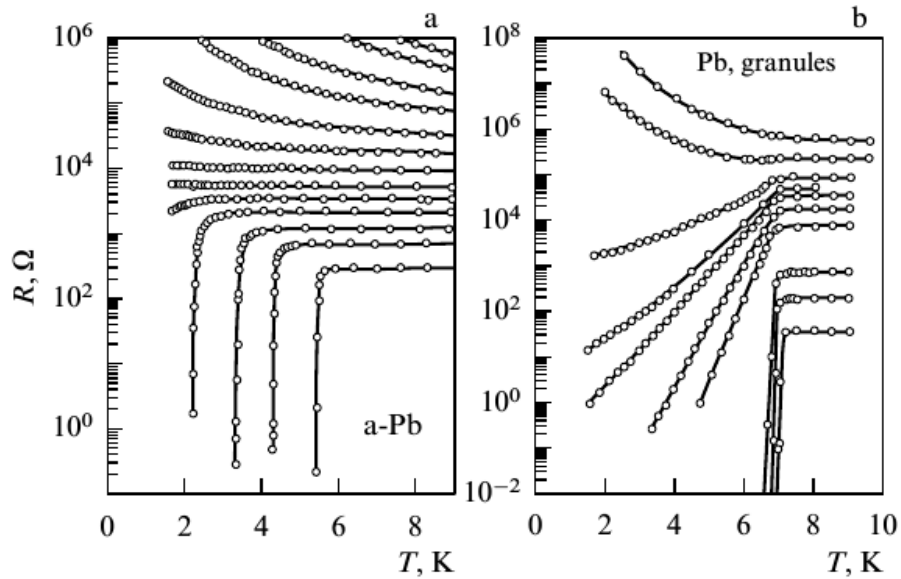
3) Obecność gwałtownego wzrostu oporu w niskich temperaturach przy B -PNI, dla $B > B_c$, (czyli duży dodatni magnetoopór), Rys.1.6(b). Warto tu jeszcze raz podkreślić, że nie wszystkie z tych trzech własności są zawsze obserwowane; i tak np. duży magnetoopór nie występuje w takich amorficznych materiałach jak MoGe, Nb_{0.15}Si_{0.85}, Ta, Mo_xSi_{1-x} [16, 43–45] oraz w nadprzewodniku wysokotemperaturowym Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ [19].

W ogólności, własności PNI zależą bardzo silnie od typu nieporządku w materiale. Już we wczesnym okresie badań nad PNI zauważono, że można podzielić materiały na granulowane (ziarniste), oraz jednorodnie nieuporządkowane [46, 47]. Różnice między tymi materiałami ilustruje Rys. 1.5 z pracy [48]. W jednorodnie nieuporządkowanym materiale zmniejszanie grubości próbki prowadzi do obniżania temperatury krytycznej w całej próbce; poniżej tej temperatury krytycznej opór gwałtownie maleje [Rys. 1.5(a)]. Natomiast, w przypadku granulowanego materiału temperatura, przy której rozpoczyna się przejście nadprzewodzące, prawie się nie zmienia ze zmniejszaniem grubości próbki, zaś przejście nadprzewodzące poszerza się [Rys. 1.5(b)]. Takie zachowanie wynika stąd, że w materiale granulowanym najpierw zachodzi przejście nadprzewodzące w od-



Rysunek 1.4: Przykłady przejścia nadprzewodnik-izolator: a) *d*-PNI dla Bi [2]; b) *B*-PNI dla Be [15].

dzielnych ziarnach materiału, a następnie, w niższej temperaturze, na skutek tunelowania międzyziarnowego, obserwuje się przejście nadprzewodzące w całej próbce.

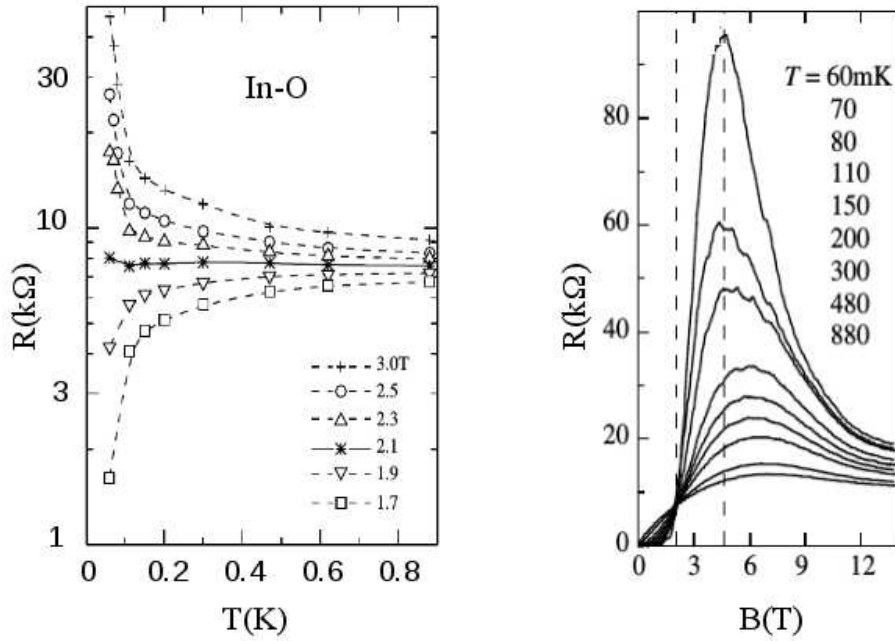


Rysunek 1.5: Zmiana zależności oporu od temperatury ze zmniejszeniem grubości warstwy Pb (z dołu do góry) [48]. (a) Przejście nadprzewodnik-izolator w prawie jednorodnie nieuporządkowanych warstwach. (b) Przejście nadprzewodnik-izolator w granulowanych warstwach.

Najczęściej badanymi materiałami są układy jednorodnie nieuporządkowane. Okazuje się, że nawet wśród tych materiałów można wyodrębnić dwie klasy. Do pierwszej z nich należą materiały silnie nieuporządkowane, z małą koncentracją nośników; do drugiej klasy można zaszeregować materiały słabo nieuporządkowane z dużą koncentracją nośników. Przykłady obserwacji doświadczalnych dla tych dwóch klas materiałów pokazano na Rys. 1.6 (silnie nieuporządkowane) oraz Rys. 1.7 (słabo nieuporządkowane).

Na Rys. 1.6(a) przedstawiona jest zależność oporu od temperatury dla wysokooporowej amorficznej warstwy InO_x dla różnych pól magnetycznych [49]. Widać, że pole $B_c = 2.1 \text{ T}$ jest polem krytycznym, przy którym zachodzi PNI, i dla wyższych pól opór rośnie eksponencjalnie z obniżaniem temperatury. W części (b) pokazane są izotermy $R(B)$ dla InO_x . Punkt, w którym przecinają się izotermy jest punktem krytycznym, B_c . Bardzo dobrze widoczne jest występowanie dużego pików w niskich temperaturach, co jest charakterystyczne dla silnie nieuporządkowanego układu.

Inaczej wyglądają zależności $R(T)$ oraz izotermy $R(B)$ dla słabo nieuporządkowanego układu, jakim jest warstwa amorficzna $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ [39] (Rys. 1.7). Wykresy zależności $R(T)$, przedstawione w części (a), pokazują, że w niskich temperaturach i dla wysokich pól brak jest eksponencjalnego wzrostu oporu. Opór pozostaje stosunkowo nieduży, bardziej charakterystyczny dla nieuporządkowanego metalu niż dla izolatora. Również w przypadku izoterm $R(B)$ przedstawionych w części (b) nie ma dużego wzrostu oporu w niskich temperaturach. Niewielkie podbicie oporu, rzędu 10%, pojawia się przy $B > B_c$, ale w niektórych słabo nieuporządkowanych materiałach nie obserwuje się nawet takiego

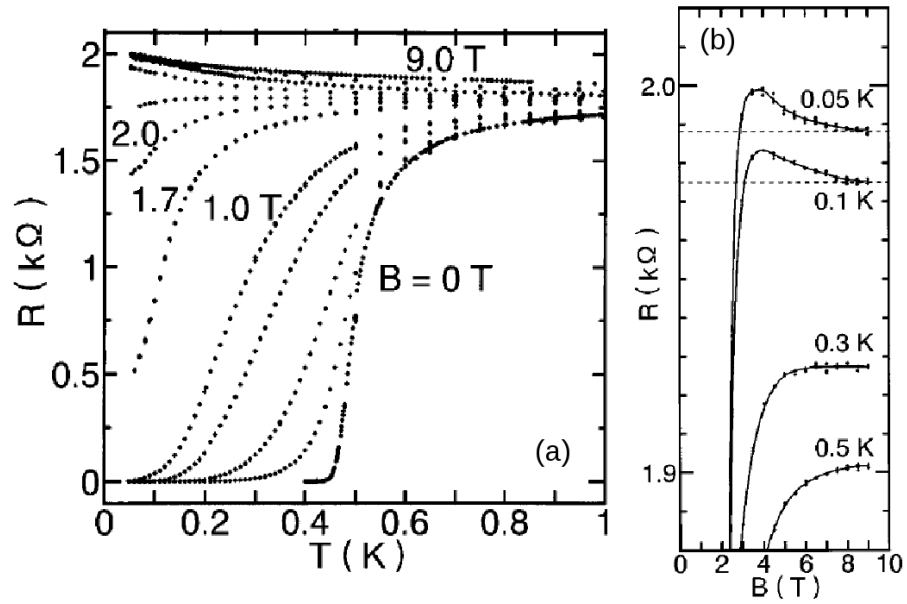


Rysunek 1.6: Przykład PNI w silnie nieuporządkowanym układzie - w wysokooporowej amorficznej warstwie InO_x . Zależność oporu próbki od temperatury dla różnych pól (a) oraz zależność oporu od pola magnetycznego dla różnych temperatur (b) [49].

małego wzrostu [44, 50].

Istnieje szereg teorii próbujących opisać PNI, ale żadna z nich nie jest jeszcze powszechnie akceptowana. Dwa główne modele PNI: fermionowy i bozonowy, zakładają zasadniczo odmienną naturę przejścia. W modelu fermionowym zaproponowanym przez Finkel'steina [36] zakłada się, że w nieuporządkowanym materiale w $T = 0$ pary Coopera są rozrywane na skutek wzmocnienia odpychania kulombowskiego w obecności nieporządku. Powstające w wyniku fermiony ulegają lokalizacji Andersona. Używając języka teorii BCS, w punkcie przejścia fazowego przerwa Δ , czyli moduł parametru porządku, znika, a zatem i faza parametru porządku faktycznie traci sens. Potwierdzeniem takiego obrazu mogą być badania jednorodnych warstw α -MoGe [51]. Jednak, stan nadprzewodzący może być zniszczony także na skutek fluktuacji fazy parametru porządku, przy niezerowym module. Taki scenariusz odpowiada modelowi bozonowemu, zaproponowanemu przez Fishera [5, 6]. Niezerowy moduł w punkcie przejścia oznacza obecność resztkowej koncentracji związanych par elektronów (bozonów), a więc koncentracja bozonów nie znika. Doświadczalnym potwierdzeniem tego modelu jest obserwacja kształtu jednocząstkowej gęstości stanów przy pomocy pomiarów STM (scanning tunneling microscopy) w InO [52]. Zaobserwowano, że po stronie izolującej PNI przerwa Δ jest różna od zera, natomiast znikają maksima sygnalizujące koherencję fazy parametru porządku. Teoria bozonowa została sformułowana przede wszystkim dla jednorodnie nieuporządkowanych nadprzewodników, ale scenariusz bozonowy wydaje się być również słuszny dla przypadku nadprzewodników granulowanych [53].

W pracy Fishera zaproponowana została koncepcja dualizmu wir-ładunek dla przejścia B -SIT. W nadprzewodniku pary Coopera są skondensowane w superciecz, której



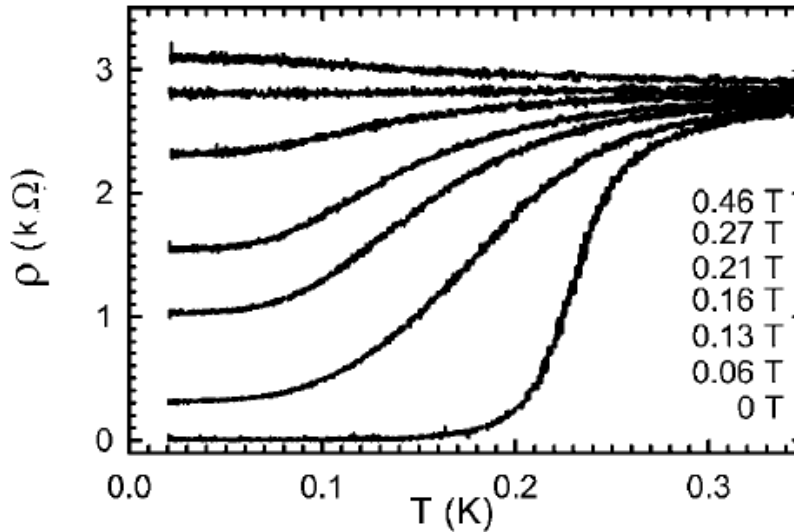
Rysunek 1.7: Przykład PNI w słabo nieuporządkowanym układzie - w amorficznej warstwie $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$. (a) Zależność oporu próbki od temperatury dla różnych pól oraz (b) zależność oporu od pola magnetycznego dla różnych temperatur [39]

charakterystyczną cechą jest zerowy opór elektryczny. Jak już było wspomniane, w stanie takim mogą jednak pojawiać się wzbudzenia bozonowe w postaci wirów, których obecność wprowadza dysypację przy przepływie prądu elektrycznego, w konsekwencji prowadząc do skończonego oporu. Zgodnie z koncepcją dualizmu w stanie izolującym wiry są skondensowane w stan kolektywny z zerowym przewodnictwem. W stanie tym pary Coopera stanowią wzbudzenia bozonowe, które dają wkład do skończonego przewodnictwa. Koncepcja dualizmu wir-ładunek jest celem badań zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych [54, 55]. W pracy [54] zapostulowano, że dualizm wir-ładunek związany jest z istnieniem tzw. superizolatora w pobliżu B-PNI. Zgodnie z tym pomysłem w superizolatorze tworzą się dipole par i anty-par Coopera; są one wzbudzone w wyższych temperaturach, prowadząc do skończonego przewodnictwa, i są zlokalizowane w $T = 0$, tworząc stan "superizolujący". Istnienie superizolatora zostało jednak zakwestionowane w wyniku badań eksperymentalnych [55], w których zaobserwowano odchylenie od symetrii dualizmu wir-ładunek przy niskich T , które wydaje się być zwiastunem "zwykłego" stanu izolującego.

W modelu bozonowym punkt B_c jest punktem krytycznym, w którym zachodzi przejście kwantowe od stanu nadprzewodzącego do stanu izolatora bozonowego. Istnienie różnych grup materiałów, słabo i silnie nieuporządkowanych, prowadzi do pytania, czy interpretacja punktu B_c dla tych dwóch różnych grup może być taka sama. Badania PNI przy pomocy prądu zmiennego o różnej częstotliwości w silnie i w słabo nieuporządkowanych układach pokazały, że fizyka B_c dla tych dwóch układów może być różna [43, 56, 57]. W doświadczeniach tych badano tzw. sztywność nadcieczy (superfluid stiffness), która jest związana z urojoną częścią przewodnictwa zmiennoprądowego, rejestrowanego w pomiarach. Skończona wartość sztywności nadcieczy świadczy o istnieniu w układzie ko-

relacji nadprzewodzących. Doświadczenia wykazały skończoną wartość sztywności nadcieczy po stronie izolującej przejścia, czyli dla $B > B_c$, w przypadku układów silnie nieuporządkowanych. Potwierdza to koncepcję izolatora bozonowego ze zlokalizowanymi parami Coopera dla takich układów [56]. Natomiast badania słabo nieuporządkowanego układu pokazały, że sztywność nadcieczy zanika dla pól magnetycznych $B < B_c$ [57], co sugeruje, że B_c nie może być w tym przypadku uważane za punkt krytyczny.

Jedną ze wspomnianych wyżej charakterystycznych własności PNI jest możliwość skalowania oporu. W większości badań eksperymentalnych obserwuje się, przynajmniej w pewnym zakresie pól i temperatur, zgodność danych doświadczalnych z przewidywaniami modelu bozonowego dotyczącymi skalowania [5, 6]. Jednakże szczegółowe doświadczalne badania tego skalowania pokazują szereg odstępstw od bozonowego opisu. Po pierwsze, na ogół nie obserwuje się uniwersalnego oporu krytycznego R_c , który w modelu bozonowym powinien przyjmować wartość $R_Q = h/4e^2 \approx 6.5 k\Omega$. Po drugie, problemem są rozbieżne wartości wykładników krytycznych dla badanych materiałów. W modelu bozonowym oczekuje się, że wykładniki przyjmują wartości: $z = 1$, $\nu \geq 1$. Natomiast, wyniki doświadczalne pokazują, że iloczyn νz wyznaczony dla różnych materiałów jest różny. Dla InO_x wynosi on $1.15 \div 1.31$ [3, 58], a dla $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ wartość iloczynu jest mniejsza od jedności $\nu z = 0.67$ [16]. Interesujący wynik otrzymano dla cienkich warstw Be [15], gdzie zaobserwowano zmianę iloczynu νz zależnie od przyłożonego prądu, od wartości 1.35 dla bardzo małych prądów, do 0.67 dla dużych prądów.



Rysunek 1.8: Przykład obecności fazy metalicznej w warstwach Ta [44].

Jeszcze inny opis przejścia B -PNI zaproponowany został w teoretycznych pracach [59, 60], gdzie przeanalizowano wpływ fluktuacji nadprzewodzących na przewodność cienkich warstw tuż powyżej drugiego pola krytycznego w granicy bardzo niskich temperatur. W obliczeniach uwzględniono szereg poprawek kwantowych do przewodności, wynikających z obecności fluktuacji nadprzewodzących, i pokazano, że najistotniejszy, ujemny wkład do przewodności wnoszą poprawki wynikające z obniżenia gęstości stanów na poziomie Fermiego na skutek fluktuacyjnego parowania elektronów. Fluktuacje

nadprzewodzące mogą powodować lokalizacje elektronów i, w szczególności, przy dużej wielkości poprawek prowadzić do przewodności hoppingowej.

Warto wreszcie wspomnieć, że w niektórych materiałach obserwuje się obecność fazy metalicznej między stanem nadprzewodzącym, a izolującym, przy przejściu wymuszonym prostopadłym polem magnetycznym [12, 61–64]. W polu $0 < B < B_c$ opór warstw staje się większy od zera, ale mniejszy od oporu w stanie normalnym i nasycy w granicy $T = 0$. Na Rys. 1.8 pokazany jest przykład takiego stanu metalicznego w warstwach tantalu. Dobrze widać, że opór nasycy się w niewysokim polu magnetycznym.

Natura tych stanów metalicznych nie jest jeszcze dobrze zrozumiana, są one ciągle przedmiotem dyskusji i spekulacji. Istnieją sugestie, że faza metaliczna jest to ciecz wirów [63], innymi słowy stan, w którym wiry są niezakotwiczone. Podjęto kilka prób modelowego opisu fazy metalicznej. Tewari [65] proponuje, że stan ten jest przejściem od nadprzewodnika, w którym koherencja fazy parametru porządku zachowuje się w całej objętości próbki, do nieuporządkowanego nadprzewodnika z krótkim zasięgiem koherencji fazy. Kapitulnik w swoich pracach sugeruje, że sprzężenie pojemnościowe z kąpielą cieplną, którą tworzą pozostałe fermiony, powoduje powstanie fazy metalicznej [66, 67]. Galitski i współautorzy w pracy [7] rozwijają tę ideę i proponują w ramach modelu bozonowego istnienie elektrycznie neutralnych kwazicząstek oraz fermionowych ruchomych wirów. Takie fermionowe wiry mogłyby kwantowo dyfundować prowadząc do nowej przewodzącej fazy, różnej od cieczy Fermiego, pomiędzy stanem nadprzewodzącym w niskich polach, a stanem normalnym w wysokich polach magnetycznych.

Rozdział 2

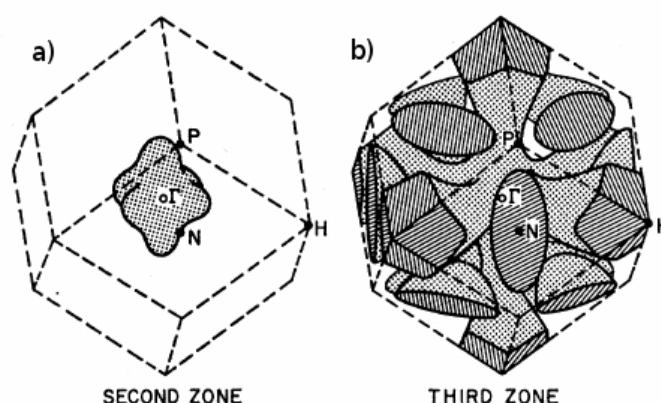
Wybrane własności

2.1 Niob

Niob, Nb, należy do grupy metali przejściowych układu okresowego. Ma strukturę przestrzenie centrowaną (bcc) oraz stałą sieci $a = 3.3 \text{ \AA}$. Jest nadprzewodnikiem i ma temperaturę przejścia do stanu nadprzewodzącego równa 9.2 K. Objętościowy niob, a zwłaszcza cienkie warstwy niobowe, są często stosowane w nowoczesnej elektronice.

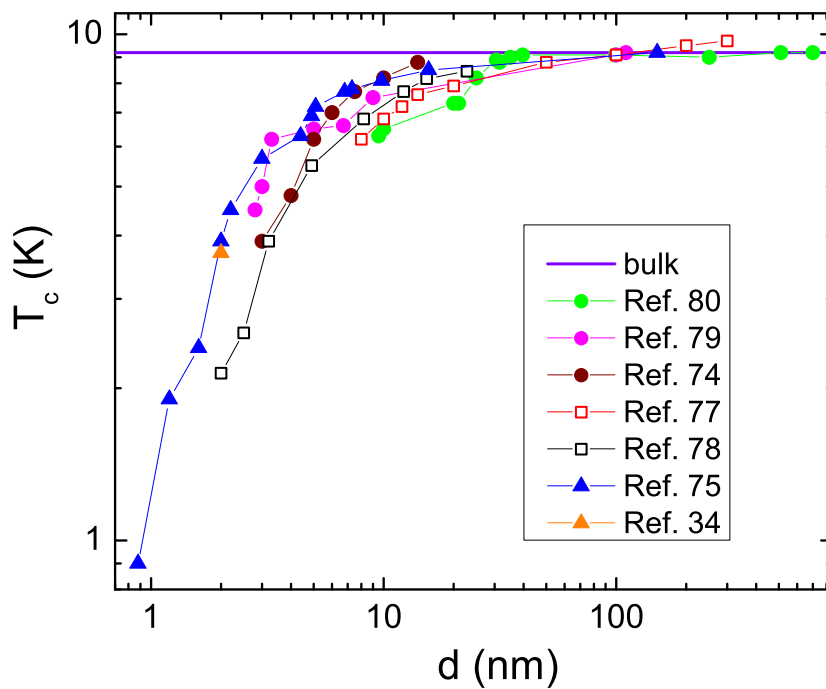
Eksperymentalne i teoretyczne badania [68–70] pokazały, że powierzchnia Fermiego niobu w trzech różnych strefach Brillouina przyjmuje różny kształt. Powierzchnia w drugiej strefie Brillouina przyjmuje formę wykrzywionego oktaedru, z zamkniętymi orbitami dodatnich nośników, czyli dziur, i jest scentrowana w punkcie Γ , Rys.2.1(a). Natomiast w trzeciej strefie jest to bardzo skomplikowany kształt (Rys.2.1(b)). Zawiera on wykrzywione elipsoidy scentrowane w punkcie N , z zamkniętymi orbitami dziur, oraz powierzchnie z otwartymi orbitami dziur w kształcie wyciągniętych rękawów, w kierunku $[100]$ przecinające punkty Γ i H , zwane "jungle gym" [71]. W trzeciej strefie istnieją także orbity elektronowe, wokół zamkniętej powierzchni "jungle gym" [69, 70].

Właściwości cienkich warstw z reguły się różnią od właściwości materiału objętości-



Rysunek 2.1: Obliczona powierzchnia Fermiego dla Nb w drugiej (a) i trzeciej (b) strefach Brillouina [69].

wego. Jednym z najbardziej widomych objawów tej różnicy jest obniżenie temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego, T_c , wraz ze zmniejszeniem grubości próbki, jak pokazano na Rys. 2.2, [2, 34, 51, 72–79]. Jednocześnie obserwuje się wzrost oporu warstwy w stanie normalnym. Współczesne technologie wzrostu pozwalają wytwarzać warstwy o bardzo małych grubościach, rzędu kilku nanometrów, tak że grubość takich warstw jest bliska charakterystycznych długości obserwowanych w materiale objętościowym: długości koherencji, ξ , oraz głębokości wnikania pola magnetycznego, λ . Własności nadprzewodzące w związku z tym będą się różniły dla warstw. Oprócz zmiany grubości istnieje szereg innych czynników, które wpływają na właściwości warstwy. Takimi czynnikami są: gęstość defektów, która jest zwykle większa w cienkiej warstwie niż w próbkach objętościowych, a także rozpraszanie na granicach warstwy, oraz naprężenia i interdyfuzja na granicy między warstwą, a podłożem, lub między warstwą, a warstwą ochronną.



Rysunek 2.2: Zależność T_c od grubości warstw niobowych osadzonych w temperaturze pokojowej (kwadraty), w $T = 100^\circ\text{C}$ (trójkąty) i w temperaturze wysokiej (kółka). Dane są z literatury [34, 74, 75, 77–80]. Linia prosta odpowiada T_c dla objętościowego Nb.

Cienkie warstwy niobowe badane są od wielu lat. Właściwości próbek bardzo zależą od metody osadzania warstw. Ze względu na właściwości strukturalne warstwy niobowe można podzielić na dwie grupy: monokrystaliczne, czyli dobrze uporządkowane, które przeważnie są osadzane w wysokich temperaturach [74, 79, 80] i nieuporządkowane lub słabo uporządkowane, które przeważnie są osadzane w temperaturze pokojowej [77, 78]. Przy osadzaniu w wysokiej temperaturze może pojawić się interdyfuzja na granicy podłoże-warstwa, na skutek czego badanie ultracienkich warstw tego typu nie jest możliwe. Warstwy osadzano też w temperaturze pośredniej, $T = 100^\circ\text{C}$, co pozwala otrzymać warstwy monokrystaliczne, ale brak jest informacji, czy w tym przypadku udaje się uniknąć interdyfuzji w najcieńszych warstwach [34, 75].

Rys. 2.2 przedstawia zbiór zależności $T_c(d)$ dla warstw niobowych, [34,74,75,77–80]. Kwadraty odpowiadają warstwom osadzonym w temperaturze pokojowej, kółka - w temperaturze wysokiej, trójkąty - w temperaturze pośredniej, $T = 100^\circ\text{C}$, linią prostą jest zaznaczona temperatura przejścia T_c dla niobu objętościowego. Widzimy, że T_c dla próbek osadzonych w temperaturze pokojowej [77,78] maleje szybciej ze zmniejszeniem grubości, niż ma to miejsce w przypadku warstw monokrystalicznych, osadzanych w wysokiej lub podwyższonej temperaturze [34,74,75,79]. Najcieńsze próbki osadzone w wysokiej temperaturze, które wykazują stan nadprzewodzący, mają grubość $d \approx 2.8$ nm, co może świadczyć o obecności interdyfuzji, która nie pozwala otrzymać cieńszych nadprzewodzących warstw. Natomiast osadzanie w temperaturze pokojowej oraz w lekko podwyższonej temperaturze pozwala otrzymywać warstwy nadprzewodzące dla $d < 2.8$ nm.

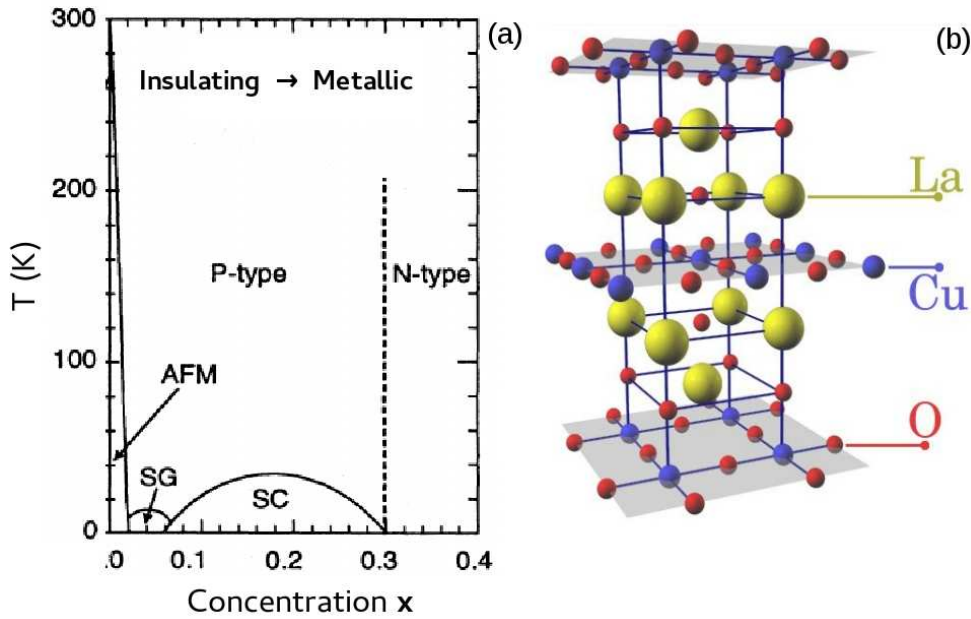
Celem obecnej pracy było zbadanie przejścia nadprzewodnik-izolator w ultracienkich warstwach niobu. Z tego względu pożądane było wytworzenie próbek nieuporządkowanych, bo w takich obserwuje się przejście PNI. Z drugiej strony, pożądane również było uniknięcie znaczącej interdyfuzji, tak, by mieć do czynienia z próbką jak najbardziej jednorodną w całej grubości. W związku z tym trójwarstwy Si/Nb/Si użyte w niniejszej pracy osadzone były w temperaturze pokojowej.

2.2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) ma typową dla nadprzewodników wysokotemperaturowych (NWT) strukturę krystaliczną perowskitu, przy czym może ona występować w dwóch fazach, tetragonalnej i ortorhombowej, w zależności od stopnia domieszkowania i temperatury. Struktura perowskitu ma budowę warstwową; zawiera warstwy, które docelowo w procesie domieszkowania stają się źródłem nośników (w tym przypadku są to warstwy La/Sr-O) oraz warstwy, w których w głównej mierze odbywa się transport (warstwy Cu-O_2), Rys. 2.3 (b).

W zależności od zawartości strontu (Sr wbudowuje się w miejsce lantanu, który na Rys. 2.3 (b) pokazany jest żółtymi kulkami) materiał LSCO może być izolatorem, metalem lub w niskich temperaturach nadprzewodnikiem. Na Rys. 2.3 (a) pokazany jest diagram fazowy LSCO [81]. Domieszkowanie strontem powoduje, że w miejsce La^{3+} podstawiony zostaje Sr^{2+} i w układzie pojawia się wówczas dodatkowa dziura, która obsadza najwyżej leżący orbital tlenowy. Dla odpowiednio dużej koncentracji dziur (w LSCO jest to ok. $x = 0.05$) następuje przejście fazowe izolator-nadprzewodnik, czy też w wyższych temperaturach odpowiednio izolator-metal. Przy bardzo małych zawartościach strontu LSCO jest antyferromagnetykiem (AFM), zaś w niskich temperaturach pomiędzy fazą AFM i fazą nadprzewodzącą (SC) występuje szkło spinowe (SG). Pionowa przerywana linia sygnalizuje zmianę typu nośników w LSCO, od dodatnich dziur (p-type), do ujemnych elektronów (n-type).

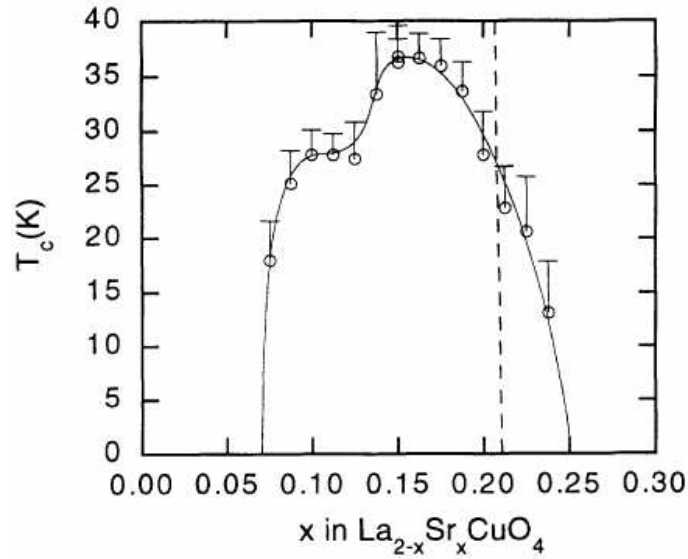
Maksymalna temperatura krytyczna wynosi $T_c \sim 38$ K, i jest osiągana dla $x = 0.15$. Zarówno niższy jak i wyższy od optymalnego stopień domieszkowania powoduje obniżenie T_c . W związku z tym, ze względu na domieszkowanie wyróżnić można dwa obszary występowania fazy nadprzewodzącej: obszar słabo domieszkowany, $0.05 < x < 0.15$, oraz obszar przedomieszkowany $0.15 > x > 0.3$. Obszary te wykazują różnice zarówno we własnościach elektrycznych jak i magnetycznych. Rys. 2.4 pokazuje zależność T_c od



Rysunek 2.3: (a) Diagram fazowy dla $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [81]. (b) Struktura krystaliczna La_2CuO_4 [82].

zawartości Sr [83]. T_c jest tutaj zdefiniowane dwojako. T_c^{onset} jest to temperatura, przy której opór zaczyna spadać poniżej wartości oporu stanu normalnego (na rysunku zaznaczone jest jako kreski poziome) T_c jest temperaturą wyznaczoną w środku przejścia, pomiędzy T_c^{onset} i temperaturą, w której opór staje się równy zero. Linia pionowa przerywana pokazuje x , przy którym zachodzi zmiana struktury ortorombowej w tetragonalną.

W cienkich warstwach LSCO temperatura krytyczna może być zarówno obniżona, jak i podwyższona w stosunku do materiału objętościowego. Na zmianę T_c wpływają warunki osadzania (ciśnienie tlenu, odległość targetu od podłoża), a także typ podłoża. Ważną rolę odgrywa dopasowanie stałych sieci podłoża i LSCO. Różnica w stałych sieci prowadzi do wbudowywania się naprężeń w trakcie wzrostu warstwy, które mogą zmieniać T_c . Warto tu zauważyć, że duży wpływ na T_c może mieć zawartość tlenu w materiale. Wpływa ona zarówno bezpośrednio na koncentrację nośników, zmieniając wartość T_c , jak też pośrednio, modyfikuje odległości międzyatomowe, co także prowadzi do zmiany T_c . W przypadku warstw często trudno jest odróżnić wpływ na T_c naprężeń pochodzących od podłoża, oraz zawartości tlenu. Wpływ obu tych czynników na własności warstw LSCO był przedmiotem wielu badań [84–94]. W pracy [84] porównano warstwy LSCO (z zawartością $x = 0.15$) o różnej grubości ($100 \text{ nm} < d < 600 \text{ nm}$) hodowane na kilku typach podłoża. T_c ze zmniejszeniem d maleje, ale szybkość obniżania T_c jest większa dla próbek, w których różnica stałych sieci między warstwą, a podłożem jest większa. Autorzy pracy sugerują, że przyczyną obniżenia T_c jest naprężenie warstwy. Dla jednego typu podłoża jest to naprężenie ściskające, zaś dla drugiego - rozciągające. Pokazano także, że ochładzanie warstwy po osadzeniu w ozonie podnosi T_c nawet o 8 K w porównaniu do warstw osadzonych w takich samych warunkach, ale ochładzanych w tlenie bez dodawania ozonu [85]. Ciekawy rezultat opisano w pracy [89] dla LSCO, $x = 0.1$. Materiał



Rysunek 2.4: Zależność temperatury przejścia, T_c^{onset} (początek przejścia, zaznaczony poziomymi kreskami) i T_c (środek przejścia, zaznaczony kółkami) od zawartości strontu w LSCO, x . Linia ciągła narysowana jest dla lepszej wizualizacji zależności. Linia pionowa przerywana pokazuje x , przy którym zachodzi zmiana struktury ortorombowej na tetragonalną [83].

objętościowy o takiej zawartości strontu wykazuje $T_c = 25$ K [95], natomiast temperatura przejścia w warstwie wynosi 10 K w przypadku naprężenia rozciągającego oraz 49.1 K w obecności naprężenia ściskającego w płaszczyźnie a - b [92]. Wpływ naprężeń na T_c może być związany z obecnością lokalnych dystorsji sieci w postaci wydłużenia lub skracania wiązań Cu-O , które, jak pokazują badania strukturalne, istnieją w LSCO [93]. Badania te pokazały również, że naprężenia rozciągające (ściskające) w płaszczyźnie wzmacniają (osłabiają) takie dystorsje, co jest skorelowane z obniżeniem (podwyższeniem) T_c . Ważnym parametrem dla skutecznego wpływu naprężenia na T_c jest grubość warstwy. Największy wzrost T_c pod wpływem naprężenia ściskającego był obserwowany dla $d < 50$ nm [87–89]. Wygrzewanie warstw naprężonych w ozonie przyniosło jeszcze większy wzrost temperatury przejścia. T_c dla cienkiej warstwy LSCO optymalnie domieszkowanej strontem, $x = 0.15$ i przykrytej warstwą LCO, wyniosło 51.5 K [87].

Przejście nadprzewodnik-izolator było już badane w warstwach LSCO. Obserwowano PNI wymuszone zarówno zmianą grubości warstwy [94], jak też zmianą pola magnetycznego [42], a także wymuszone przy pomocy intensywnego dotlenienia w przypadku $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\delta > 0.01$. Autorzy pracy [96] pokazali, że naprężenie ściskające w płaszczyźnie a - b może wywołać PNI w słabo domieszkowanym LSCO, $x = 0.02$. Jest to przypuszczalnie spowodowane faktem, że ściskanie w płaszczyźnie a - b powoduje rozciąganie w kierunku stałej sieci c , co ułatwia wchodzenie tlenu pomiędzy płaszczyznę Cu-O_2 czyli do warstw La/Sr-O , które są z kolei źródłem nośników dla płaszczyzn Cu-O_2 .

W obecnej pracy badaliśmy PNI wymuszone naprężeniem w płaszczyźnie a - b w warstwach $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ o zawartości strontu: $x = 0.051$ oraz $x = 0.048$.

Rozdział 3

Opis próbek oraz metod pomiarowych

3.1 Technologia otrzymywania próbek

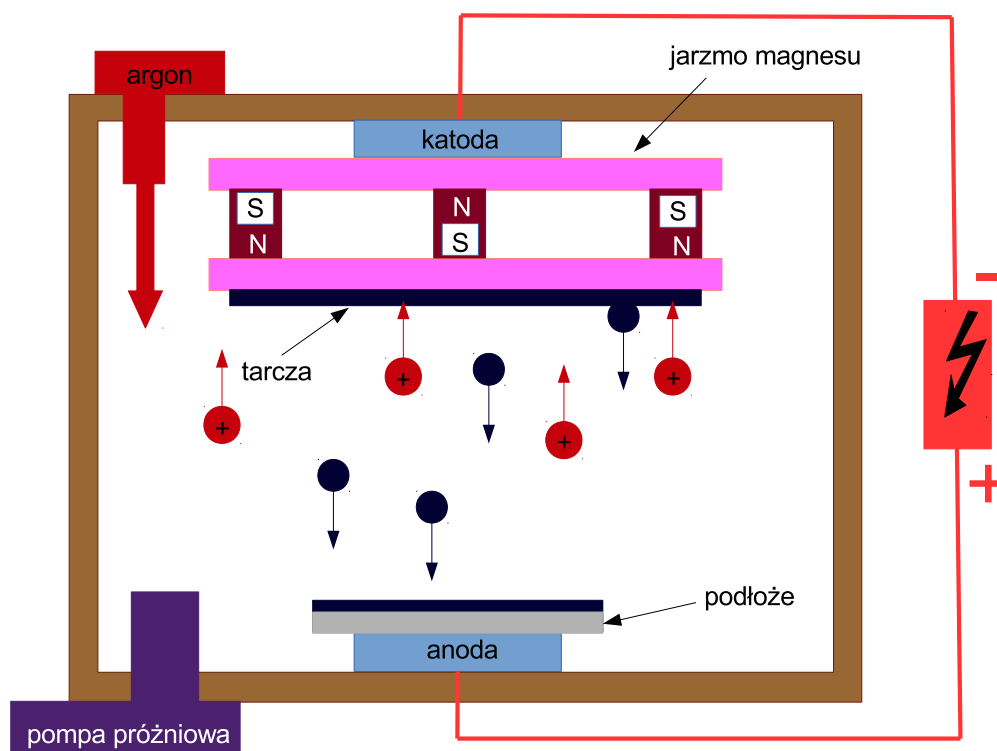
3.1.1 Warstwy Nb oraz trójwarstwy Si/Nb/Si

Warstwy niobowe oraz trójwarstwy Si/Nb/Si były wykonane w laboratorium The Johns Hopkins University, USA, metodą magnetronowego rozpylania jonowego w komorze z wysoką próżnią w temperaturze pokojowej. Działanie magnetronowego rozpylania jonowego jest podobne do działania rozpylania katodowego. Rozpylanie katodowe wykonuje się w atmosferze gazu obojętnego, którego jony są przyspieszane w kierunku katody. Do katody umocowana jest tarcza z osadzanego materiału, jak pokazano na Rys. 3.1. Wskutek zderzenia z jonami fragmenty tarczy odrywają się i dyfundują przez komorę, a następnie osadzają się na podłożu. Wybite jonu z powierzchni następuje na skutek przekazania pędu przez jon - powierzchnia nie topi się. Przy rozpylaniu magnetronowym głównym elementem rozpylarki jest magnetron, którego zadaniem jest wywołanie wyładowania jarzeniowego w skrzyżowanych polach elektrycznym i magnetycznym.

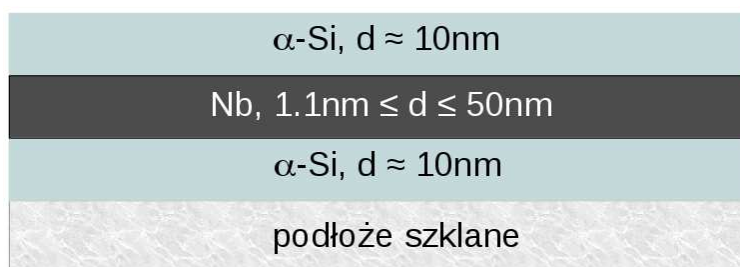
Na Rys.3.1 pokazany jest schemat rozpylania magnetronowego. Wyładowanie jarzeniowe jest zlokalizowane na powierzchni tarczy za pomocą stałego pola magnetycznego. Powstająca plazma jest silnie zagęszczona. Wyładowanie elektryczne zachodzi w mieszaninie gazu obojętnego (argonu, Ar) dostarczanego w sposób ciągły do komory próżniowej. Podłoże jest najczęściej spolaryzowane wysokim potencjałem ujemnym (300-500 V) celem przyciągnięcia i nadania jonom odpowiedniej energii kinetycznej. Dzięki temu możliwe jest również wstępne oczyszczenie powierzchni podłoża poprzez rozpylenie jonowe. Przy okazji emitowane są elektrony wtórne, które łatwo ulegają pułapkowaniu przez stałe pole magnetyczne. Niejednorodne pole magnetyczne magnesu trwałego zakrzywia tor elektronu, wybitego z powierzchni targetu w wyniku bombardowania jonowego i prowadzi go stycznie wzdłuż linii sił pola przy powierzchni. Spiralny ruch elektronu zwiększa prawdopodobieństwo zderzeń a tym samym wzmocnienie jonizacji. Wzmocnienie to przynosi wzrost szybkości rozpylania.

Metoda magnetronowego rozpylania jonowego jest dobrą metodą do napyłania metali (pozwala ona osadzać warstwy tylko z materiałów przewodzących). Metoda umożliwia tworzenie warstw o wysokiej czystości i jednorodności, warstwy te charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża.

Pierwsze próby osadzania warstw niobu zostały wykonane na podłożach szklanych,



Rysunek 3.1: Schemat komory do rozpylania magnetronowego.



Rysunek 3.2: Schemat trójwarstwy Si/Nb/Si.

bez żadnej warstwy ochronnej. Analiza składu warstwy wykonana metodą SIMS (Secondary ion mass spectrometry - Spektrometria mas jonów wtórnych) pokazała, że warstwy Nb ulegają silnemu utlenieniu zarówno przy powierzchni warstwy, jak też przy granicy warstwa-podłoże, przy czym zawartość tlenu nie jest równomierna w funkcji grubości warstwy, co utrudnia analizę wyników (własności takich utlenionych warstw będą omówione w rozdziale 4).

W drugim etapie zdecydowano zatem o osadzaniu warstw Nb pomiędzy dwiema ochronnymi warstwami krzemu (Si). Na Rys. 3.2 pokazano schematycznie taką trójwarstwę Si/Nb/Si. Warstwa Si pomiędzy podłożem, a Nb zapobiega dyfuzji tlenu z podłoża do niobu, zaś warstwa na powierzchni Nb zapobiega dyfuzji tlenu z atmosfery. Kolejność

osadzania była następująca: na podłoże szklane osadzana była warstwa krzemu o grubości $d \approx 10$ nm, na nią warstwa Nb o grubości nominalnej od 0,1 nm do 50 nm i na niej warstwa Si $d \approx 10$ nm. Grubość Nb wyznaczano z cechowania w trakcie osadzania. Szybkość osadzania była kalibrowana przez osadzanie próbek ($d \approx 50$ nm) przy różnym prądzie osadzania, I , i następnie przez pomiar grubości warstwy przy pomocy dyfrakcji niskokątowej. Używano możliwie dużych prądów osadzania, bowiem w miarę zwiększania czasu osadzania rośnie ilość zanieczyszczeń (domieszek) wbudowujących się do warstwy. Z drugiej strony, w przypadku bardzo cienkich warstw nie daje się ocenić dobrze ich grubości, jeśli prąd osadzania jest duży. Dlatego przyjęto $I = 150$ mA dla próbek o grubościach $2 \text{ nm} \leq d \leq 50$ nm, oraz $I = 75$ mA dla $1 \text{ nm} < d < 2$ nm. Do osadzenia najcieńszych próbek ($d < 1$ nm) używano prądów $I = 50$ mA i 38 mA.

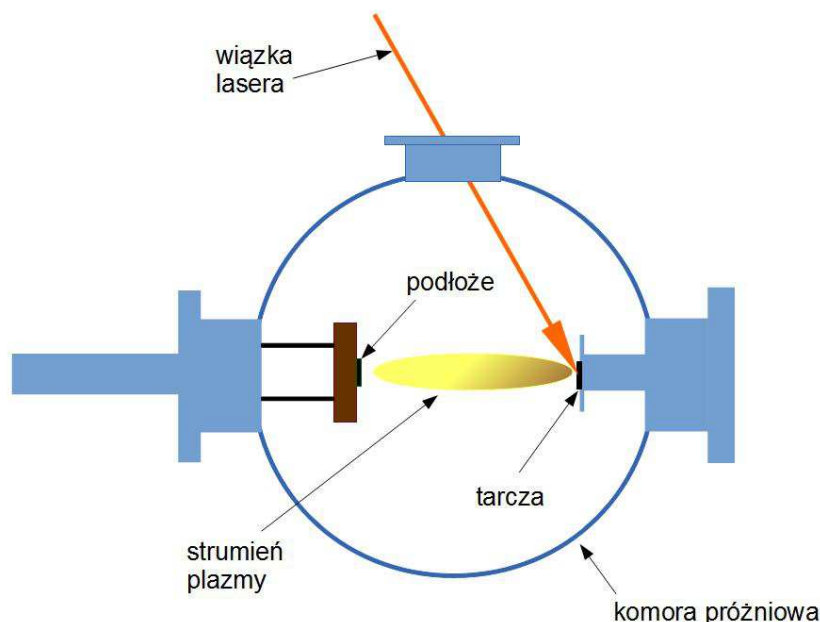
3.1.2 Warstwy $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$



Rysunek 3.3: Zdjęcie stanowiska dla osadzania warstw metodą PLD.

Metoda ablacji laserowej (PLD, Pulsed Laser Deposition), Rys. 3.3, pozwala uzyskiwać stechiometryczne cienkie warstwy na wybranych podłożach. Wiązka lasera impulsowego pada na powierzchnię substancji w stanie stałym, zwanej dalej tarczą. Silna absorpcja wysokoenergetycznego promieniowania elektromagnetycznego prowadzi do gwałtownej sublimacji (ablacji) fragmentu powierzchni tarczy. Uzyskana w ten sposób plazma porusza się w kierunku prostopadłym do podłoża. Materiał plazmy osiada na podłożu i krystalizuje najczęściej zgodnie z układem i orientacją krystalograficzną podłoża,

Rys. 3.4. Metoda PLD posiada kilka ważnych zalet. Niemal każdy materiał w stanie stałym może ulec ablacji laserowej i możliwe jest nakładanie warstw o skomplikowanych składach chemicznych. Ponadto, możliwy jest precyzyjny dobór ilości i energii impulsów lasera.

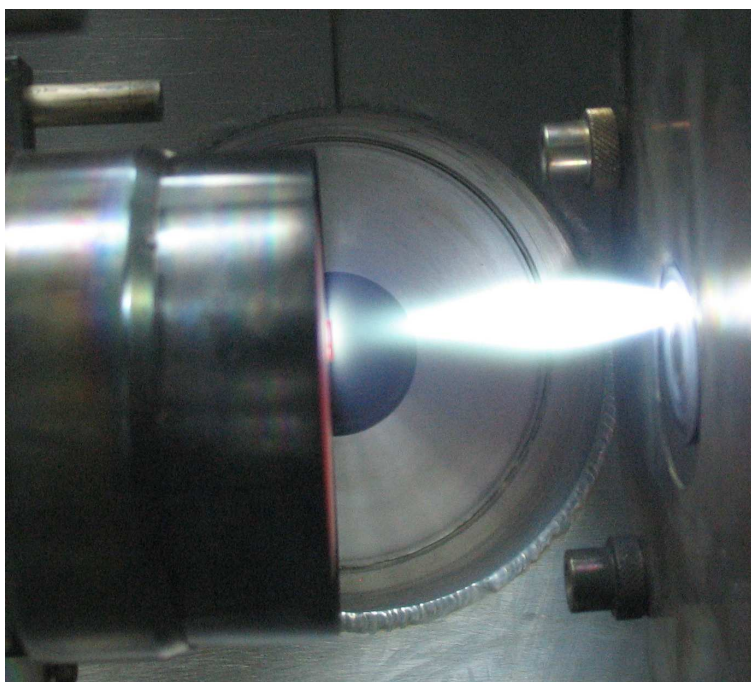


Rysunek 3.4: Schemat komory do ablacji.

W niniejszej pracy metody ablacji laserowej użyto do wzrostu warstw $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) [97]. Dobór optymalnych parametrów osadzania oraz bezpośrednio hodowanie warstw LSCO o różnej zawartości Sr oraz o różnej grubości były wykonane przez autorkę tej pracy. Epitaksjalne warstwy LSCO, zorientowane z płaszczyzną Cu-O_2 równoległe do podłoża, hodowane były na monokrystalicznych podłożach dwóch rodzajów, przygotowanych w Laboratorium ON 3.1 IF PAN metodą Czochralskiego. Pierwszy rodzaj to monokryształ SrLaAlO_4 (SLAO) ze stałymi sieci $a = 3.754 \text{ \AA}$, $c = 12.64 \text{ \AA}$, drugi - monokryształ mieszany $(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_7(\text{CaAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.1}(\text{LaAlO}_3)_{0.2}$ (SAT/CAT/LA) ze stałą sieci w płaszczyźnie $a = 3.876 \text{ \AA}$. W przypadku SLAO stała sieci w płaszczyźnie Cu-O_2 jest o 0.5% mniejsza od stałej sieci warstwy LSCO ($a = 3.777 \text{ \AA}$). Sprawia to, że na warstwę działa niewielkie naprężenie ściskające. Natomiast w przypadku SAT/CAT/LA stała sieci podłoża różni się więcej od stałej sieci LSCO, co sprawia, że warstwy LSCO są gorszej jakości. Podłoża te były wykorzystywane dla testów i pomiarów grubości próbek. Podłoże było przyklejane do grzejnika podłoża przy pomocy pasty srebrnej i przed wkładaniem do komory pasta była suszona w temperaturze 120°C .

Do rozpylania używano dwóch laserów. Jeden z nich to laser typu Excimer KrF, o długości fali $\lambda = 248 \text{ nm}$, długości impulsu 28 ns , i częstotliwości powtarzania impulsów 1 Hz . Gęstość energii na powierzchni tarczy wynosiła $E = 1.3 \text{ J/cm}^2$. Ablacja odbywała się w

atmosferze tlenowej, przy ciśnieniu $P_{O_2} = 600$ mTorr. Temperatura podłoża była utrzymywana na poziomie 760°C . Po zakończeniu procesu osadzania warstwa była schładzana z szybkością $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w atmosferze tlenowej, przy $P_{O_2} = 500$ Torr. Powolne schładzanie w tlenie zapobiega odtlenianiu warstwy w trakcie schładzania oraz ma na celu ograniczenie występowania niekorzystnych naprężeń termicznych pomiędzy podłożem a warstwą. Drugi laser to impulsowy laser Nd:YAG z generacją czwartej harmonicznej, o długości fali $\lambda = 266$ nm. W tym przypadku konieczna była zmiana parametrów procesu ablacji, mianowicie gęstość energii wynosiła $E = 1.5$ J/cm² i ciśnienie tlenu w komorze ablacyjnej przy osadzaniu wynosiło $P_{O_2} = 300$ mTorr. Na Rys. 3.5 pokazane jest zdjęcie procesu osadzania warstwy w komorze.



Rysunek 3.5: Zdjęcie procesu osadzania warstwy LSCO.

Ceramiczne tarcze, wykorzystywane w procesie wzrostu cienkich warstw wykonane były metodą reakcji z fazy stałej (solid state reaction). Sproszkowane składniki tarczy były dokładnie wymieszane, sprasowane, a następnie spieczone w temperaturze 1150°C w atmosferze tlenu. Po ponownym sproszkowaniu tarczy opisana powyżej procedura była powtórzona. W rezultacie otrzymano ceramiczne LSCO.

3.2 Techniki pomiarowe

3.2.1 SIMS

Spektrometria mas jonów wtórnych (Secondary ion mass spectrometry - SIMS) jest metodą badania powierzchni ciał stałych umieszczanych w próżni, które poddaje się działaniu wiązki jonów pierwotnych. Próbkę naświetla się nieskupioną wiązką jonów pierwotnych (na przykład Xe^+ , Cs^+ , Ga^+) o energii od 100 eV do kilku keV. W wyniku

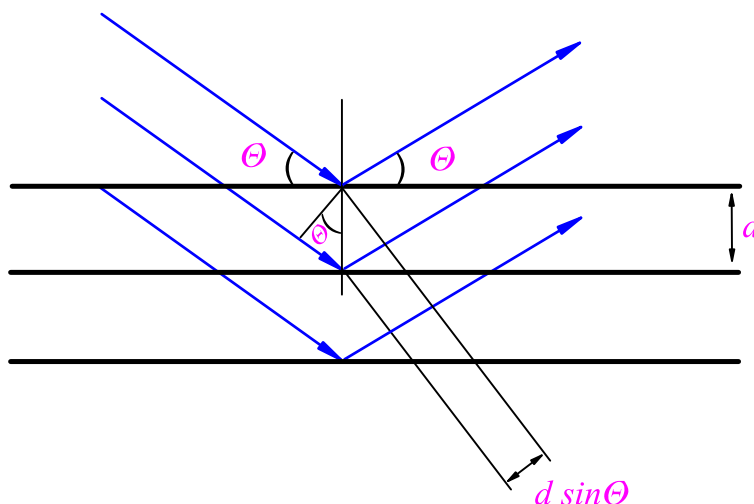
wzajemnego oddziaływania jonów z atomami próbki następuje jej rozpylanie. Występuje emisja elektronów, neutralnych atomów i grup atomów dodatnich i ujemnych jonów powstałych w wyniku jonizacji zarówno pojedynczych atomów, jak i grup atomowych, a także fotonów. Metoda SIMS polega na analizie, za pomocą spektrometru masowego, jonów wtórnych wybitych z badanego materiału, niosących informacje o składzie analizowanego materiału. SIMS jest techniką destrukcyjną ze względu na rozpylanie próbki. Stosowana bywa do wszystkich rodzajów próbek, które mogą być poddane działaniu ultra wysokiej próżni (izolatory, półprzewodniki, metale). Z tego względu wykluczone jest badanie np. powierzchni wody. Metoda ta umożliwia analizę zarówno molekularną, jak i elementarną pierwszej warstwy badanej struktury oraz zawartości pierwiastków śladowych w głębszych warstwach. Za pomocą metody SIMS możliwe jest wykrycie jonów złożonych z grupy atomów oraz rejestracja izotopów pierwiastków [98]. Analiza próbek Si/Nb/Si oraz LSCO metodą SIMS była wykonana w laboratorium SL1.2 IF PAN przy pomocy przyrządu CAMYCA IMS 6-F wiązką jonów Cs+.

3.2.2 TEM

Transmisyjny mikroskop elektronowy (Transmission electron microscopy - TEM) - jest to urządzenie, w którym obraz ultracienkiej próbki (o grubości około $0.1 \mu\text{m}$) jest utworzony przez oddziaływanie wiązki elektronów z substancją próbki; rejestrowane są elektrony przechodzące przez próbkę. Obraz próbki jest powiększany przy pomocy soczewek magnetycznych, i może być rejestrowany na kilka sposobów: na ekranie fluorescencyjnym, na kliszy fotograficznej lub na detektorze (w obecnych konstrukcjach detektor jest w postaci matrycy CCD). Źródłem elektronów jest włókno wolframowe lub kryształ sześcioborku lantanu LaB_6 , z których elektrony są emitowane w wyniku termoemisji. Napięcie przyspieszające w TEM wynosi 100 - 400 kV, istnieją również urządzenia pracujące przy napięciach 1MV i więcej. Zaletą wysokiego napięcia jest zwiększona rozdzielczość obrazu oraz większa głębokość wnikania, przez co można analizować grubsze próbki. Pomiar TEM był wykonany w laboratorium SL1.4 IF PAN na wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym Titan CUBED 80-300.

3.2.3 Dyfrakcja rentgenowska

Pełne poznanie struktury ciała stałego jest możliwe tylko z zastosowaniem metod dyfrakcyjnych, przede wszystkim metod rentgenowskiej analizy strukturalnej. Metody dyfrakcyjne należą do grupy metod pośrednich, umożliwiających uzyskanie danych strukturalnych po odpowiednim przetworzeniu matematycznym otrzymanych danych pomiarowych. W przypadku ciał krystalicznych, tj. ciał o uporządkowanym ułożeniu atomów, interferencja promieniowania koherentnego wzbudzanego na poszczególnych atomach powoduje wzmocnienie promieniowania rozproszonego tylko w niektórych kierunkach. W pozostałych kierunkach następuje osłabienie lub całkowite wygaszenie. Wzmocnienie następuje w tych kierunkach, w których fale są zgodne w fazie, a więc różnica ich dróg jest równa całkowitej wielokrotności długości fali, w innych występuje osłabienie bądź całkowite wygaszenie. Kiedy długość fali promieniowania jest porównywalna ze stałą sieci lub mniejsza od niej, rejestrujemy wiązkę ugiętą w kierunku wyraźnie różniącym się od kierunku wiązki padającej. W. L. Bragg przedstawił wyjaśnienie mechanizmu

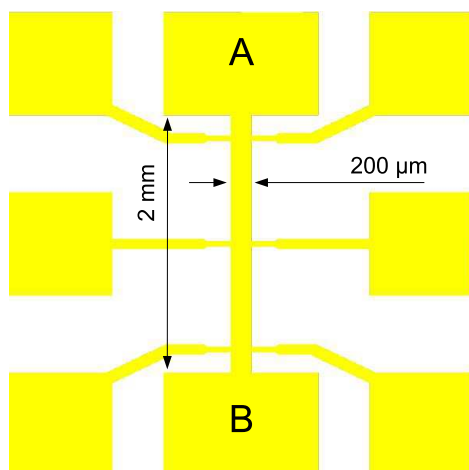
Rysunek 3.6: Dyfrakcja promieni X .

powstawania wiązki ugiętej na kryształach. Przyjmuje się, że padające fale odbijają się od równoległych płaszczyzn atomowych w kryształach. W odbiciu zwierciadlanym kąt padania jest równy kątowi odbicia, Rys. 3.6. Wiązka dyfrakcyjna powstaje wtedy, gdy fale odbite od równoległych płaszczyzn wzmacniają się. Jeśli odległość pomiędzy równoległymi płaszczyznami wynosi d , a kąt, pod którym pada promieniowanie na płaszczyznę wynosi Θ , to różnica dróg dla promieni odbitych od sąsiednich płaszczyzn jest równa $2d\sin\Theta$. Wzmocnienie promieniowania ugiętego na kolejnych płaszczyznach nastąpi wtedy, gdy różnica dróg optycznych będzie równa całkowitej wielokrotności n długości fali λ . Wynika stąd zależność zwana prawem Bragga, $2d\sin\Theta = n\lambda$. Odbicie Bragga może zachodzić jedynie dla długości fali $\lambda \leq 2d$.

Analiza strukturalna badanych próbek przy pomocy metody dyfrakcyjnej była przeprowadzana w laboratorium SL1.3 IF PAN na wysokorozdzielczym dyfraktometrze Philips XPert MRD z miedzianą lampą promieniowania, o długości fali $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$. Wykonano pomiary dyfraktogramów w tzw. konfiguracji Θ - 2Θ . Polega ona na tym, że wiązka promieniowania X pada na warstwę pod kątem Θ , a do analizatora przychodzi pod kątem 2Θ , więc program pomiarowy rejestruje 2Θ . Z otrzymanego dyfraktogramu wyznaczono kąt Θ i przy pomocy prawa Bragga - odległość pomiędzy płaszczyznami, d . Dalej ze wzoru $d^{-1} = c^{-1}\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ (gdzie h, k, l - liczby całkowite, wskaźniki refleksów dyfrakcyjnych, które definiują wektor sieci odwrotnej) wyznaczono stałą sieci c w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy.

3.2.4 Przygotowanie próbek do pomiarów transportowych

W celu umożliwiania lutowania drutów pomiarowych do warstwy LSCO od razu po osadzaniu warstwy LSCO napyłano na nią srebrne pola kontaktowe. Pola kontaktowe wykonano metodą termicznego naparowywania srebra w próżni przez maskę z folii niklowej. W celu pomiaru zależności oporu i magnetooporu od temperatury oraz efektu Halla warstwy zostały wytrawione w strukturę typu "Hall-bar" (Rys. 3.7), przy pomocy fotolitografii i trawienia chemicznego. W przypadku próbek Si/Nb/Si stosowano trawie-



Rysunek 3.7: Struktura trawiona typu "Hall-bar".

nie jonowe. Zasada takiego trawienia jest podobna do rozpylania katodowego (opisanego w podrozdziale "Technologia otrzymania próbek") z tą różnicą, że próbkę umieszcza się na katodzie w celu trawienia materiału. Gazem, w którym odbywało się trawienie był gaz SF_6 , a ciśnienie w komorze przy trawieniu wynosiło 5×10^{-2} mbar. Trawienie chemiczne w przypadku próbek LSCO wykonano przy pomocy słabego roztworu HNO_3 . Fotolitografia polega na tym, że na powierzchnię próbki nanoszona jest cienka warstwa fotorezystu (w przypadku badań opisanych w tej pracy używany był fotorezyst marki S 1818 G2 firmy DOW Electronic Materials), suszona w piecu w temperaturze 105°C , następnie na powierzchnię fotorezystu nakładana jest odpowiednia maska i próbka naświetlana jest promieniowaniem ultrafioletowym. Po naświetleniu część naświetlona poddana jest wywołaniu w wywoływaczu, a następnie fotorezyst utwardzany jest w piecu w temperaturze $t = 115^\circ\text{C}$ przez 15 minut. Po tych zabiegach warstwa może być poddana trawieniu. Na końcu fotorezyst zmywany jest acetonem.

3.2.5 Pomiar zależności oporu warstwy od temperatury i pola magnetycznego

Wszystkie pomiary transportowe niewymagające obecności pola magnetycznego w temperaturze przekraczającej temperaturę ciekłego helu przeprowadzane były przez autorkę niniejszej rozprawy w laboratorium ON 2.4 IF PAN, pokazanym na Rys. 3.8. Układ do pomiarów transportowych składa się z kontrolera temperatury, woltomierza, źródła prądu i wsadu, który umieszcza się w zbiorniku z ciekłym helem. Do górnej części wsadu podłączone są przyrządy pomiarowe, a do dolnej przylutowana jest mierzona próbka. Pomiarem steruje program, napisany z użyciem pakietu LabView. Pomiary były prowadzone metodą czteropunktową. Przez kontakty AB (Rys. 3.7) płynął prąd, a pozostałe sześć kontaktów służyły jako kontakty napięciowe. Zależność temperaturowa oporu była mierzona przy użyciu prądu stałego *dc*.



Rysunek 3.8: Zdjęcie układu pomiarowego do pomiarów bez pola magnetycznego w zakresie temperatur $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$.

Pomiary transportowe w zakresie temperatur między 2 K a 300 K, i w polu magnetycznym do 9 T były prowadzone przy użyciu systemu PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design), natomiast pomiary w polu magnetycznym do 14 T w kriostatcie firmy "Cryogenic" w laboratorium ON 2.4 IF PAN.

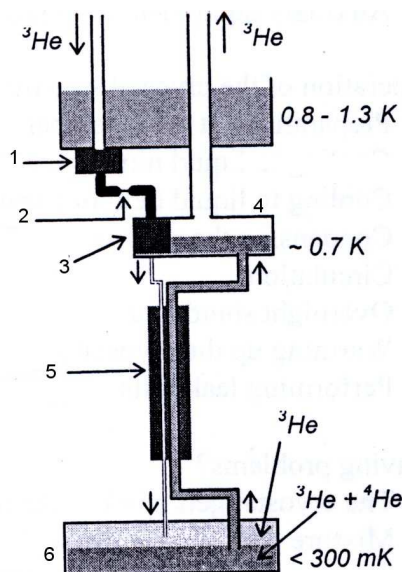
Pomiary w temperaturach poniżej 1 K były przeprowadzane w chłodziarkach rozcieńczalnikowych w laboratorium SL 2.1 IF PAN. Zależność oporu od pola magnetycznego była mierzona prądem zmiennym *ac* przy pomocy dwóch woltomierzy typu "lock-in". Pomiarom sterował program, napisany z użyciem pakietu LabView. Do pomiarów wykorzystano trzy różne kriostaty, w których można schłodzić próbkę do temperatur, odpowiednio, 50 mK, 100 mK (Rys. 3.9), oraz 300 mK. Kriostat, w którym najniższa temperatura osiąga 300 mK, chłodzony jest przy pomocy pompowanego ^3He . W dwóch pozostałych wykorzystuje się mieszkankę ^3He i ^4He . Metoda pomiarów w tych chłodziarkach opiera się o własności mieszkanki ^3He i ^4He . W temperaturze poniżej 0.8 K (w zależności od koncentracji ^3He) mieszkanka $^3\text{He}/^4\text{He}$ się rozdziela na dwie fazy. Pierwsza faza jest bogata w ^3He , a druga faza jest bogata w ^4He . W bardzo niskiej temperaturze faza bogata jest faktycznie czystym ^3He , natomiast faza uboga zawiera około 6.4% ^3He . Entalpia fazy ubogiej jest większa od entalpii fazy bogatej, co powoduje przejście atomów ^3He z bogatej do biednej fazy i skutkiem tego jest obniżenie temperatury.

Na Rys. 3.10 pokazany jest schemat chłodziarki. Głównymi częściami są: 1 - zbiornik ciekłego ^3He ; 2 - kapilarna rurka; 3 - wymiennik ciepła; 4 - komora parowania; 5 - rekuperacyjny wymiennik ciepła; 6 - komora mieszania. Próbkę montuje się na końcu wsadu,



Rysunek 3.9: Zdjęcie układu pomiarowego do badań w obecności pola magnetycznego w temperaturach poniżej 1 K.

który jest wkładany do kriostatu, w miejscu osiągnięcia temperatury minimalnej [99]. Gazowy ^3He o ciśnieniu około 80 kPa jest ochładzany od temperatury otoczenia poprzez przetłoczenie przez wannę z ciekłym azotem, wannę z helem wrzącym pod normalnym ciśnieniem i wannę z helem wrzącym pod obniżonym ciśnieniem. W wyniku tego procesu temperatura obniża się do około 1.3 K i ^3He zostaje skroplony (zbiornik 1 na rysunku Rys. 3.10). Skroplony ^3He przepływa przez rurkę kapilarną 2, która służy do obniżenia ciśnienia i uregulowania natężenia przepływu. Następnie strumień ^3He przepływa przez wymiennik 3 będący w kontakcie cieplnym z komorą parowania 4 napełnioną mieszaniną $^3\text{He}/^4\text{He}$ o temperaturze około 0.7 K. Przy tej temperaturze prężność par ^4He jest praktycznie równa zero i z komory 4 paruje praktycznie czysty ^3He . Strumień ^3He ochładza się i wpływa do wymiennika 5, w którym następuje jego dalsze oziębienie poprzez wymianę ciepła ze strumieniem powrotnym ^3He . W wymienniku 5 strumień ^3He osiąga temperaturę równą kilka do kilkudziesięciu mK i wpływa do komory mieszania 6. W komorze mieszania 6 następuje rozdzielenie faz i uzyskanie efektów cieplnych procesu. Przejście ^3He z fazy bogatej do ubogiej daje efekt cieplny procesu: w warunkach adiabatycznych – obniżenie temperatury, w warunkach izotermicznych wytworzenie mocy chłodniczej. Z komory mieszania strumień ^3He jest kierowany poprzez wymiennik 5 do komory odparowania 4, skąd jest odpompowywany pompą próżniową, skraplany i ponownie kierowany do obiegu.



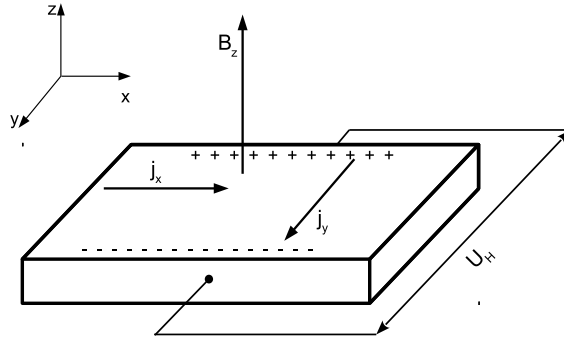
Rysunek 3.10: Zasada działania chłodziarki rozcieńczalnikowej: 1 – zbiornik ciekłego ^3He ; 2 – kapilarna rurka; 3 – wymiennik ciepła; 4 – komora parowania; 5 – rekuperacyjny wymiennik ciepła; 6 – komora mieszania.

3.2.6 Pomiary efektu Halla

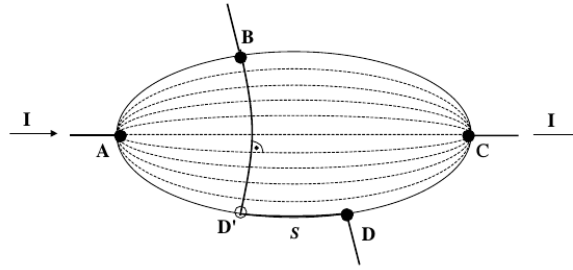
Efekt Halla polega na tym, że w przewodniku, w którym płynie prąd j_x (Rys. 3.11), umieszczonym w polu magnetycznym prostopadłym do płaszczyzny przewodnika, B_z , na poruszające się nośniki działa siła Lorentza, w wyniku czego w kierunku prostopadłym do prądu oraz do pola płynie prąd j_y . Powoduje to powstanie różnicy potencjału oraz napięcia Halla, U_H . W praktyce efekt ten często jest wykorzystywany do określania znaku, gęstości i ruchliwości nośników prądu. Z pomiarów efektu Halla możemy wyznaczyć współczynnik Halla, R_H , a to daje możliwość oszacowania koncentracji nośników w próbce. Współczynnik Halla jest zdefiniowany wzorem [20]: $R_H = E_y / (B_z j_x)$; ze wzoru tego możemy otrzymać $R_H = (R_{xy} d_z) / B_z$, gdzie d_z jest grubością próbki w kierunku z .

Pomiary efektu Halla były prowadzone w laboratorium ON 2.4 IF PAN na wytrawionych próbkach (struktura pomiarowa – typu „Hall-bar”, Rys. 3.7) w układzie PPMS. Przez kontakty AB płynął prąd, napięcie U_H rejestrowane było na kontaktach, które są naprzeciw siebie po przeciwnych stronach ścieżki prądowej. Program zapisywał R_{xy} . Pomiar był prowadzony zarówno w polu dodatnim jak i ujemnym, w celu eliminacji napięcia podłużnego. Napięcie podłużne pochodzi stąd, że kontakty do pomiaru U_H nie są w praktyce nigdy umieszczone dokładnie naprzeciw siebie.

Napięcie Halla mierzone metodą było także Van Der Pauw w laboratorium Ecole Polytechnique-Palaiseau. Metoda Van der Pauw to jest technika pomiarowa do pomiarów oporności oraz współczynnika Halla, używana wówczas, gdy forma próbki jest dowolnego kształtu. Warunkiem zastosowania jest nieobecność w próbce dziur, oraz jednorodna grubość próbki. Probka powinna być dwuwymiarowa, czyli grubość powinna być o wiele mniejsza niż długość i szerokość. Kontakty pomiarowe lutowane są na krawędzi próbki i powinny być punktowe. Sposób pomiarów tą metodą opisany jest w artykule [100]. W tej



Rysunek 3.11: Ilustracja efektu Halla.

Rysunek 3.12: Schemat dla obliczenia oporu R_{xy} opartej na metodę Van Der Pauw, [100].

konfiguracji rejestruje się nie tylko napięcie poprzeczne ale i podłużne. Wkład od podłużnego napięcia powinien być wyeliminowany, więc w tym celu wykonywane są dwa pomiary. W pierwszym pomiarze prąd płynie wzdłuż kierunku AC, a kontakty napięciowe są BD, w miejscach oznaczonych na Rys. 3.12. W pomiarze następnym BD są kontaktami prądowymi, natomiast AC - kontaktami napięciowymi. Na końcu oblicza się opór na kwadrat powierzchni, R_{sq} , ($R_{sq} = \rho/d$, gdzie ρ - oporność próbki, d - grubość warstwy).

$$R_{ACBD} \equiv [R_{AC,BD}(\vec{B}) - R_{BD,AC}(\vec{B})]/2 \quad (3.1)$$

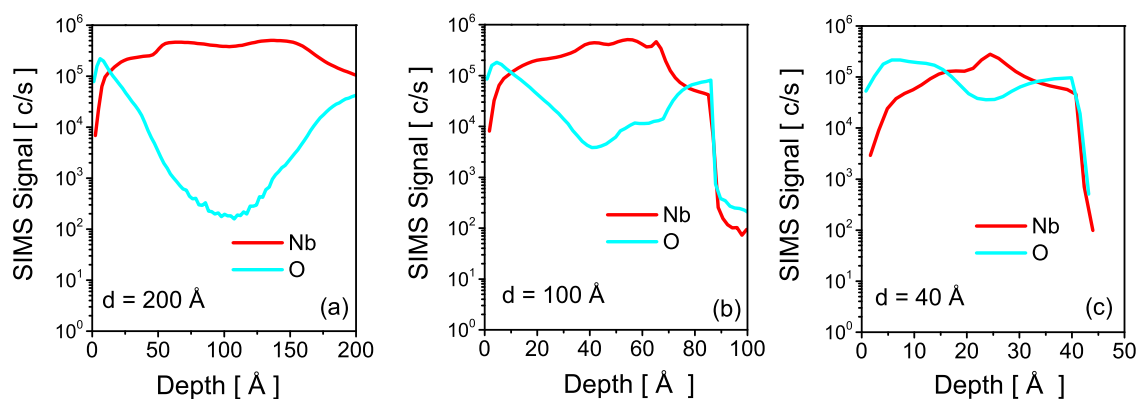
gdzie A, B, C, D - oznaczenia kontaktów pomiarowych z Rys. 3.12.

Rozdział 4

Warstwy niobowe

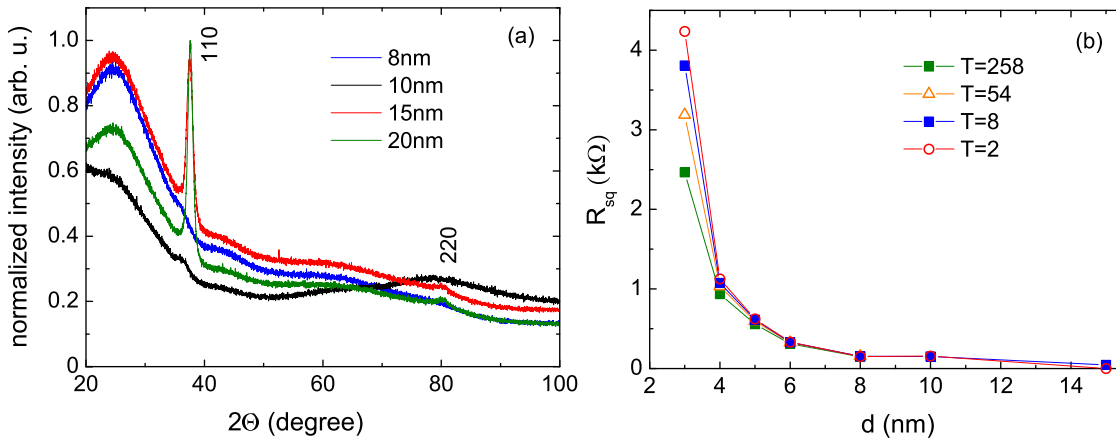
4.1 Warstwy utlenione

Jak już było wspomniane w rozdziale "Technologia otrzymywania próbek" pierwsze warstwy Nb były osadzane bez ochronnych warstw krzemowych, co powodowało utlenienie niobu. Stopień nieutlenienia warstwy Nb został zbadany przy pomocy SIMS, i wynik tych badań przedstawiono na Rys. 4.1 dla warstw Nb o różnych grubościach. Na osi pionowej pokazano ilość zliczeń na sekundę (counts per second, c/s), a na osi poziomej głębokość wnikania wiązki, (w angstromach, Å), licząc od powierzchni warstwy. Widać, że zawartość tlenu na krawędziach warstwy niobowej jest bardzo wysoka, i maleje w miarę posuwania się w głąb warstwy. Im cieńsza warstwa, tym bardziej utleniony jest niob wewnątrz warstwy; w przypadku warstw o grubości 4 nm [Rys. 4.1(c)] warstwa nieutlenionego niobu praktycznie nie istnieje.



Rysunek 4.1: Wyniki pomiarów (metodą SIMS) zawartości tlenu i niobu w nominalnie niobowych warstwach o grubościach 20 nm (a), 10 nm (b) oraz 4 nm (c).

Na Rys. 4.2(a) przedstawiony jest dyfraktogram dla warstw Nb o różnej grubości. Dla grubych warstw niobu istnieją piki dyfrakcyjne, które mówią o istnieniu struktury uporządkowanej, krystalicznej. Ze zmniejszeniem grubości pik zanika i dla $d = 8 \text{ nm}$ nie ma śladu od struktury krystalicznej. Bardzo słaby pik istnieje dla $d = 10 \text{ nm}$. Jest to jednocześnie najcieńsza warstwa, dla której obserwuje się przejście do stanu nadprzewodzącego.



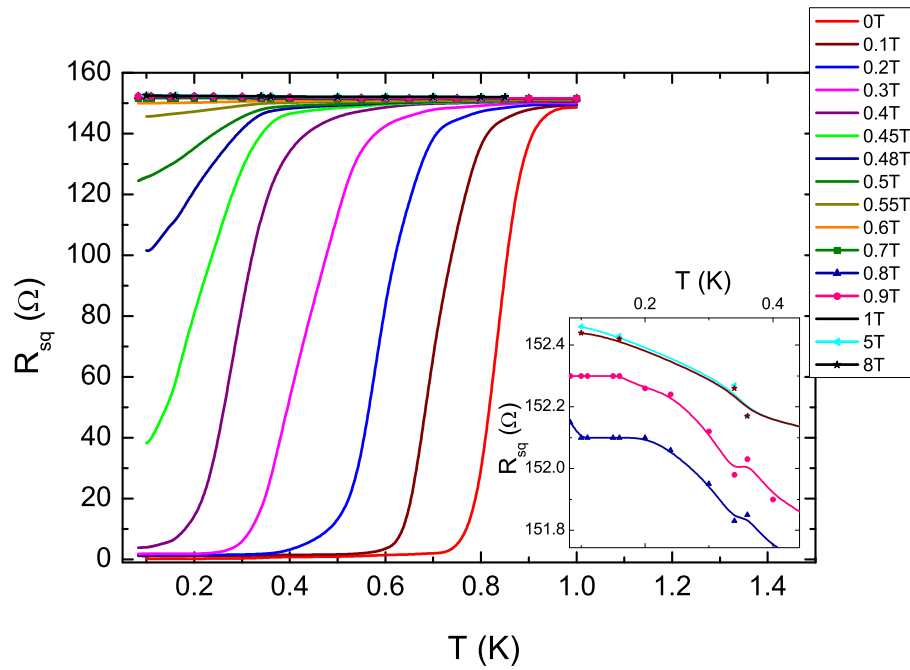
Rysunek 4.2: (a) Dyfraktogramy dla kilku warstw niobowych o grubościach od 8 nm do 20 nm; (b) zależność oporu, R_{sq} , od grubości warstwy Nb.

Opór warstwy niobowej ze zmniejszeniem grubości gwałtownie rośnie, jak to pokazano na Rys. 4.2(b). Także właściwości nadprzewodzące zanikają bardzo szybko ze zmniejszaniem d . Próbką o grubości 150 nm ma $T_c = 4.28$ K, natomiast T_c dla $d = 10$ nm wynosi zaledwie 800 mK. Wydaje się, że jest to związane z intensywnym utlenianiem cienkich warstw Nb. Z badań metodą SIMS wynika, że w przypadku próbki o $d = 10$ nm jedynie środkowa część warstwy, o grubości ok. 5 nm, jest stosunkowo niewiele utleniona, również granica między tlenkiem niobu i niobem nie jest ostra.

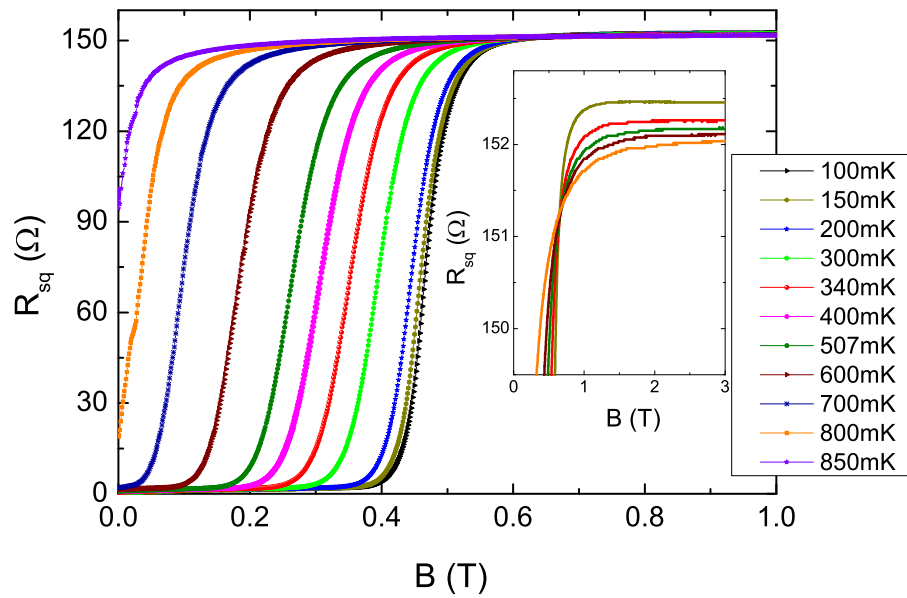
Niszczenie nadprzewodnictwa po przyłożeniu pola magnetycznego prostopadle do płaszczyzny próbki badane było dla warstwy o grubości 10 nm. Celem tych badań było sprawdzenie, czy w utlenionych warstwach występuje przejście nadprzewodnik-izolator, i jaki ma ono charakter. Wydawało się bowiem, że jeśli utlenienie warstwy nie jest idealnie równomierne, może ono prowadzić do powstawania nadprzewodzących wysepek niobu, zanurzonych w izolującej matrycy nienadprzewodzącego tlenku niobu. Szybki wzrost oporu ze zmniejszaniem d wydawał się wskazywać, że tak istotnie się dzieje. Zależności oporu, R_{sq} od temperatury, oraz pola magnetycznego są pokazane na rysunkach 4.3 i 4.4.

Rys. 4.3 pokazuje, że zwiększanie pola magnetycznego powoduje zmniejszanie T_c . Dla pól powyżej ok. 0.4 T obserwujemy niekompletne przejście nadprzewodzące, tzn. w niskich temperaturach opór nasycza się. Przy jeszcze wyższych polach, $B > 0.55$ T, opór osiąga stałą wartość, i nie wzrasta przy dalszym zwiększaniu pola. Zachowanie takie sugeruje, że mamy raczej do czynienia ze stanem silnie nieuporządkowanego metalu, a nie ze stanem izolującym. We wklejce pokazany jest w powiększeniu obszar niskich temperatur oraz wysokich pól. Widać, że opór w polu 8 T jest nieco mniejszy od oporu w polu 5 T, co świadczy o obecności słabego ujemnego magnetooporu.

Na Rys. 4.4 pokazane jest zachowanie izoterm w polu magnetycznym. Ze zwiększeniem temperatury pole krytyczne, przy którym zanika nadprzewodnictwo, zmniejsza się. We wklejce pokazany w powiększeniu obszar pól tuż przed przejściem próbki do stanu normalnego. Widać, że izotermy zmierzone dla najniższych temperatur przecinają się w jednym punkcie. Jedną z oznak przejścia nadprzewodnik-izolator jest obecność punktu krytycznego, B_c , w którym przecinają się izoterm i zachodzi przejście do stanu izolują-



Rysunek 4.3: Zależność R_{sq} od temperatury w zakresie pól od 0 do 8 T dla warstwy niobu o grubości $d = 10$ nm. Wklejka pokazuje powiększony obszar wysokich pól i niskich temperatur.



Rysunek 4.4: Zależność R_{sq} od pola magnetycznego w zakresie temperatur od 100 mK do 850 mK dla warstwy niobu o grubości $d = 10$ nm. Wklejka pokazuje zwiększoną część $R_{sq}(B)$ w miejscu przecinania się izoterm.

cego. Ponieważ w obecnym przypadku nie ma stanu izolującego przy $B > B_c$, to raczej mamy do czynienia z przejściem do stanu metalicznego z wysokim oporem.

Pomiar efektu Halla pokazał, w próbce o grubości 10 nm współczynnik Halla, R_H ma wartość $4.49 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ w temperaturze 300 K, co jest więcej niż wartość dla niobu objętościowego, $0.9 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$. W objętościowym metalu takie zwiększenie R_H mogłoby sugerować zmniejszanie koncentracji nośników. Z obniżaniem temperatury R_H rośnie, i dla $T = 2 \text{ K}$ osiąga wartość $R_H = 5.27 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$. Szczegółowego omówienia możliwych przyczyn takiego zachowania R_H dokonamy w następnym rozdziale, poświęconym trójwarstwom Si/Nb/Si.

Podsumowanie

W rozdziale tym opisano wyniki badań warstw niobowych o różnej grubości osadzanych bez krzemowej warstwy ochronnej. Stwierdzono, że warstwy ulegają silnemu utlenieniu, co powoduje szybki wzrost oporu i zanik nadprzewodnictwa dla $d < 10 \text{ nm}$. Jednocześnie warstwy stają się amorficzne dla $d < 8 \text{ nm}$. Badania magnetooporu najcieńszej warstwy, w której występuje nadprzewodnictwo ($d = 10 \text{ nm}$) pokazały, że przyłożenie pola magnetycznego niszczy nadprzewodnictwo, ale nie obserwuje się przejścia nadprzewodnik-izolator, lecz przejście do stanu metalicznego (nienadprzewodzącego) o dużym oporze. Ze względu na silne, i zmieniające się w funkcji grubości utlenienie warstw niezupełnie jest jasne, jaki jest charakter tego stanu metalicznego. Dlatego zdecydowano się nie kontynuować dalszych badań silnie utlenionych warstw.

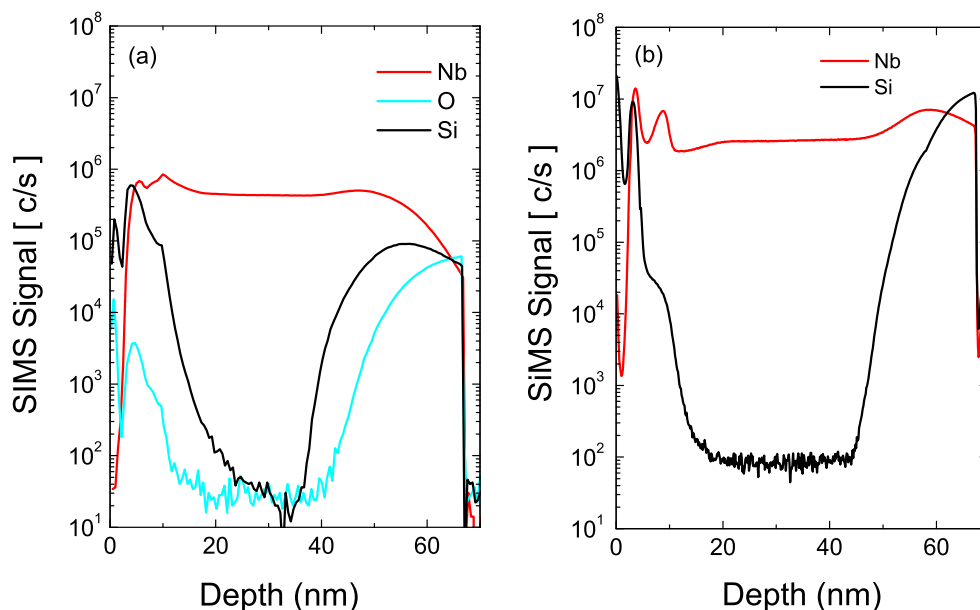
4.2 Trójwarstwy Si/Nb/Si

4.2.1 Własności strukturalne

Tematem tego rozdziału są własności ultracienkich warstw niobu, które osadzono pomiędzy dwiema krzemowymi warstwami ochronnymi, zapobiegającymi dyfuzji tlenu w głąb warstwy niobu, zarówno ze strony powierzchni, jak też od strony podłoża. W przypadku wszystkich trójwarstw Si/Nb/Si ochronne warstwy krzemowe miały taką samą grubość 10 nm. Natomiast grubość warstwy niobowej była zmniejszana od 50 nm do 1.1 nm.

Na Rys. 4.5 pokazano wynik badania metodą SIMS stopnia utlenienia trójwarstwy z warstwą Nb o grubości 50 nm. Próbka była badana wiązką pierwotnych jonów Cs^+ (a) oraz O_2 (b). Początek wejścia wiązki do warstwy odpowiada zeru na osi x, pierwsze około 10 nm odpowiadają warstwie Si, dalej jest warstwa Nb o grubości $d \approx 50 \text{ nm}$ i następnie druga warstwa Si. Wielkość rejestrowanego sygnału, która jest na osi y, odpowiada zawartości materiału na danej głębokości wnikania wiązki. Rozdzielczość głębokościowa dla jonów O_2 jest lepsza, ale w celu zbadania stopnia utlenienia warstw konieczne było użycie jonów innych niż O_2 ; badanie to wykonano przy pomocy jonów Cs^+ . Na Rys. 4.5(a) widzimy, że krzem dobrze chroni wnętrze warstwy od utlenienia, czerwona krzywa odpowiadająca niobowi nie przeplata się z krzywymi dla tlenu i krzemu. Natomiast Rys. 4.5(b) pokazuje, że dla głębokości wnikania od 15 nm do 45 nm warstwa Nb nie zawiera żadnej przymieszki krzemu. Pochyle krzywe na granicy Si/Nb najprawdopodobniej świadczą o sporych nierównościach powierzchni (chropowatości) osadzanych warstw. Wynik taki może także wskazywać na interdyfuzję krzemu do niobu. Ta ostatnia możliwość nie może

być jednak definitywnie zbadana tą metodą, ponieważ w trakcie zdejmowania wierzchnich warstw przy pomocy wiązki jonów może następować wymieszanie krzemu i niobu na międzypowierzchni Si/Nb. Niewielka różnica w szerokości poziomej części krzywej dla Si na (a) i (b) może wynikać z różnicy chropowatości w różnych miejscach próbki.



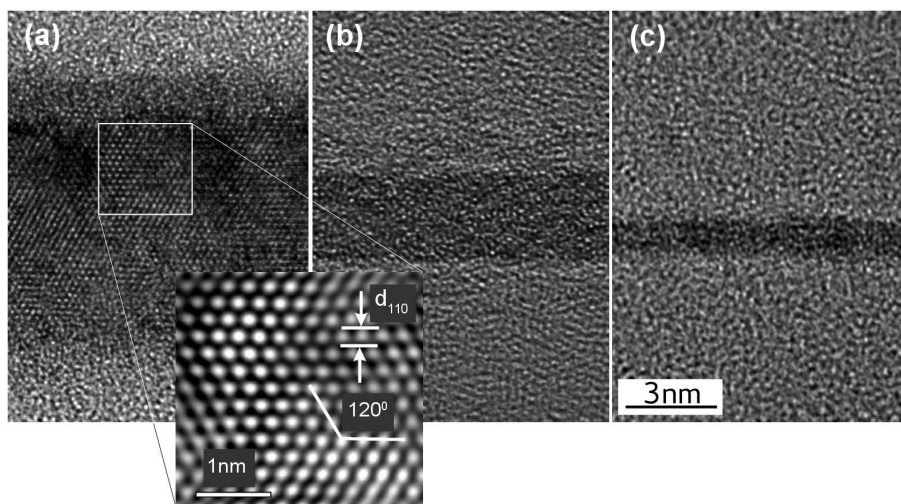
Rysunek 4.5: Rezultat badań na SIMS trójwarstwy Si/Nb/Si o grubości $d = 500\text{\AA}$. (a) Próbkę naświetlana wiązką jonów pierwotnych Cs^+ . (b) Próbkę naświetlana wiązką jonów pierwotnych O_2^+ .

Badania strukturalne i mikrostrukturalne trójwarstw Si/Nb/Si zostały wykonane przy pomocy wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM) oraz przy pomocy pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Ponieważ szkło jest izolatorem, to w trakcie badania na powierzchni próbki zbierałby się ładunek elektryczny odchylający wiązkę, i obraz byłby niestabilny. Dlatego w celu wykonania zdjęć przy pomocy HRTEM trójwarstwy osadzono na podłożach krzemowych, używając takich samych parametrów wzrostu, jak dla trójwarstw osadzanych na szkle.

Wyniki pomiarów na mikroskopie transmisyjnym pokazały, że grubość warstwy Nb jest większa od nominalnej grubości, wyliczonej z cechowania przy pomocy dyfrakcji niskokątowej dla próbek o $d = 50\text{ nm}$; błąd oceny grubości wzrasta w miarę zmniejszania d . Dlatego dla wszystkich warstw o $d < 10\text{ nm}$ wykonano dokładne pomiary grubości na podstawie zdjęć HRTEM. W dalszej części pracy używane są grubości wyznaczone z HRTEM.

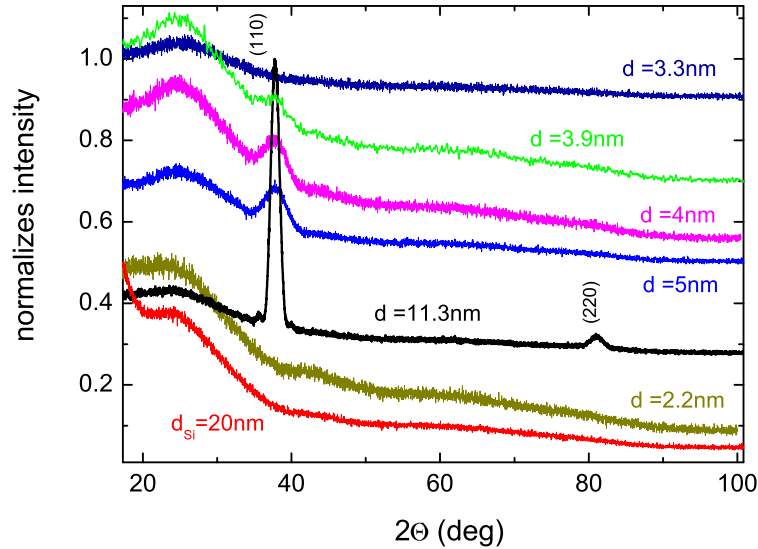
Na Rys. 4.6 pokazane są przykłady przekrojów poprzecznych otrzymanych przy pomocy HRTEM dla trzech trójwarstw, o grubościach 11.3 nm, 3.3 nm, oraz 1.2 nm [101]. Jaśniejsze obszary na górze i na dole każdego z tych zdjęć przedstawiają warstwę ochronną Si (amorficzną); natomiast ciemniejsza jest warstwa Nb, usytuowana pośrodku. Kierunek wzrostu trójwarstw na zdjęciach jest od góry do dołu. Pomiedzy krzemem, a niobem widać ostrą granicę, co wskazuje na raczej niewielką interdyfuzję. Na zdjęciu grubej warstwy niobu, $d = 11.3\text{ nm}$ [Rys. 4.6 (a)], widać, że warstwa niobu osadzana w początkowej

fazie wzrostu, czyli przy górnej granicy Si/Nb, jest amorficzna. Jej grubość wynosi około 2 nm. Podobny wzrost warstewki amorficznej na granicy Si/Nb był obserwowany przy wzroście supersieci Si/Nb [102]. Oznacza to, że dopiero, gdy grubość osadzonego niobu przekracza ok. 2 nm, niob zaczyna krystalizować, czyli zaczynają się formować krystaliczne ziarna o rozmiarze poprzecznym około 3 nm, co jest zaznaczone na zdjęciu przy pomocy białego konturu. Wklejka na rysunku Rys. 4.6 (a) pokazuje transformatę Fouriera z obszaru warstwy zawierającego ziarno niobu o strukturze bcc i orientacji $\langle 111 \rangle$. Natomiast Rys. 4.6 (b) i (c) pokazują, że cienkie warstwy Nb są amorficzne w obszarze całej grubości próbki.



Rysunek 4.6: Zdjęcia HRTEM trójwarstw z warstwami Nb o grubości $d = 11.3$ nm (a), 3.3 nm (b), oraz 1.2 nm (c). Kolejność warstw na zdjęciu (od góry): amorficzny Si, warstwa Nb i amorficzny Si. Wklejka na dole pokazuje transformatę Fouriera, dla obszaru zaznaczonego na zdjęciu (a) białym konturem.

Rys. 4.7 pokazuje dyfraktogramy rentgenowskie dla trójwarstw o różnej grubości warstwy niobowej oraz dla warstwy krzemu o grubości 20 nm. W przypadku warstwy Si występuje wyłącznie szerokie maksimum, przy małym kącie Θ , co wskazuje na amorficzny charakter materiału. Wnioskujemy stąd, że warstwa Si jest amorficzna. Również w przypadku trójwarstw o grubościach warstwy niobu $d < 3.3$ nm, nie ma żadnych pików poza maksimum pochodzącym od struktury amorficznej, co dowodzi, że ultracienkie warstwy Nb są amorficzne. Natomiast dla $d = 11.3$ nm widoczne są dwa piki, oznaczone na rysunku (110) oraz (220), które odpowiadają strukturze krystalicznej bcc (ang. body centered cubic) i grupie przestrzennej $Im\bar{3}m$. Wyznaczona z położenia tych pików stała sieci równa jest 3.36 ± 0.01 Å, co jest niewiele większe od stałej sieci dla niobu objętościowego, równej 3.3 Å. Ze zmniejszeniem grubości warstw intensywność pików dyfrakcyjnych maleje i ulegają one poszerzeniu. W przypadku trójwarstwy $d = 3.9$ nm pozostaje już tylko jedno, słabo widoczne, maksimum (110). Taka ewolucja sugeruje, że trójwarstwy o grubościach niobu w zakresie $3.9 \text{ nm} < d < 6 \text{ nm}$ zawierają wprawdzie polikrystaliczną część warstwy, ale jej grubość jest porównywalna z grubością części amorficznej, i maleje wraz ze zmniejszaniem d .



Rysunek 4.7: Dyfraktogramy dla trójwarstw Si/Nb/Si o różnej grubości warstwy niobowej, d , oraz dla warstwy krzemowej bez niobu, $d_{Si} = 20$ nm.

Warto zauważyć, że amorficzna warstewka niobu w próbce o $d = 11.3$ nm ma grubość około 2 nm, natomiast próbki o $d < 3.9$ nm już są całkowicie amorficzne. Prawdopodobnie niob zaczyna krystalizować, gdy grubość osadzonej warstwy Nb przekracza 3 nm, ale przy dalszym zwiększaniu grubości polikrystalicznej części warstwy następuje częściowa krystalizacja już osadzonej amorficznej warstewki, tak, że grubość tej ostatniej zmniejsza się do około 2 nm.

Podsumowanie

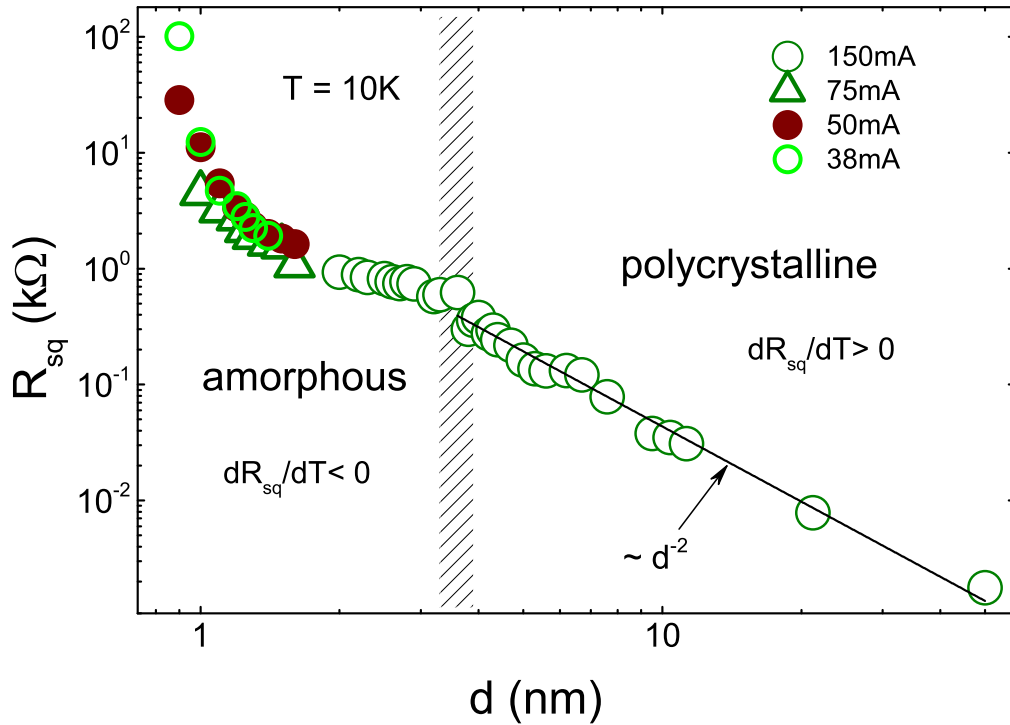
Analiza struktury trójwarstw pokazała, że ochronne warstwy krzemu są amorficzne. Także ultracienkie warstwy Nb dla $d < 3.9$ nm są amorficzne. Gdy grubość Nb przekracza 6 nm, warstwa niobu jest polikrystaliczna, z wyjątkiem cienkiej amorficznej warstewki na granicy Si/Nb, która tworzy się w pierwszej fazie wzrostu warstwy niobu. Warstwy o grubości $3.9 \text{ nm} < d < 6$ nm mają charakter mieszany, innymi słowy zawierają część polikrystaliczną i amorficzną o porównywalnych grubościach.

4.2.2 Własności transportowe

Opór elektryczny na jednostkę powierzchni, R_{sq} , dla wszystkich trójwarstw był zmierzony na wytrawionej strukturze typu "Hall-bar" (Rys. 3.7) zasilanej prądem dc , w zakresie temperatur: 300 K - 4.2 K, w trakcie powolnego schładzania próbki. Na Rys. 4.8 pokazana jest zależność oporu od grubości warstwy niobu w $T = 10$ K. Obszar zacieniony pokazuje w przybliżeniu położenie przejścia od próbek amorficznych ($d < 3.3$ nm) do próbek "mieszanych", z ziarnami polikrystalicznymi; przejście to zachodzi w pobliżu $d \sim 4$ nm. Mniej więcej w tym samym zakresie d zachodzi także zmiana zachowania zależności oporu od temperatury. Mianowicie dla próbek polikrystalicznych opór rośnie ze wzrostem temperatury, $dR_{sq}/dT > 0$, co jest typowym zachowaniem dla metalu. Nato-

miast dla próbek amorficznych opór rośnie ze zmniejszaniem temperatury, $dR_{sq}/dT < 0$, co jest charakterystyczne dla półprzewodników. Taka zmiana świadczy o zwiększeniu nieporządku w warstwach, co prowadzi do lokalizacji nośników prądu.

W przypadku próbek amorficznych różnym kolorem oraz kształtem punktów pomiarowych zaznaczono wyniki dla trójwarstw, dla których w trakcie wzrostu Nb użyto różnego prądu osadzania, I (jak było opisane w rozdz. 4). Zmniejszenie prądu osadzania wydłuża czas osadzania niobu co powoduje wzrost bardziej nieuporządkowanych próbek. W wyniku otrzymuje się warstwy niobu o zwiększonym oporze i silniejszym wzroście oporu z obniżaniem temperatury.

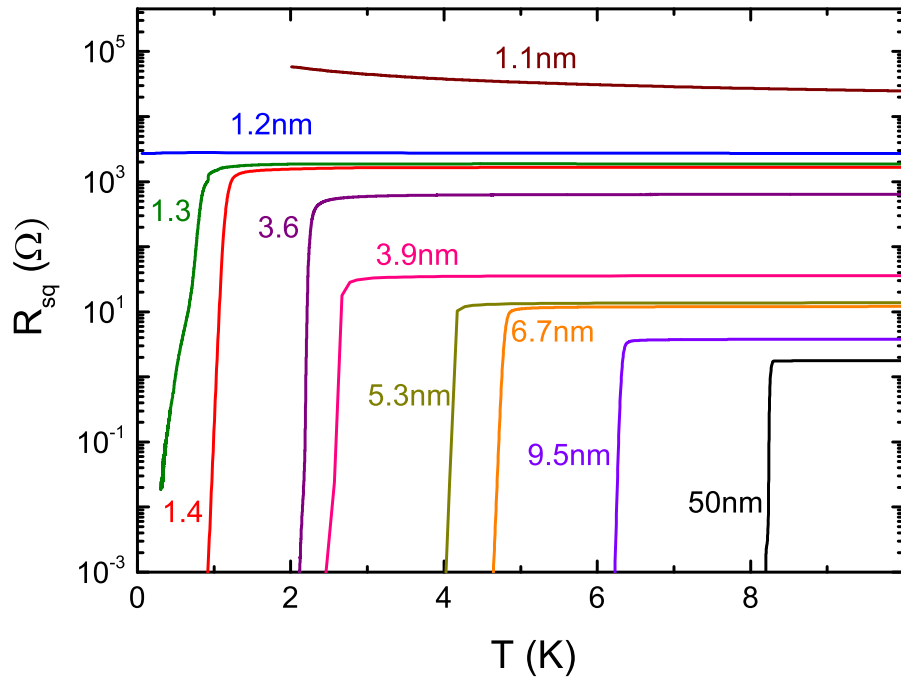


Rysunek 4.8: Zależność oporu na jednostkę powierzchni, R_{sq} , od grubości warstwy Nb, różny kształt i kolor symboli odpowiada różnemu prądowi osadzania warstwy Nb.

Dla próbek polikrystalicznych zależność $R_{sq}(T)$ jest proporcjonalna do d^{-2} , co na rysunku odpowiada linii prostej. Takie zachowanie było przewidziane w teoretycznych pracach [103, 104], w których obliczono wpływ rozpraszania na granicach cienkiej warstwy metalicznej na jej opór. W pracy [105], oprócz wpływu rozpraszania na granicach warstwy (film-boundary scattering), bierze się też pod uwagę rozpraszanie na granicach ziaren (grain-boundary scattering). Doświadczalnie obserwowano takie zachowanie w obu typach warstw: krystalicznych warstwach Nb o grubościach $d > 2$ nm, osadzonych na szafirze [75, 76] i polikrystalicznych warstwach Al [105]. Ponieważ zależność d^{-2} istnieje dla wszystkich grubości polikrystalicznych warstw, to prawdopodobnie rozpraszanie na granicach ziaren w naszych próbkach jest ważnym mechanizmem rozpraszania. Warto zauważyć, że charakter zależności d^{-2} zachowuje się i dla amorficznych próbek ($I = 75$ mA), w których nie istnieją ziarna polikrystaliczne i droga swobodna jest bardzo krótka. Prawdopodobnie występują inne mechanizmy rozpraszania zależne od d , na przykład

zwiększenie gęstości defektów wraz ze zmniejszaniem grubości warstw.

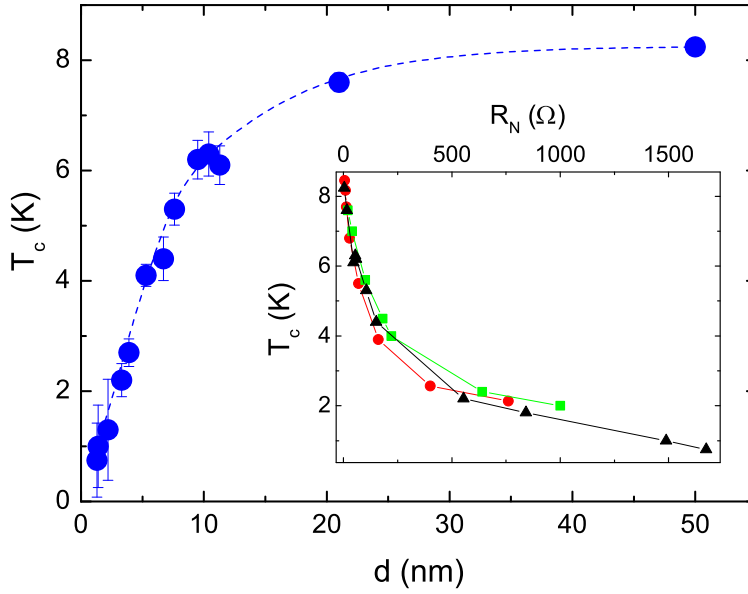
Ewolucja zależności $R_{sq}(T)$ ze zmniejszeniem d pokazana jest na Rys. 4.9. Ze zmniejszaniem d temperatura krytyczna T_c monotonicznie maleje, zaś opór w stanie normalnym monotonicznie rośnie; istnieje korelacja między tymi wielkościami. Świadczy to o tym, że warstwy są jednorodnie nieuporządkowane (jak było opisane w rozdziale 2.3). Wszystkie warstwy o grubościach $d \geq 1.3$ nm są nadprzewodzące, zaś opór dla próbki $d = 1.2$ nm w niskich temperaturach słabo zmienia się z temperaturą. Natomiast dla próbek o grubościach $d < 1.2$ nm opór rośnie ze zmniejszaniem T . Próbka o $d = 1.2$ nm jest przejściowa pomiędzy próbkami nadprzewodzącymi, a nienadprzewodzącymi. Możemy także zaobserwować poszerzenie przejścia nadprzewodzącego dla mniejszych d , a dla $d = 1.3$ nm przejście nie jest jednorodne.



Rysunek 4.9: Ewolucja zależności temperaturowej R_{sq} dla próbek o różnej grubości. Grubość jest pokazana obok każdej krzywej.

Wpływ grubości warstwy niobu na temperaturę przejścia do stanu nadprzewodzącego T_c pokazany jest na Rys. 4.10. Wielkość T_c zdefiniowana jest jako temperatura, przy której opór próbki spada do połowy wartości obserwowanej w stanie normalnym, $0.5 \times R_N$, gdzie R_N jest oporem w stanie normalnym w temperaturze tuż powyżej przejścia nadprzewodzącego. Natomiast szerokość przejścia, zaznaczona na Rys. 4.10 przy pomocy pionowych kresek, jest różnicą między temperaturami, dla których opór wynosi $0.9 \times R_N$ oraz $0.1 \times R_N$. Warstwa o grubości 1.3 nm ma $T_c = 0.75$ K, natomiast próbka $d = 1.2$ nm nie jest nadprzewodząca, ale w bardzo niskich temperaturach jej opór maleje, co wskazuje na obecność fluktuacji nadprzewodzących. We wkładce przedstawiono zależność T_c od R_N dla trójwarstw Si/Nb/Si (czarne trójkąty). Zależność ta porównana jest z podobnymi zależnościami dla warstw Nb osadzonych metodą naparowania przy pomocy wiązki elektronowej na szafirowych podłożach (zielone kwadraty) [75] i metodą rozpylania ka-

todowego na krzemowych podłożach (czerwone kółka) [78]. Widać, że zależność $T_c(R_N)$ jest podobna dla wszystkich rodzajów warstw. Wreszcie, warto podkreślić, że w porównaniu do warstw Nb bez ochronnej warstwy krzemowej (Rozdział 4.1) T_c jest wyższe w trójwarstwach Si/Nb/Si. I tak na przykład, trójwarstwa o $d = 15$ nm posiada $T_c = 7.5$ K, podczas gdy warstwa Nb o tej samej grubości, ale bez osłony ma $T_c = 4.28$ K. Dobrze zatem widać wpływ ochrony z krzemu na T_c : niob nie utlenia się, dzięki czemu może być osiągnięty stan nadprzewodzący w ultracienkich warstwach.

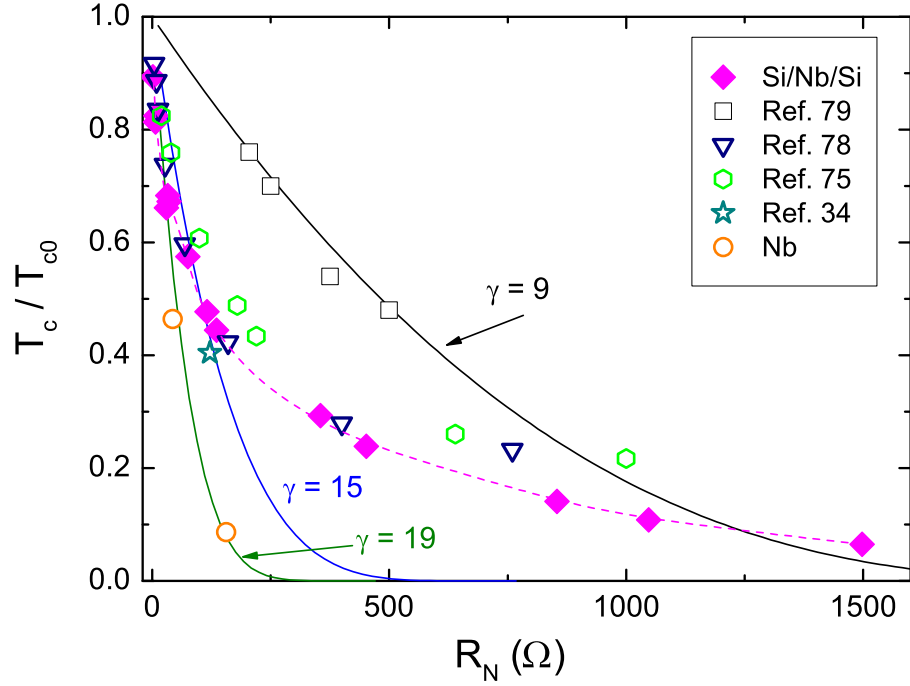


Rysunek 4.10: Zależność temperatury przejścia T_c od grubości warstwy. Linia przerywana narysowana jest dla lepszej wizualizacji przebiegu punktów doświadczalnych. We wklejce pokazano zależność $T_c(R_N)$ dla trójwarstw Si/Nb/Si (czarne trójkąty), oraz dane dla innych warstw Nb z literatury, [75] (zielone kwadraty), [78] (czerwone kółka).

Zjawisko obniżania T_c wraz ze zmniejszaniem grubości cienkich warstw związane jest zwykle ze wzrostem nieporządku w takich warstwach. Teoria Finkel'steina dla jednorodnie nieuporządkowanych warstw uwzględnia to, że nieporządek zmniejsza ekranowanie oddziaływania kolumbowskiego pomiędzy nośnikami i zwiększa rozpraszanie na domieszkach, co prowadzi do obniżenia T_c [36, 106]. Zróbmy analizę naszych wyników w świetle tej teorii. Zgodnie z nią, T_c może być wyrażone jako funkcja R_N oraz elastycznego czasu dyfuzji, τ (czyli czasu pomiędzy dwoma zderzeniami w idealnym kryształ, w modelu Drudego),

$$\frac{T_c}{T_{c0}} = e^{\gamma} \left(\frac{\frac{1}{\gamma} - \sqrt{\frac{t}{2} + \frac{t}{4}}}{\frac{1}{\gamma} + \sqrt{\frac{t}{2} + \frac{t}{4}}} \right)^{\frac{1}{\sqrt{2t}}} \quad (4.1)$$

gdzie $t = \frac{R_N e^2}{\pi h}$, $\gamma = \ln \left(\frac{h}{k_B T_{c0} \tau} \right)$ oraz $T_{c0} = 9.22$ K jest temperaturą przejścia do stanu nadprzewodzącego w objętościowym niobie.



Rysunek 4.11: Zależność T_c/T_{c0} od R_N dla Si/Nb/Si z różną grubością Nb (pełne romby), dla warstw niobowych bez osłony krzemowej (pomarańczowe kółka otwarte) oraz dla warstw Nb osadzonych innymi metodami na innych podłożach (symbole otwarte), Ref. [79] - czarne kwadraty, Ref. [78] - granatowe trójkąty, Ref. [75] - zielone sześciokąty, Ref. [34] - gwiazdka. Amarantowa przerywana linia narysowana jest dla lepszej wizualizacji przebiegu punktów doświadczalnych. Linie ciągłe odpowiadają teorii Finkel'steina: dla $\gamma = 9$ - czarna, dla $\gamma = 15$ - granatowa oraz dla $\gamma = 19$ - zielona.

Rysunek 4.11 pokazuje porównanie naszych wyników z teorią Finkel'steina oraz z wynikami dla warstw niobowych [101], osadzonych na różnych podłożach różnymi metodami [34, 75, 78, 79]. Wyniki przedstawiono w postaci zależności T_c/T_{c0} od R_N . Linie ciągłe odpowiadają teoretycznemu modelowi Finkel'steina dla parametru $\gamma = 9$ (czarna linia) i 15 (granatowa). Dobrze jest widoczne, że model teoretyczny nie opisuje zależności $T_c(R_N)$ w całym zakresie R_N . Jeśli dla $R_{sq} \lesssim 200 \Omega$ dane doświadczalne można opisać modelem Finkel'steina z parametrem $\gamma = 15$, to dla ultracienkich warstw (duże R_N) obniżenie T_c ze zwiększeniem oporu odbywa się wolniej niż przewiduje model. Warto zauważyć, że $R_N \simeq 200 \Omega$ występuje dla $d \simeq 5 \text{ nm}$, co jest bliskie obszarowi, w którym zachodzi przejście od warstw polikrystalicznych do amorficznych.

Bardzo podobne zachowanie obserwuje się dla innych warstw Nb, osadzonych na innych podłożach innymi metodami [34, 75, 78]. Istotnie inne zachowanie występuje jedynie dla próbek opisanych w pracy [79], które mają wyższe T_c , i zależność $T_c(R_N)$ jest w ich przypadku nieźle opisana krzywą teoretyczną z parametrem $\gamma = 9$. Są to jednak warstwy epitaksjalne, osadzone w wysokiej temperaturze (660 °C) na podłożach szafirowych; stąd charakteryzują się one mniejszym nieporządkiem niż wszystkie pozostałe rodzaje warstw. Ale w warstwach tych obserwowano interdyfuzję (na głębokość około 2 monowarstw), w wyniku czego ultracienkie próbki są nienadprzewodzące. Dlatego w ich przypadku brak

jest danych doświadczalnych dla bardzo cienkich warstw.

Warto zauważyć, że dane dla warstw Nb bez krzemowej osłony, opisanych w rozdziale 5.1 (kółka pomarańczowe otwarte na Rys. 4.11) dobrze układają się na krzywej teoretycznej z parametrem $\gamma = 19$ (zielona linia ciągła). Szybki spadek T_c dla warstw niobowych może także spowodować obecność warstwy tlenku niobu, która mocno tłumi T_c [107–109].

$d(\text{nm})$	$T_c(\text{K})$	$R_N(\Omega)$	$l(\text{nm})$ [80]	$l(\text{nm})$ [110]	$l(\text{nm})$ [111]	$\xi(\text{nm})$	κ
1.3	0.6	1873	0.15	0.21	6.3	2.46	133
1.4	1.1	1638	0.16	0.22	8.9	2.52	127
2.2	1.3	886	0.2	0.26	2.3	2.74	108
3.3	2.2	576.4	0.2	0.27	2.1	2.79	104
3.9	2.7	355.2	0.27	0.36	3.2	3.22	78
5.3	4.1	136	0.5	0.7	3	4.5	40
6.7	4.4	120.9	0.46	0.62	2.6	4.23	45
7.6	5.3	75	0.65	0.84		4.92	33
9.5	6.3	38	1.02	1.34	3	6.22	21
11.3	6.31	30.8	1.1	1.38	3.2	6.31	20
16	7.5	6.7	3.45	3.36		9.85	8
20	7.8	7.2	2.56	2.6	3.7	8.66	11
50	8.24	1.78	4.17	4		10.74	7

Tabela 4.1: Podstawowe parametry warstw Nb w trójwarstwach Si/Nb/Si: grubość Nb, d , temperatura krytyczna, T_c , opór na jednostkę powierzchni w stanie normalnym w temperaturze 10 K, R_N , średnia droga swobodna, l , oszacowana trzema metodami, na podstawie prac [80], [110] i [111] oraz długość koherencji, ξ , i parametr Ginzburga-Landaua, κ .

Stopień nieporządku w warstwie można scharakteryzować wielkością iloczynu $k_F l$, gdzie k_F jest wektorem falowym Fermiego, zaś l jest średnią drogą swobodną nośnika [112]. Małe wartości $k_F l$ są charakterystyczne dla bardziej nieuporządkowanego układu. W celu oszacowania l najczęściej jest wykorzystywany wzór $\rho l = \text{const}$, gdzie $\rho = R_{sq} d$. Dla niobu o strukturze krystalicznej określono, że stała ta ma wartość $\rho l = 3.7 \times 10^{-12} \Omega \text{ cm}^2$ [80]. W przypadku naszych trójwarstw stała ta może być wykorzystana tylko dla $d > 5 \text{ nm}$, ponieważ cieńsze warstwy są częściowo lub całkowicie amorficzne. W związku z tym dla oszacowania l w warstwach amorficznych wykorzystano dane z artykułu [110], gdzie pokazano, że iloczyn ρl jest zależny od ρ . Oszacowanie ρ w pracy [110] było ograniczone do wartości oporności $\rho = 50 \mu\Omega \text{ cm}$. Tym niemniej, pokazano tam, że zależność iloczynu ρl od ρ nasycy się dla dużych ρ , i przyjmuje wartość ok. $505 \times 10^{-10} \mu\Omega \text{ cm}^2$. Zatem, w przypadku najcieńszych amorficznych warstw Nb o dużym oporze przyjęto do obliczenia l wartość iloczynu ρl w nasyceniu. W Tablicy 4.1 pokazane są wyniki obliczeń l przy pomocy wzoru stałej z pracy [80] oraz kalibracji z pracy [110]. Dla obu metod otrzymujemy $l < 1$ dla $d < 9.5 \text{ nm}$, ale dla ultracienkich amorficznych warstw wyniki oszacowania metodą z pracy [110] wydają się być bardziej wiarygodne, choć nawet i w tym przypadku dla warstw o grubościach mniejszych od 3.3 nm otrzymujemy wartości l , które są rzędu odległości międzyatomowych. Nasuwa to pewne wątpliwości co do poprawności takiego oszacowania, bo warstwy te są wprawdzie

amorficzne, ale ciągle jeszcze metaliczne.

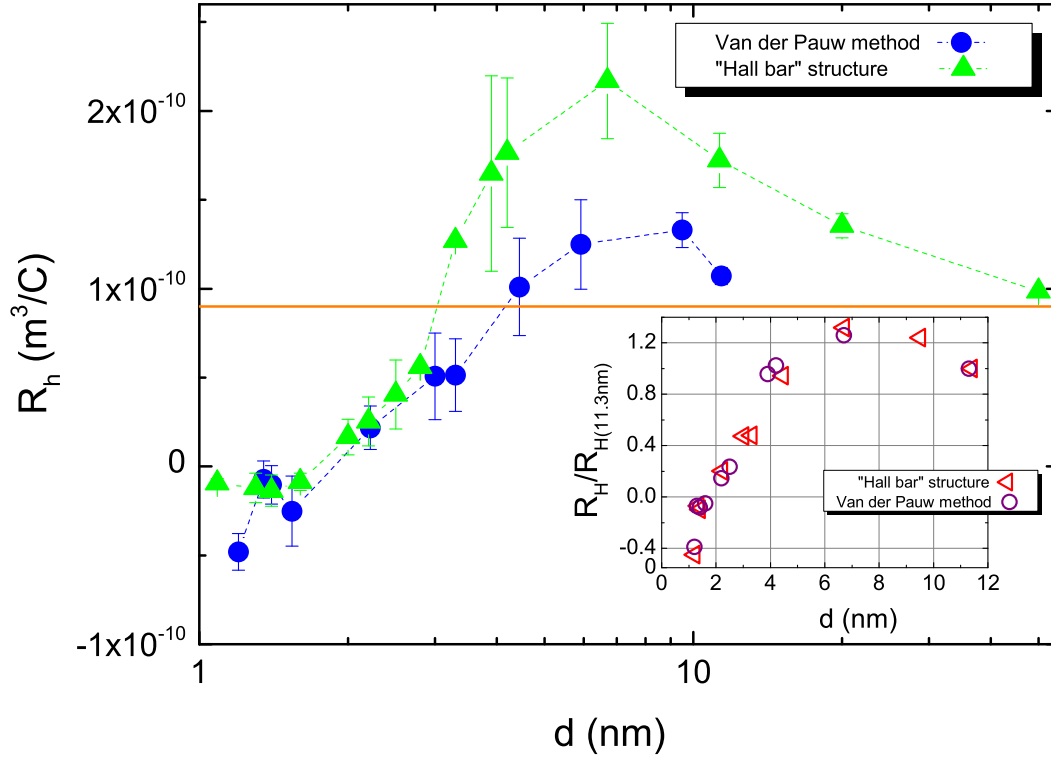
Jeszcze jedna metoda oszacowania l związana jest z wyznaczeniem $-dH_{c2}/dT|_{T_c}$ z eksperymentu i wyliczeniem l przy pomocy wzorów, opartych na teorii Ginzburga-Landaua: $-dH_{c2}/dT|_{T_c} = \Phi_0/(2\pi\xi^2(0)T_c)$, gdzie $\xi(0) = 0.855\sqrt{\xi_0 l}$, ξ_0 - długość koherencji z teorii BCS [111], gdzie wartość ξ_0 dla niobu przyjmujemy 395 Å [109]. Wyniki tego obliczenia zamieszczone są również w Tablicy 4.1. Długość drogi swobodnej otrzymana tą metodą jest większa od l dla obu poprzednich metod. Dla warstw amorficznych, zwłaszcza ultracienkich, różnica ta sięga rzędu wielkości. Wydaje się, że taki wynik jest niefizyczny, i jest prawdopodobnie spowodowany dużą szerokością przejścia nadprzewodzącego w przypadku ultracienkich, nieuporządkowanych warstw; wyznaczanie drugiego pola krytycznego tą metodą nie jest uprawnione. Dlatego ostatecznie dla oszacowania dwóch parametrów stanu nadprzewodzącego, długości koherencji, $\xi(0)$, oraz parametru Ginzburga-Landaua, κ , wykorzystaliśmy wartość l , wyznaczoną przy pomocy metody z pracy [110]. Według teorii Ginzburga-Landaua: $\kappa = \lambda/\xi$, gdzie $\lambda(0) = \lambda_L(0)\sqrt{\xi_0/2.66l}$, zaś $\lambda_L(0)$ jest Londonowską długością wnikania w $T = 0$. Wartość $\lambda_L(0)$ dla niobu wynosi 390 Å [113]. Rezultaty oszacowania zamieszczone są w tablicy 4.1.

Podsumowanie

Pomiary własności transportowych trójwarstw Si/Nb/Si wykazały, że ze zmniejszeniem grubości warstwy Nb opór rośnie i zależność $R_{sq}(T)$ jest proporcjonalna do d^{-2} , co świadczy o obecności rozpraszania na granicach warstwy i na granicach ziaren w warstwach polikrystalicznych, oraz rozpraszania zależnego od d w warstwach amorficznych. Nadprzewodnictwo zanika dla warstw o grubościach mniejszych niż 1.3 nm, ale w warstwie $d = 1.2$ nm obserwuje się fluktuacje nadprzewodzące. Obniżenia T_c trójwarstw nie udaje się opisać w całym zakresie grubości warstw przy pomocy teorii Finkelsteina. Ze względu na ewolucję struktury warstw, od polikrystalicznej do mieszanej i dalej do amorficznej, oszacowanie średniej drogi swobodnej dla ultracienkich warstw jest sprawą nieco niejednoznaczną.

4.2.3 Efekt Halla

W celu zbadania zależności współczynnika Halla, R_H , od grubości warstw niobu, d , przeprowadzono pomiary efektu Halla dwiema metodami: metodą Van der Pauw w zakresie temperatur $4.3 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ oraz w zakresie pól magnetycznych $-2 \text{ T} < B < 2 \text{ T}$, a także na wytrawionych strukturach "Hall-bar" w temperaturach $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ oraz w polach magnetycznych $-9 \text{ T} < B < 9 \text{ T}$. Jak pokazano na Rys. 4.12 dla $T = 60 \text{ K}$, charakter zależności R_H od grubości warstwy jest taki sam dla obu metod, choć wyniki różnią się nieco absolutną wartością otrzymanego współczynnika Halla. Różnica ta wydaje się być związana wyłącznie z użyciem zupełnie innego układu pomiarowego w przypadku obu metod (z innym cechowaniem podstawowych mierzonych wielkości, temperatury, pól magnetycznych, itp.), oraz innych kawałków próbek (z innymi kontaktami). Dowodem na istotne podobieństwo wyników jest zależność od d znormalizowanej wartości współczynnika Halla, $R_H/R_{H(11.3)}$, gdzie $R_{H(11.3)}$ jest wartością R_H dla $d = 11.3 \text{ nm}$. Zależność ta, pokazana we wklejce na Rys. 4.12, jest niemal identyczna w przypadku pomiarów wykonanych obiema metodami.



Rysunek 4.12: Zależność współczynnika Halla od grubości warstwy dla $T = 60$ K. Trójkąty odpowiadają pomiarom struktur typu "Hall bar", kołka - pomiarom metodą Van der Pauw. Linia prosta (pomarańczowa) odpowiada wartości współczynnika dla niobu objętościowego [71]. Wklejka: współczynnik Halla dla obu metod, znormalizowany do wartości R_H dla $d = 11.3$ nm.

Wraz ze zmniejszaniem grubości R_H dla próbek polikrystalicznych rośnie i osiąga maksymalną wartość dla $d = 6.7$ nm. Z dalszym zmniejszaniem d , wartość R_H spada poniżej wartości $R_H = 9 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{C}$ dla objętościowego niobu, Nb_{bulk} (pokazanego cienką czerwoną linią prostą na rysunku). Następnie R_H zmienia znak z dodatniego na ujemny dla ultracienkich warstw, przy $d \approx 1.6$ nm. Zwiększenie R_H ze zmniejszeniem d w cienkich warstwach metalicznych było przewidziane w pracy teoretycznej Sondheimer [104] jako skutek rozpraszania nośników na granicach warstwy. Rozpraszanie na granicach warstwy i granicach ziaren cienkiej warstwy polikrystalicznej powoduje nie tylko zależność $R_{sq}(T) \sim d^{-2}$ ale i podwyższenie współczynnika Halla ze zmniejszeniem grubości warstwy. Natomiast obniżanie R_H dla $d < 6$ nm nie jest opisane przez tę teorię.

Zmiana znaku współczynnika Halla dla ultracienkich warstw niobu nie była dotychczas opisywana w literaturze. W objętościowych próbkach niobu znak nośników jest dodatni, co wiąże się z kształtem powierzchni Fermiego w tym materiale, jak było to opisane w rozdziale 3. Zmiana znaku R_H obserwowana w ultracienkich warstwach sugeruje, że zmianie ulega znak dominujących nośników. Mianowicie, podczas gdy dla polikrystalicznych próbek dominującymi nośnikami są dziury, jak w przypadku Nb_{bulk} , to wraz ze zmniejszeniem grubości warstw coraz większą rolę zaczynają odgrywać elektrony, aż

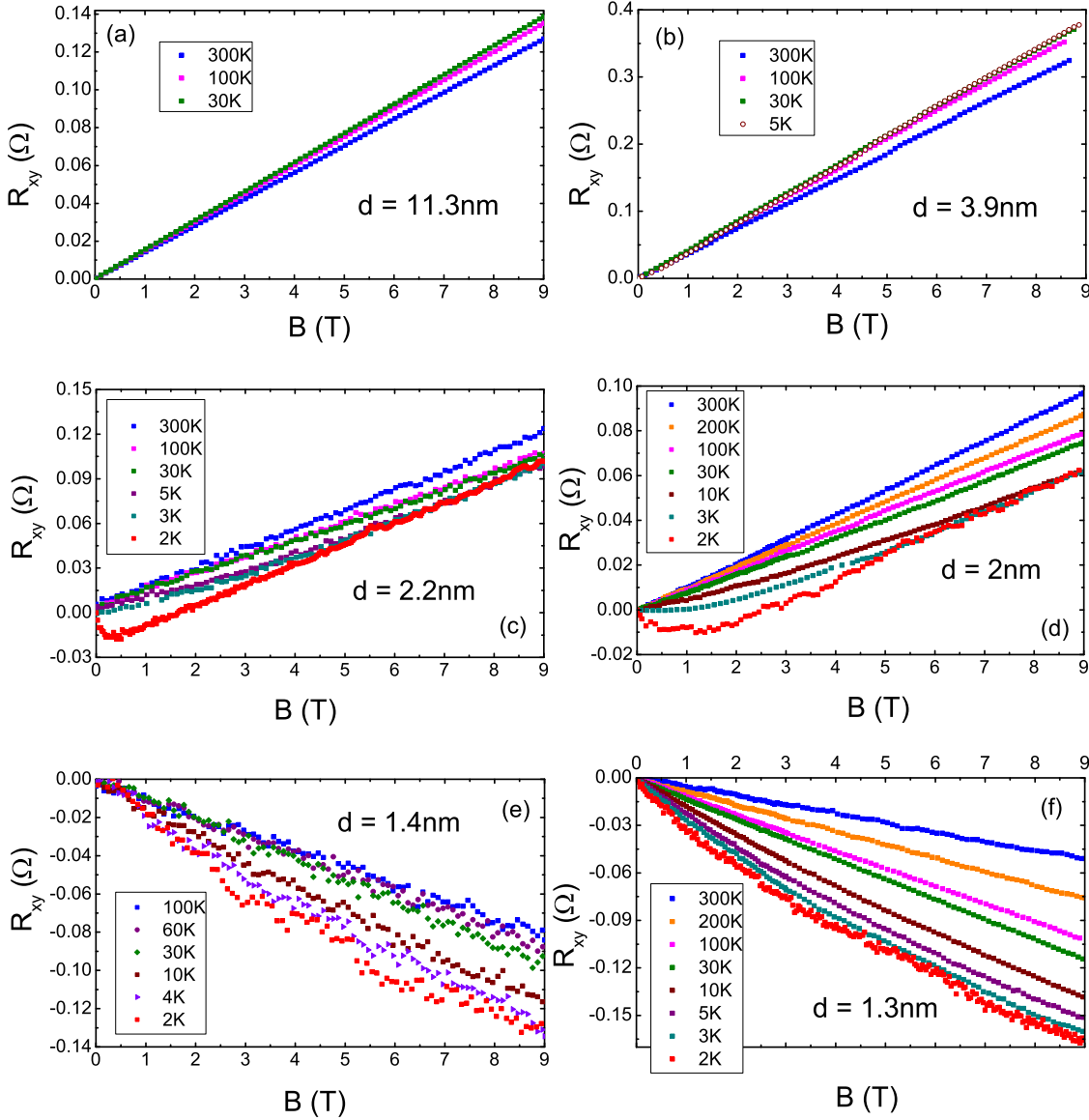
wreszcie dominują one dla ultracienkich warstw.

Istnieje kilka przyczyn, które mogą prowadzić do dominującej roli elektronów w transporcie w trójwarstwach Si/Nb/Si, gdy grubość warstw Nb maleje do bardzo małych wartości. Po pierwsze, na granicy pomiędzy warstwami Nb i Si może tworzyć się ultracienka warstwa krzemku niobu [114], w której nośniki mogą mieć znak ujemny [115]. Po drugie, w amorficznych próbkach modyfikacji może ulegać struktura pasmowa niobu ze względu na poszerzenie pasm wywołane amorfizacją [116]. Wreszcie, nawet jeśli amorfizacja nie wpływa istotnie na strukturę pasmową, to w cienkich warstwach rozpraszanie zależne od d (na granicach warstwy, ziaren, lub wynikłe z amorficznej struktury) może powodować zmniejszenie czasu życia dominujących nośników, czyli dziur, co może w konsekwencji prowadzić do większej roli w transporcie elektronów z trzeciej strefy Brillouina.

Rozważając pierwszą z wyżej wymienionych możliwości zauważmy, że wprowadzenie na granicy dwóch materiałów obecność warstwy przejściowej jest nieunikniona, ale jest ona najprawdopodobniej bardzo cienka i amorficzna, bo badania strukturalne nie wykazują jej obecności. Wydaje się, że wpływ nośników z takiej cienkiej warstewki na transport całej warstwy Nb jest znikomy. Z kolei, modyfikacja struktury pasmowej dla niobu amorficznego również nie wydaje się być dominującą przyczyną zmiany znaku nośników, ponieważ warstwa o grubości 3.3 nm jest już amorficzna, podczas gdy wartość R_H dla niej jest bliska do wartości dla objętościowego niobu. Pozostaje zatem do rozważenia trzecia z wyżej wymienionych możliwych przyczyn zmiany znaku R_H , czyli silne rozpraszanie nośników na granicach cienkiej warstwy. Aby uzyskać więcej informacji pozwalającej na weryfikację tej hipotezy, wykonano bardziej szczegółowe badania zależności efektu Halla od temperatury i pola magnetycznego.

Na Rys. 4.13 przedstawiona jest zależność oporu Halla, R_{xy} , od pola magnetycznego dla szeregu trójwarstw o różnym d [101]. Panele (a) i (b) pokazują wyniki dla próbek polikrystalicznych, o grubościach 11.3 nm oraz 3.9 nm - dla nich zależność $R_{xy}(B)$ jest liniowa i nośniki są dodatnie w całym zakresie pól. Panele (c) i (d) przedstawiają dane dla dwóch następnych warstw, $d = 2.2$ nm oraz $d = 2$ nm. Próbki te są już amorficzne, ale w wysokich temperaturach znak R_H jest jeszcze dodatni, choć wartość R_H jest już znacznie mniejsza od tej dla objętościowego niobu. Wraz z obniżaniem temperatury zależności $R_{xy}(B)$ stają się nieliniowe, zwłaszcza w zakresie słabych pól magnetycznych, wskazując na pojawianie się wpływu ujemnych nośników. Dla $T = 2$ K i w małych polach widzimy wyraźne ujemne nachylenie zależności $R_{xy}(B)$, świadczące o ujemnym znaku nośników. Natomiast ze zwiększaniem pola nośniki dodatnie znów zaczynają dominować. Wreszcie, panele (e) i (f) przedstawiają dane dla ultracienkich warstw, $d = 1.4$ nm i $d = 1.3$ nm, dla których współczynnik Halla w wysokich temperaturach jest ujemny w całym zakresie mierzonych pól magnetycznych, co świadczy o dominującym wpływie elektronów na transport. Warto zwrócić uwagę, że również dla tych próbek obniżanie temperatury prowadzi do (słabej) nieliniowości $R_{xy}(B)$, sugerując, że w wysokich polach wpływ dziur na transport staje się zauważalny.

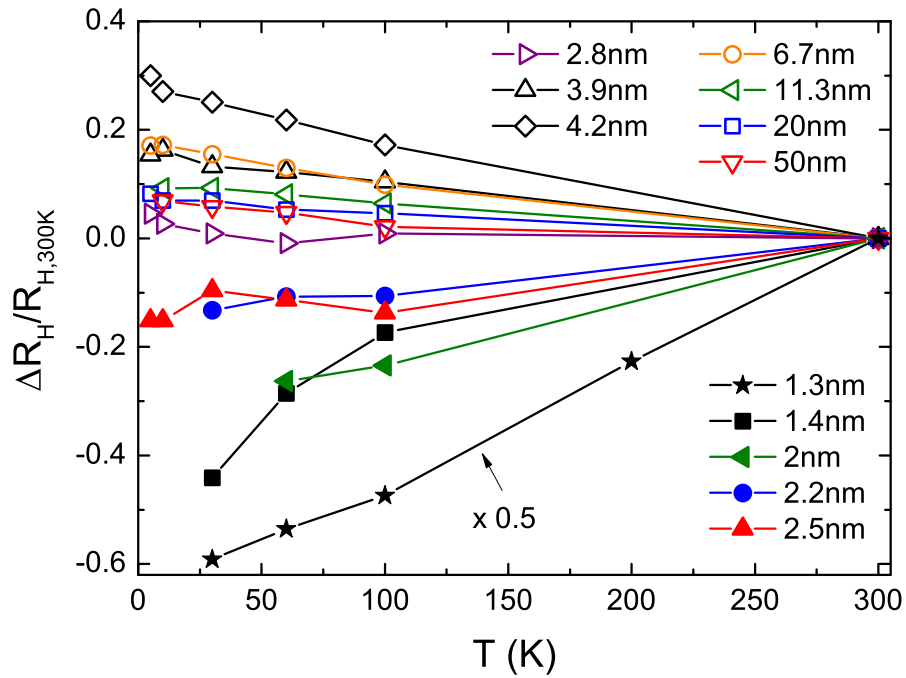
W celu porównania zależności współczynnika Halla od temperatury dla próbek o różnym d na Rys. 4.14 przedstawiono względną zmianę R_H w stosunku do wartości R_H w temperaturze pokojowej, $\Delta R_H / R_H^{300}(T)$, $\Delta R_H(T) \equiv R_H(T) - R_H^{300}$. Przedstawione są dane dla różnych grubości warstwy, przy czym wyniki dla $d = 1.3$ nm są pomnożone przez 0.5. Wartości R_H wyznaczone zostały z $R_{xy}(B)$ przy takich temperaturach, przy których



Rysunek 4.13: Zależność oporu Halla R_{xy} od pola magnetycznego B dla próbek o grubości 11.3 nm, 3.9 nm, 2.2 nm, 2 nm, 1.4 nm oraz 1.3 nm.

zależność ta zachowuje się liniowo. Na rysunku widzimy, że wartość bezwzględna ΔR_H rośnie ze zmniejszeniem T . Natomiast, znak ΔR_H jest dodatni dla grubych próbek, oraz ujemny dla ultracienkich warstw o grubościach poniżej 2.8 nm. Taka zmiana znaku zachodząca przy $d \simeq 2.8$ nm pokazuje, że dla wszystkich cieńszych próbek R_H zmniejsza się przy obniżeniu T . Wynika to z faktu, że w warstwach tych zaznacza się wpływ ujemnych nośników.

Z zależności $R_H(d)$ i $R_{xy}(B)$ jednoznacznie można wyciągnąć wniosek, że w ultracienkich amorficznych warstwach Nb w przewodnictwie prądu uczestniczą dwa rodzaje nośników, dziury i elektrony. Dziury dominują w grubych polikrystalicznych próbkach, podobnie do niobu objętościowego, natomiast elektrony zaczynają mieć większy wpływ przy zmniejszaniu d . Ze względu na małą masę efektywną, wpływ elektronów na trans-



Rysunek 4.14: Zależność $\Delta R_H / R_H^{300}$ od temperatury trójwarstw o różnej grubości d . Dane dla $d = 1.3$ nm są mnożone przez 0.5.

port uwidacznia się szczególnie silnie w małych polach magnetycznych i w niskich temperaturach. W literaturze opisano nieco podobne przypadki zmiany znaku nośników, choć nie dotyczyły one ultracienkich warstw, lecz dość grubych (w porównaniu z naszymi warstwami) monokryształów indu, o grubościach 0.27 mm [117, 118], przy czym efekt zależał od kierunku przepływu prądu.

Dyskutując te wyniki, Hurd [71] proponuje następujące wyjaśnienie zmiany znaku R_H przy zmniejszeniu grubości monokryształu indu. W niskich polach magnetycznych efekt Halla, typowy dla materiału objętościowego, czyli dodatni, jest odzwierciedleniem dominującego rozpraszania nośników na domieszkach. Dziury z drugiej strefy Brillouina są słabiej rozpraszane, zatem mają większy czas relaksacji niż elektrony z trzeciej strefy. Ze zmniejszeniem grubości monokryształu rozpraszanie na jego granicach, które jest dyfuzyjne i izotropowe, zaczyna odgrywać coraz większą rolę, co powoduje wyrównanie czasów relaksacji nośników z drugiej i z trzeciej strefy. Przy dostatecznie silnym rozpraszaniu na granicach lekkie elektrony zaczynają mieć istotny wpływ na transport w niskich polach magnetycznych, co prowadzi do zmiany znaku R_H [117, 118]. Wydaje się, że podobny mechanizm zmiany znaku R_H może występować w przypadku naszych ultracienkich trójwarstw niobowych. Zgodnie z wynikami obliczeń struktury pasmowej dla niobu w trzeciej strefie Brillouina istnieją orbity elektronowe (o czym było wspomniane w rozdziale 3) [68–70]. Chociaż w przypadku cienkich amorficznych trójwarstw trudno mówić o rozpraszaniu na granicach (mamy krótką drogę swobodną), tym niemniej, zależność oporu od grubości, proporcjonalna do d^{-2} , sugeruje, że istnieje jakiś typ rozpraszania zależny od d , który może powodować zwiększenie wpływu ujemnych nośników z trzeciej strefy.

Powracając do przedstawionej na Rys. 4.11 zależności $T_c(R_{sq})$ przypomnijmy, że dla zależności tej obserwujemy zmianę szybkości obniżania T_c ze wzrostem R_{sq} przy $R_{sq} \simeq 200 \Omega$, czyli dla $d \simeq 5 \text{ nm}$. Zwróćmy uwagę na fakt, że właśnie przy tej grubości warstw R_H zaczyna zmniejszać się, co świadczy o zwiększeniu wkładu elektronowego do transportu. Korelacja ta sugeruje, że być może w ultracienkich warstwach Nb, w układzie Si/Nb/Si, rozpraszanie elektronów zwiększa opór, ale nie daje wkładu (lub wkład ten jest bardzo mały) w rozrywanie par Coopera. Taka sytuacja może występować, jeśli elektrony nie uczestniczą w nadprzewodnictwie. Warto zauważyć tutaj, że istnieją sugestie, że brak uniwersalności punktu krytycznego R_Q dla różnych materiałów może być związany z obecnością fermionów (rozerwanych par Coopera) w skończonej temperaturze [12, 13]. Nie można wykluczyć, że w ultracienkich warstwach Nb tymi fermionami są elektrony, które ewidentnie dają wkład do transportu, co widzimy w postaci ujemnego współczynnika Halla.

Wracając z kolei do temperaturowej zależności współczynnika Halla (Rys. 4.14) zauważmy, że zależność taka była badana w innych układach, na przykład w warstwach NbN [119], w warstwach $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [120] lub w warstwach $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ [31]. W przypadku warstw NbN obserwowano, że temperaturowa zmiana R_H rośnie ze zwiększeniem nieporządku (wzrost nieporządku był określony przez zmniejszanie się iloczynu $k_F l$), co zinterpretowano jako wynik wpływu oddziaływania elektron-elektron [119]. Podobnie, R_H wzrasta przy obniżaniu temperatury w przypadku warstw $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [120], co także zaproponowano wyjaśnić obecnością oddziaływań elektron-elektron ($e-e$) [121]. W obu tych układach istnieje jeden rodzaj nośników. Natomiast pomiary efektu Halla na warstwach $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ wykazały obecność ujemnych oraz dodatnich nośników. Zaproponowano, by zależność $R_H(T)$ wytłumaczyć różnicą w zależności temperaturowej ruchliwości dziur, μ_h , i ruchliwości elektronów, μ_e , [31]. Wydaje się, że w przypadku diskutowanych w niniejszej rozprawie wyników dla trójwarstw, obie przyczyny, czyli wpływ oddziaływań $e-e$, jak też różnice w temperaturowych zależnościach ruchliwości dla dwóch typów nośników, mogą odgrywać rolę. Jak pokażemy to w dalszej części rozprawy, w niskich temperaturach, $T < 10 \text{ K}$, oddziaływanie elektron-elektron ma istotny wpływ na transport nośników. W nieuporządkowanym metalu oddziaływanie to jest silnie wzmocnione na skutek dyfuzyjnego ruchu nośników, wprowadzając do oporności wkład, który rośnie z obniżaniem temperatury; w 2-wymiarowych układach wzrost ten jest logarytmiczny [112]. Innym istotnym wkładem do oporności nieuporządkowanego metalu w niskich temperaturach jest wkład wywołany zjawiskiem lokalizacji nośników, które pojawia się na skutek interferencji funkcji falowych. Oba te zjawiska, lokalizacji i oddziaływań, prowadzą do podobnej zależności oporności od temperatury, tzn. logarytmicznego wzrostu z obniżaniem T . Natomiast efekty lokalizacji i oddziaływań mają istotnie różny wpływ na magnetoopór i efekt Halla.

Pokazano teoretycznie, że temperaturowa zmiana współczynnika Halla, wywołana zjawiskami lokalizacji i oddziaływań, jest proporcjonalna do temperaturowej zmiany oporu [121]:

$$\frac{\delta R_H}{R_H} = \gamma \frac{\delta R_{sq}}{R_{sq}}, \quad (4.2)$$

przy czym współczynnik $\gamma = 2B/(B + A)$, gdzie B pochodzi od oddziaływań, zaś A - od lokalizacji. Przy całkowitej dominacji oddziaływania $\gamma = 2$, ale przy $\gamma < 2$ prawdo-

podobnie zwiększa się wpływ lokalizacji [112].

W przypadku trójwarstw omawianych w niniejszej pracy, dokładniejsza analiza pokazuje, że w warstwach o grubości przekraczającej $d = 4$ nm nie obserwujemy wzrostu oporu nawet w niskich temperaturach. Natomiast, wzrost taki pojawia się we wszystkich cieńszych warstwach. Dla takich warstw wykonane zostało porównanie temperaturowych zmian współczynnika Halla i oporu. Tabela 4.2 pokazuje wartości współczynnika γ dla ultracienkich warstw o różnej grubości, przy czym

$$\gamma = \left(\frac{\delta R_H}{R_H} \right) / \left(\frac{\delta R_{sq}}{R_{sq}} \right), \quad \frac{\Delta R_H}{R_H} = \frac{R_H(T) - R_H(300K)}{R_H(300K)}, \quad \frac{\Delta R_{sq}}{R_{sq}} = \frac{R_{sq}(T) - R_{sq}(300K)}{R_{sq}(300K)}.$$

$d(\text{nm})$	γ
2.8	1.14 ± 0.008
2.5	1.57 ± 0.18
2.2	1.67 ± 0.06
1.3	2.1 ± 0.08

Tabela 4.2: Współczynnik γ ze wzoru 4.2.

Z tablicy 4.2 widać, że ze zmniejszeniem grubości warstw γ rośnie, co oznacza, że zwiększa się wpływ oddziaływania e - e . Zatem, z dużą dozą prawdopodobieństwa możemy wnioskować, że to wzrost oddziaływań e - e odbija się na zależności $R_H(T)$ (Rys. 4.14).

Zależność temperaturowa współczynnika Halla istnieje również i dla grubszych, polikrystalicznych warstw, w których $dR/dT > 0$ w całym zakresie temperatur. Teoria, stosowana dla ultracienkich warstw obowiązuje jedynie dla układów nieuporządkowanych, gdzie występuje lokalizacja i $dR/dT < 0$. Prawdopodobnie zależność $R_H(T)$ w warstwach polikrystalicznych można wyjaśnić obecnością rozpraszania na granicach warstw i granicach ziaren. W swojej pracy teoretycznej (wspomnianej wyżej, rozdział 5.2.3) [104] Sondheimer pokazał, że zmiana oporności cienkiej warstwy metalicznej w stosunku do oporności metalu objętościowego zależy od temperatury, natomiast zmiana współczynnika Halla jest niezależna od T . Oporność podłużna występuje jednak we wzorze opisującym R_H , skąd można wnioskować, że R_H zależy od temperatury na skutek rozpraszania.

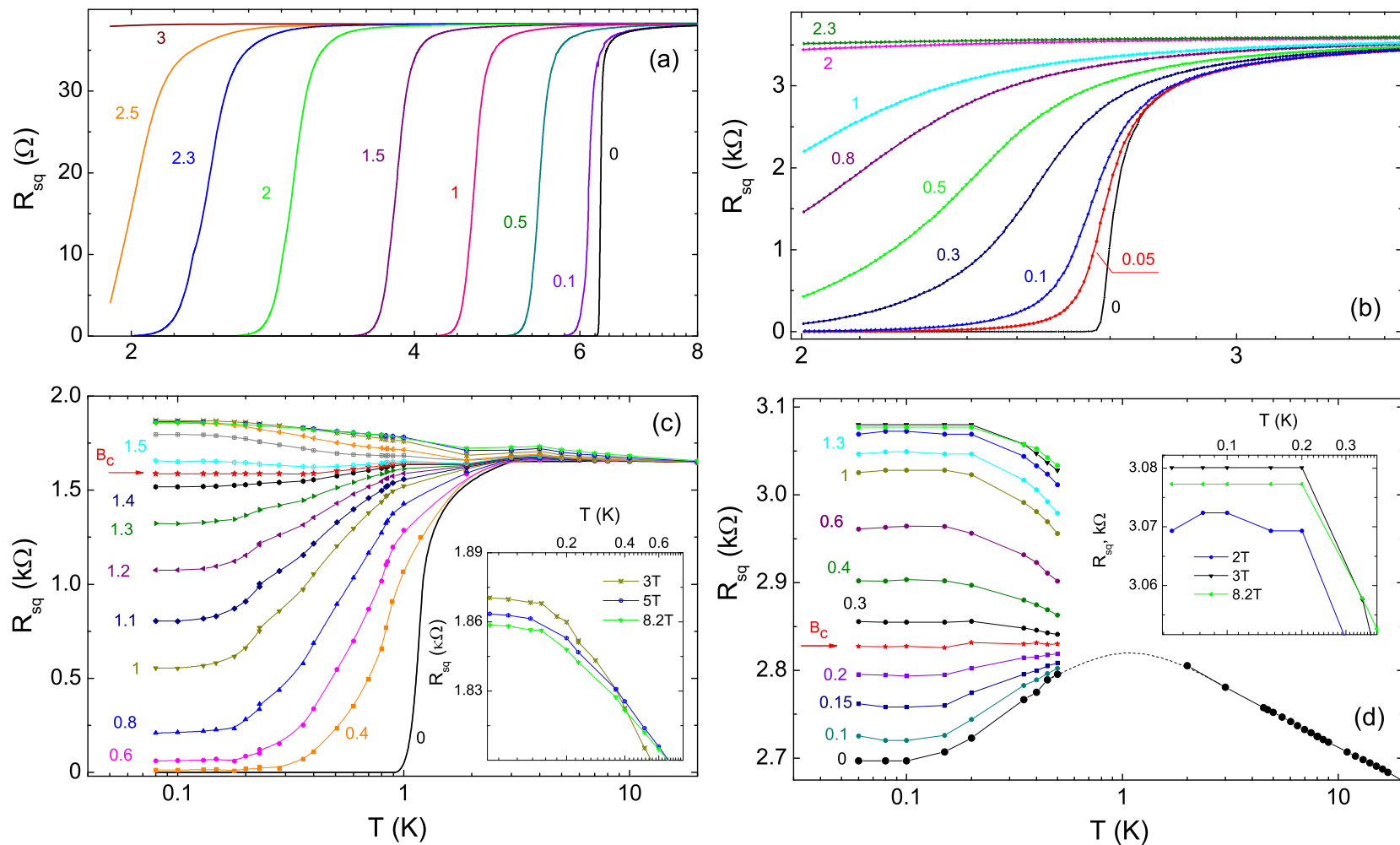
Podsumowanie

Badania efektu Halla w trójwarstwach Si/Nb/Si pokazały, że współczynnik Halla najpierw rośnie ze zmniejszeniem grubości polikrystalicznych próbek, aby następnie zacząć maleć w pobliżu przejścia do struktury amorficznej, aż do zmiany znaku na ujemny w najcieńszych próbkach, $d < 2$ nm. Takie zachowanie R_H świadczy o stopniowym wzroście wpływu ujemnych nośników i ich dominacji w ultracienkich warstwach. Możliwymi przyczynami takiego zachowania (lub kombinacją tych przyczyn) mogą być: obecność ultracienkiej warstwy krzemku niobu, modyfikacja struktury pasmowej w amorficznym niobie i rozpraszanie zależne od d (na granicach warstwy i ziaren, lub/i związane z amorfizacją próbki), co może w konsekwencji prowadzić do większej roli w transporcie elektronów z trzeciej strefy Brillouina. Zależność R_H od temperatury może być skutkiem oddziaływania elektron-elektron oraz rozpraszania.

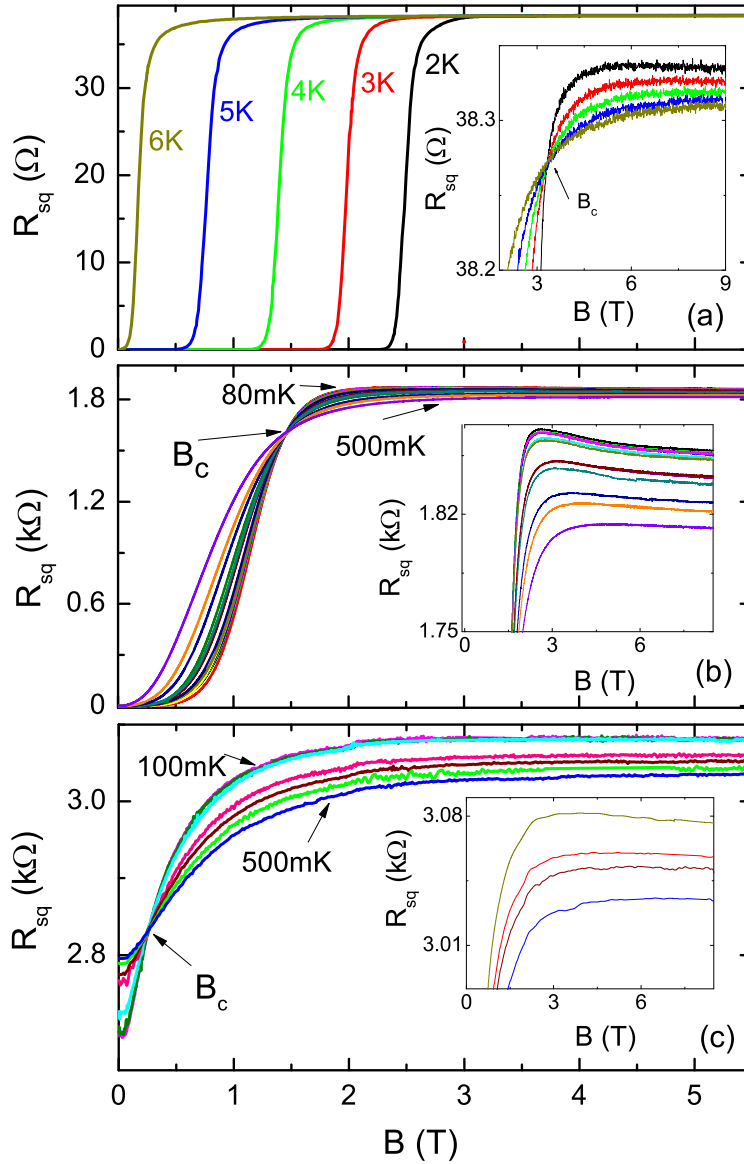
4.2.4 Przejście nadprzewodnik-izolator w Si/Nb/Si

Jak już było wspomniane wyżej, PNI może być wywołane przyłożeniem zewnętrznego pola magnetycznego. W obecnym rozdziale omówimy wpływ grubości warstw na własności przejścia B -PNI. Na Rys. 4.15 pokazana jest zależność $R_{sq}(T)$ dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego B , przyłożonego prostopadłe do płaszczyzny warstwy o grubości równej 9.5 nm (a), 3.9 nm (b), 1.4 nm (c) oraz 1.2 nm (d). Widzimy, że w przypadku warstwy $d = 9.5$ nm zwiększanie pola stopniowo zmniejsza T_c , przy czym szerokość przejścia nadprzewodzącego niemal nie ulega zmianie, aż w polu $B = 3$ T próbka staje się nienadprzewodząca, zaś jej opór słabo się zmienia z obniżeniem temperatury. W przypadku cieńszej warstwy, która jest już prawie całkowicie amorficzna, $d = 3.9$ nm, wzrost pola powoduje gwałtowne poszerzenie przejścia nadprzewodzącego, tak, że dla $B \geq 0.3$ T opór nasycy się do skończonej wartości przy obniżaniu temperatury. Oznacza to, że istnieje opór resztkowy przy temperaturze dążącej do zera. Dla ultracienkiej warstwy, $d = 1.4$ nm, obserwujemy duży zakres pól magnetycznych, dla których występuje nasycanie się oporu. Wreszcie, pojawia się też zjawisko ujemnego magnetooporu, nMr ("negative magnetoresistance"), pokazane w powiększeniu we wklejce Rys. 4.15(c). Próbka o grubości 1.2 nm nie jest nadprzewodząca, ale w zerowym polu magnetycznym poniżej $T = 1$ K występuje obniżenie oporu, które jest tłumione po przyłożeniu pola. Świadczy to o istnieniu fluktuacji nadprzewodzących. W tej warstwie również obserwujemy nMr, jak dokładniej przedstawiono we wklejce. Szczegółowe pomiary oporu w polu magnetycznym wykazały obecność nMr dla ultracienkich warstw o grubościach $d \leq 2.2$ nm. Na rysunkach (c-d) czerwona strzałka pokazuje pole przejściowe, B_c , w którym $R_{sq}(T) \approx \text{const} = R_c$. Stan ten oddziela stany, w których $R \rightarrow 0$ przy $T \rightarrow 0$, lub w których przejście nadprzewodzące nie jest całkowite, czyli istnieje opór resztkowy, mniejszy od R_N przy $T \rightarrow 0$, od stanów, w których $R \rightarrow \infty$ przy $T \rightarrow 0$, lub w których $R \rightarrow \text{const} > R_N$.

We wszystkich czterech warstwach przy $B > B_c$ opór nie rośnie z obniżaniem temperatury tak, jakby należało oczekiwać w przypadku izolatora (czyli eksponencjalnie). Dla pól tuż powyżej B_c w próbkach amorficznych opór rośnie logarytmicznie, co świadczy raczej o występowaniu stanu "złego", czyli nieuporządkowanego metalu, a dla $B \geq 5$ T w próbkach amorficznych R_{sq} zaczyna maleć z temperaturą. Opór warstwy polikrystalicznej, $d = 9.5$ nm oraz warstwy mieszanej, $d = 3.9$ nm, rośnie bardzo wolno z obniżaniem T , i słaby nMr można zauważyć w polach powyżej około 7 T. Takie zachowanie wskazuje na to, że w naszych trójwarstwach nie obserwujemy klasycznego B -PNI, obserwowanego na przykład w InO_x [58] lub w TiN [122], dla których wzrost R jest eksponencjalny dla $T \rightarrow 0$ i $B > B_c$. Zamiast tego, mamy do czynienia z przejściem nadprzewodnik-metal. Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów efektu Halla można powiedzieć, że najprawdopodobniej wysoka koncentracja nośników w ultracienkich warstwach może być przyczyną słabego wzrostu oporu w niskich temperaturach. W rozdziale 4.2.3 pokazane jest, że w amorficznych warstwach, zwłaszcza tych ultracienkich, elektrony wnoszą istotny wkład w przewodnictwo elektryczne. Elektrony te mogą nie uczestniczyć w tworzeniu par Coopera, tworząc zamiast tego ciecz normalną (nienadprzewodzącą). Warto zwrócić uwagę, że hipoteza taka zgodna byłaby z teoriami przewidującymi istnienie niesparowanych fermionów obecnych w fazie metalicznej w zakresie pól $0 < B < B_c$ [7, 66, 67], jak opisane to było w rozdziale 2.3.



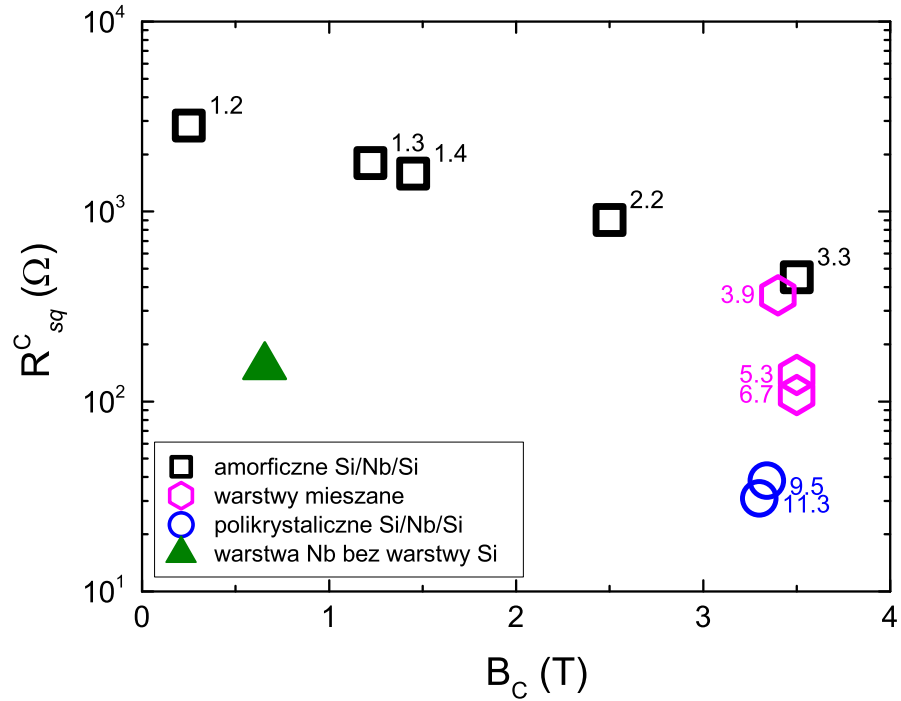
Rysunek 4.15: Zależność $R_{sq}(T)$ w polu magnetycznym prostopadłym do płaszczyzny próbki dla a) $d = 9.5$ nm; b) $d = 3.9$ nm; c) $d = 1.4$ nm; d) $d = 1.2$ nm; wartości pola zaznaczone są przy odpowiedniej krzywej. Wklejki w (c) i (d), pokazujące w powiększeniu $R_{sq}(T)$ w obszarze niskich T i wysokich B , demonstrują obecność ujemnego magnetooporu pojawiającego się w silnym polu magnetycznym.



Rysunek 4.16: Zależność $R_{sq}(B)$ dla różnych temperatur dla warstw o grubościach: a) $d = 9.5$ nm, b) $d = 1.4$ nm, c) $d = 1.2$ nm. Wklejki pokazują w powiększeniu obszar dla $B > B_c$, gdzie pojawia się ujemny magnetoopór.

Rysunek 4.16 pokazuje izotermy $R_{sq}(B)$ dla trzech warstw o grubościach $d = 9.5$ nm, 1.4 nm oraz 1.2 nm. Pole magnetyczne przyłożone było prostopadle do płaszczyzny warstwy. Przecinanie się izoterm w jednym punkcie, którego współrzędne wyznaczają wartości oporu i pola przejściowego, R_c i B_c , obecne jest we wszystkich trzech przypadkach. Najgrubszą warstwą, w której obserwujemy punkt przecięcia jest warstwa o grubości $d = 11.3$ nm; dla próbek o grubościach 20 nm i 50 nm punkt przecięcia izoterm (B_c , R_c) nie jest obserwowany. Dobrze widać, że duże maksimum oporu przy $B > B_c$ nie występuje w naszych trójwarstwach (we wklejkach pokazano dokładniej ten obszar zależności). Jedynie w przypadku warstwy o grubości $d = 1.4$ nm obserwujemy niewielki wzrost oporu powyżej punktu przecięcia. Niewielki wzrost oporu w niskich temperaturach i w po-

lach tuż powyżej B_c jest charakterystyczny dla jednorodnych, słabo nieuporządkowanych warstw, na przykład Ta [44], $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ [16], $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+y}$ [19], $\alpha\text{-Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ [123]. Natomiast warto podkreślić, że nMr dla tej grupy warstw był zaobserwowany jedynie w przypadku $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+y}$ [19] oraz $\alpha\text{-Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ [39]. Wielkość oporu R_c jest mniejsza od oporu $R_Q \approx 6.5 \text{ k}\Omega$ przewidywanego w teorii Fishera [6]. Dla wyjaśnienia niskiego oporu R_c w warstwach MoGe autorzy prac [13, 124] proponują model dwukanałowy, w którym przewodność niesparowanych elektronów dodaje się do przewodności par Coopera.



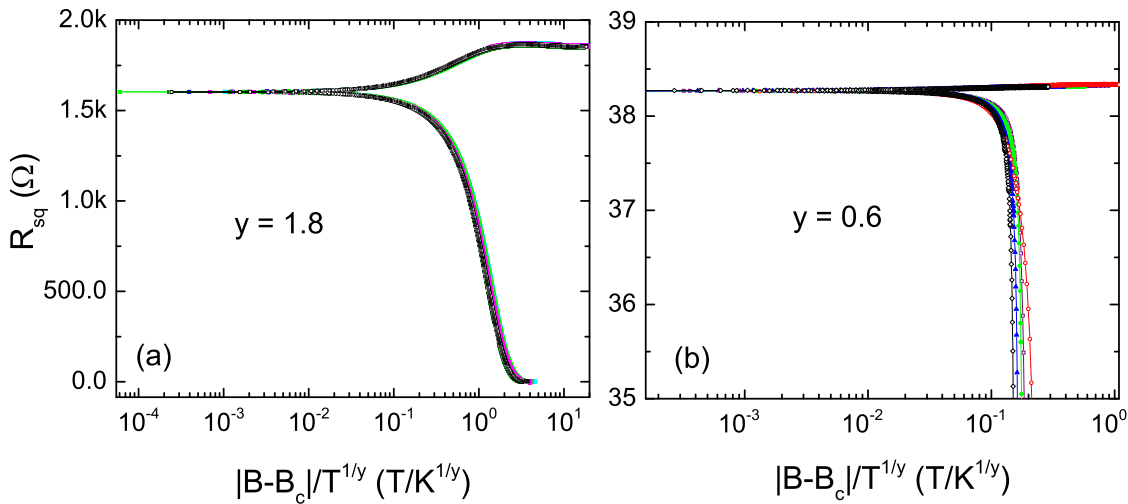
Rysunek 4.17: Zmiana wielkości pola przejściowego B_c w zależności od oporu przejściowego R_c dla różnych d . Trójkąt odpowiada warstwie niobu bez osłony krzemowej. Grubość warstwy zaznaczona jest obok każdego punktu.

Jak pokazały dotychczasowe badania opisane w literaturze, ze wzrostem nieporządku pole przecięcia izoterm B_c powinno się zmniejszać [13, 125]. W przypadku trójwarstw Si/Nb/Si zależność B_c od d przyjmuje ciekawą postać. Na Rys. 4.17 pokazano zmianę B_c w zależności od oporu przejściowego, R_c , dla warstw o różnej grubości, zaznaczonej obok każdego punktu. Wartości B_c dla warstw polikrystalicznych (niebieskie koła) oraz próbek "mieszanych" (różowe sześciokąty) niewiele się różnią, choć R_c zmienia się o rząd wielkości. Natomiast w warstwach amorficznych B_c maleje z grubością, zaś R_c rośnie. Trójkątem zielonym zaznaczony jest punkt przecięcia izoterm dla warstwy Nb bez ochronnej warstwy Si.

Dla grubych polikrystalicznych próbek ($d = 20 \text{ nm}$, 50 nm) punkt przecięcia izoterm nie występuje przynajmniej w zakresie stosowanych w naszym doświadczeniu pól magnetycznych (do 8 T). Punkt przecięcia (R_c , B_c) pojawia się poczynając od $d \sim 11.3 \text{ nm}$,

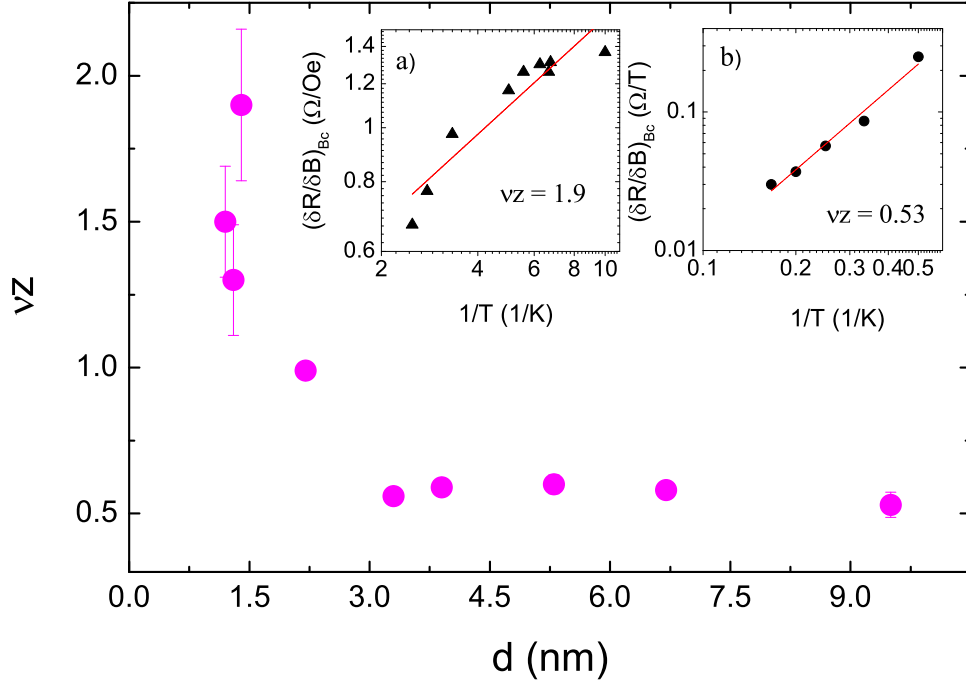
co świadczy o tym, że nieporządek zaczyna odgrywać istotną rolę, obecność punktu przecięcia jest bowiem charakterystyczna dla układów nieuporządkowanych. Tym niemniej, w całym zakresie grubości polikrystalicznych próbek B_c pozostaje mniej więcej stała, i zaczyna zmniejszać się ze zmniejszaniem d dopiero dla amorficznych warstw. Wydaje się, że zachowanie takie nie było dotychczas opisane w literaturze. Może ono wynikać, na przykład, z faktu, że to wyłącznie amorficzna część próbki jest odpowiedzialna za nieporządek, a ponieważ w polikrystalicznych warstwach część amorficzna tworzy cienką warstewkę przy granicy warstwa-podłoże (której grubość pozostaje stała dla wszystkich polikrystalicznych warstw), to ma ona niewielki wpływ na własności transportowe. Inna możliwość jest taka, że typ nieporządku w warstwach polikrystalicznych jest po prostu inny, związany z rozpraszaniem na granicy warstwy i granicach ziaren; natomiast jest on odmienny i znacznie silniejszy w warstwach amorficznych. W każdym razie Rys. 4.17 jasno pokazuje istotnie różne zachowanie punktu przecięcia, skorelowane ze strukturą warstw.

Co ciekawe, w przypadku niepokrytej krzemem warstwy Nb, dla której nie możemy wyznaczyć dokładnie grubości neutlenionej warstwy niobu, wartości B_c są bliskie do tych zaobserwowanych w ultracienkich amorficznych trójwarstwach. Przy czym, opór zmierzony w niepokrytych warstwach Nb jest mniejszy od R_c dla ultracienkich trójwarstw i jest bliski do wartości R_c trójwarstwy o grubości $d = 5.3$ nm. Jeśli założenie, że elektrony w amorficznych ultracienkich warstwach (jak było opisane wyżej, Rys. 4.11) dają wkład głównie do zwiększenia oporu i nie uczestniczą w parowaniu, to różnicę w wielkości R_c dla warstwy Nb i trójwarstwy amorficznej można wyjaśnić obecnością niesparowanych elektronów.



Rysunek 4.18: Zależność R_{sq} od funkcji skalowania ($|B - B_c|/T^{1/\nu z}$), $y = \nu z$; (a) $d = 1.4$ nm, (b) $d = 9.5$ nm

Jak było wspomniane wyżej (Rozdział 1.3), dla PNI model bozonowy przewiduje skalowanie oporu z temperaturą w obszarze krytycznym według wzoru $R_{sq} = R_{sq}^c f(|B - B_c|/T^{1/\nu z})$. Rysunek 4.18 pokazuje wyniki takiego skalowania dla $d = 1.4$ nm (a) oraz dla $d = 9.5$ nm (b), przy czym jako pole krytyczne przyjmujemy w tym przypadku pole



Rysunek 4.19: Zależność iloczynu νz od grubości warstwy Nb, wyliczonego na podstawie zależności $(\delta R/\delta B)_{B_c}$ od $1/T$. Wklejki pokazują zależność $(\delta R/\delta B)_{B_c}$ od $1/T$ dla próbki o grubości 1.4 nm (a) oraz dla próbki o grubości 9.5 nm (b).

przecięcia izoterm B_c . Te dwie próbki różnią się tym, że cienka warstwa o grubości 1.4 nm jest amorficzna, a próbka $d = 9.5$ nm jest polikrystaliczna.

Alternatywna metoda wyznaczenia iloczynu νz , wspomniana w [3, 14, 15], polega na wyznaczeniu pochodnej oporu względem B w punkcie krytycznym B_c :

$$(\delta R/\delta B)_{B_c} \propto R_c T^{-1/\nu z} f'(0) \quad (4.3)$$

gdzie $f'(0)$ jest wielkością stałą. Zależność $(\delta R/\delta B)_{B_c}$ od T^{-1} na skali podwójnie logarytmicznej jest linią prostą, której nachylenie jest proporcjonalne do $1/\nu z$. Przykłady wyznaczenia takich linii prostych pokazane są we wklejkach na Rys. 4.19 dla $d = 1.4$ nm (a) oraz $d = 9.5$ nm (b). Wartości iloczynu νz , wyznaczone tą metodą, różnią się jedynie nieznacznie od tych otrzymanych metodą skalowania (Rys. 4.18). Rys. 4.19 pokazuje wykres zależności iloczynu νz od grubości warstwy. Widać, że dla próbek polikrystalicznych i mieszanych ($d > 3.3$ nm) wartość νz jest niemal stała, około 0.6, a dla $d < 3.3$ nm zaczyna zwiększać się ze zmniejszaniem grubości. Zauważmy, że takie zachowanie skorelowane jest ze zmianą B_c dla cienkich amorficznych warstw, Rys. 4.17. Zatem, wyniki skalowania oporu wokół punktu przecinania izoterm B_c jasno wskazują na to, że wykładniki krytyczne ulegają zmianie, gdy przechodzimy od próbek grubszych, polikrystalicznych, o mniejszym nieporządku, do cieńszych, amorficznych, silniej nieuporządkowanych.

Wartości iloczynu νz , otrzymane dla innych materiałów i opisane w literaturze, można podzielić na dwie grupy, mianowicie $\nu z > 1$ i $\nu z < 1$. W przypadku kilku materiałów otrzymano wartość około 0.7; do grupy tej należy nadprzewodnik wysokotemperaturowy

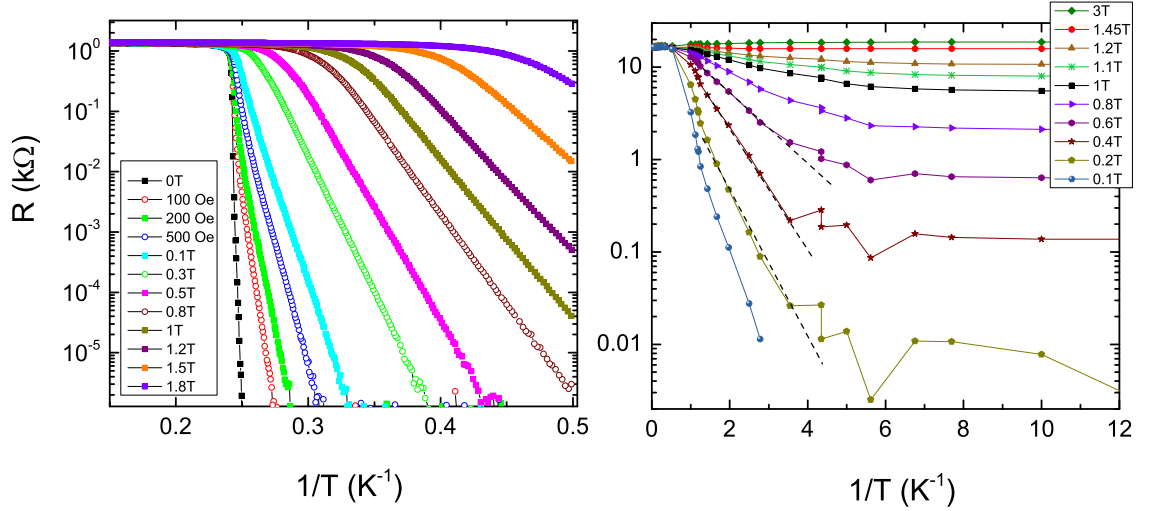
$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+y}$ [19], a także $\text{Nb}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ [16]. Oba te materiały są układami słabo nieuporządkowanymi. W silnie nieuporządkowanych warstwach zaobserwowano natomiast $\nu z > 1$, tak jak, na przykład, w warstwach $\alpha\text{-InO}$, dla których $\nu z = 1.15 \div 2.3$ [1, 3, 58], oraz w warstwach TiN , dla których $\nu z = 1.05$ [11]. Jednakże, nie można jednoznacznie przypisać wartości $\nu z < 1$ do układów słabo uporządkowanych, zaś $\nu z > 1$ do układów silnie nieuporządkowanych, bowiem są też przykłady odmienne; do nich należą warstwy MoGe [13] oraz Bi [14, 126]. Dla MoGe zaobserwowano $\nu z = 1.33 \div 1.36$ [13, 62], choć warstwy te nie są silnie nieuporządkowane, są raczej przykładem układu o pośrednim nieporządku [1]. Z kolei dla Bi zaobserwowano $\nu z = 0.7$ [14], choć próbki te są wysookooporowe, co wskazuje na silny nieporządek. Ciekawe wyjaśnienie takiego zachowania νz zaproponowano w pracy [127], gdzie obliczano teoretycznie wartość wykładników krytycznych dla nieuporządkowanych układów. Mianowicie, przyjęto, że natura średniowania nieporządku i długość korelacyjna może zależeć od rozmiaru obszarów, w których przeprowadza się średniowanie. Rozważając fizyczny obraz nieuporządkowanej próbki można utożsamić takie obszary z ziarnami polikrystalicznymi, których rozmiary mogą być bardzo różne zależnie od typu nieporządku w danym materiale. W szczególności, w przypadku naszych warstw niobowych, wiemy, że warstwy polikrystaliczne zawierają uporządkowane ziarna o skończonych rozmiarach (co było omawiane w rozdziale 4.2.2). W miarę zmniejszania d i przejścia do warstw amorficznych, rozmiar tych ziaren maleje. Zatem możliwe jest, że to właśnie zmiana rozmiaru ziaren ma wpływ na zmianę wartości iloczynu νz .

Podsumowanie

Pole magnetyczne wywołuje w próbkach o grubościach $d \leq 11.3$ nm przejście od stanu nadprzewodzącego do stanu silnie nieuporządkowanego metalu. Istnienie punktu przecinania się izoterm ($B_c; R_c$), a także możliwość skalowania zależności $R(B)$ może świadczyć o występowaniu kwantowego przejścia fazowego. Zaobserwowano istotnie różne zachowanie punktu przecięcia ($B_c; R_c$), oraz wykładników krytycznych dla próbek polikrystalicznych i amorficznych.

4.2.5 Energia aktywacji

Obserwacja obszaru nasycania oporu w małych polach i w niskich temperaturach w ultracienkich amorficznych próbkach wywołuje pytanie, jaka jest natura zachowania wirów w tym obszarze. W nieuporządkowanych warstwach istnieje dużo defektów strukturalnych, które mogą prowadzić do kotwiczenia wirów w dostatecznie niskich temperaturach. Aby wiry mogły się poruszać od jednego centrum kotwiczenia do innego, potrzebne jest dostarczenie pewnej energii. Zwiększając pole magnetyczne w temperaturze skończonej można osiągnąć przekroczenie tej energii, w wyniku czego następuje termiczna aktywacja wirów. Rysunek 4.20 pokazuje dane $R(T)$ dla próbek (a) $d = 5.3$ nm i (b) $d = 1.4$ nm, wykreślone w funkcji $1/T$, dla szeregu pól magnetycznych. Zależność $R(1/T)$ ma charakter aktywowany w zakresie temperatur wysokich, i może być opisana wzorem $R = R_0 \exp(-T_0/T)$. Energia aktywacji $T_0(H)$, która odpowiada energii termicznej dla odpinania sieci wirów [128], może być wyznaczona z dopasowania prostych (na rysunku są to linie przerywane) w zakresie wysokich T .



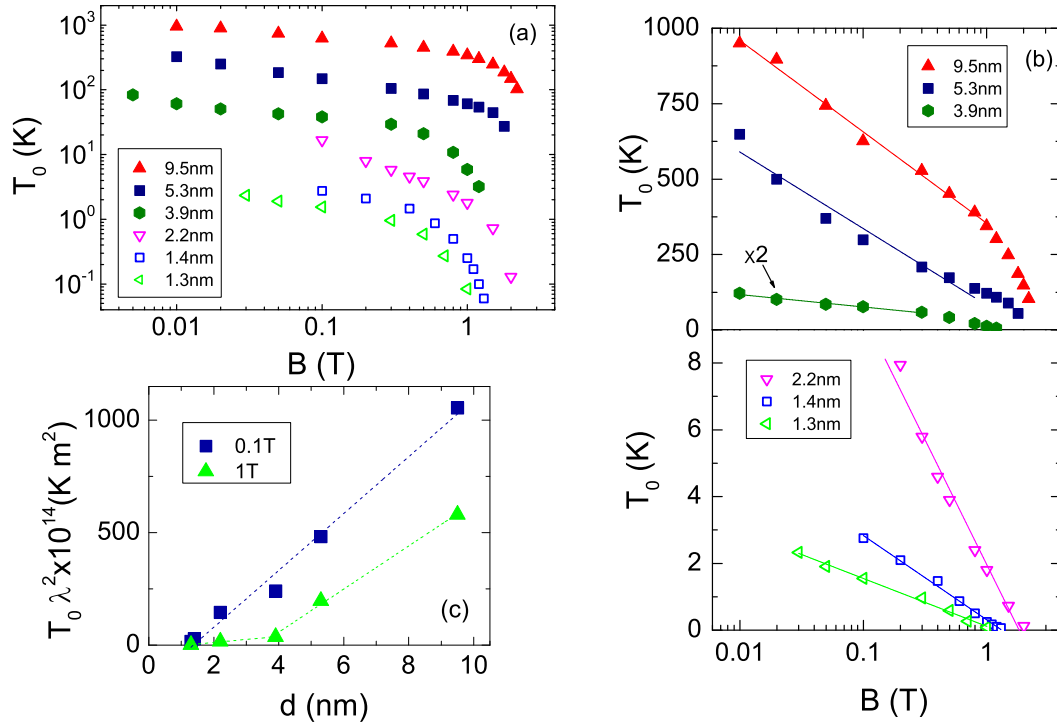
Rysunek 4.20: Termicznie aktywowany opór w obecności pól magnetycznych (znaczenia pól są pokazane na rysunku) w próbkach o grubości a) $d = 5.3$ nm oraz b) $d = 1.4$ nm.

Próbka o grubości $d = 5.3$ nm jest polikrystaliczna. W tym przypadku zależność $R(1/T)$ nie wykazuje nasycenia w niskich polach przy $T \rightarrow 0$. Taka zależność jest odzwierciedleniem topienia sieci wirów oraz termicznej aktywacji ruchu wirów ("thermally activated flux flow", TAFF) [129]. W porównaniu do niej w amorficznej ultracienkiej warstwie, $d = 1.4$ nm, w niskich temperaturach występuje odchylenie od zależności charakterystycznej dla TAFF i opór w niskich temperaturach przestaje być zależny od T .

Podobne zachowanie zależności $R(1/T)$ opisane było w pracy [63] dla warstw Bi/Sb o różnym stopniu nieporządku, przy czym, tak jak w przedstawionym w niniejszej pracy przypadku, w warstwie mniej nieuporządkowanej obserwowano TAFF, natomiast w warstwie silniej nieuporządkowanej występowało nasycenie oporu do wartości niezależnych od T w granicy bardzo niskich temperatur. Zaproponowano, że nasycenie oporu wynika z faktu, że w silnie nieuporządkowanych ultracienkich warstwach wiry są podatne na działanie fluktuacji kwantowych, które niszczą fazę zakotwiczonych wirów w każdej skończonej temperaturze, w obecności dowolnie małego pola magnetycznego i dowolnie małego prądu pomiarowego, tworząc, zamiast tego, fazę tzw. kwantowej cieczy wirowej ("quantum vortex liquid" [63]). Podobieństwo omawianych tutaj wyników do tych z pracy [63] sugeruje, że także w naszych najcieńszych warstwach kotwiczenie wirów nie występuje w skończonym polu magnetycznym.

Ostatnio zaproponowano też inne wytłumaczenie nasycenia oporu [130], dotyczące warstw o dużej fluktuacji grubości. W takim przypadku warstwa składa się z oddzielnych wysepek nadprzewodzących, zanurzonych w nienadprzewodzącej matrycy, pomiędzy którymi prawdopodobnie zachodzi kwantowe tunelowanie wirów. Taka sytuacja prowadzi jednak do skończonego oporu nawet w nieobecności pola magnetycznego, co nie jest obserwowane w przypadku naszej warstwy $d = 1.4$ nm, Rys. 4.20(b). Wnioskujemy stąd, że w tej warstwie lepszym wytłumaczeniem skończonego oporu jest brak kotwiczenia wirów w polu magnetycznym różnym od zera. Natomiast nieco inaczej sytuacja wygląda dla najcieńszej warstwy nadprzewodzącej, badanej w niniejszej pracy, $d = 1.3$ nm,

dla której opór przyjmuje skończoną wartość nawet w nieobecności pola. Wydaje się, że w tym przypadku nie możemy wykluczyć, że w obszarze próbki powstają lokalne rejonu nienadprzewodzące. Możliwe jest jednak także, że efekt fluktuacji kwantowych w tak cienkiej próbce jest wystarczająco duży, by uniemożliwić kotwiczenie wirów w całym obszarze próbki.



Rysunek 4.21: (a) Wykres zależności energii aktywacji od pola magnetycznego, $T_0(B)$, na skali podwójnie logarymicznej, dla warstw Nb o różnych grubościach. (b) Zależność $T_0(\ln B)$. Linie proste pokazują obszar, w którym zależność jest liniowa. Dane dla $d = 3.9$ nm są mnożone przez 2. (c) Zależność $T_0 \lambda^2$ od grubości warstwy, linie proste są dla lepszej wizualizacji.

Na rysunku 4.21(a) pokazana jest zależność energii aktywacji, T_0 , od pola magnetycznego dla trójwarstw o różnych grubościach Nb. Zauważmy, że ze zmniejszeniem d wielkość T_0 gwałtownie maleje. Podczas gdy grubość badanych warstw maleje o prawie rząd wielkości, energia aktywacji maleje o kilka rzędów; w zakresie słabych pól o ponad dwa rzędy wielkości, w zakresie silnych pól - o ponad cztery rzędy. Rys. 4.21(b) przedstawia dokładniej zależność T_0 od pola magnetycznego. Widzimy, że T_0 jest z niezłą dokładnością proporcjonalne do $\ln B$. Przy tym, o ile w przypadku cieńszych, amorficznych warstw zależność ta obowiązuje w całym zakresie badanych pól, to w miarę wzrostu grubości warstw T_0 zaczyna maleć szybciej niż $\ln B$ w wysokich polach - co jest najlepiej widoczne dla najgrubszej warstwy, $d = 9.5$ nm, dla pól $B > 1$ T.

Liniowa zależność energii aktywacji od $\ln B$ była w przeszłości obserwowana, zarówno w przypadku warstw nadprzewodników konwencjonalnych [34], jak też w przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych [131]. Kilka modeli teoretycznych, które opisują kotwiczenie i ruch wirów przewidują taką liniową zależność. Pierwszy z

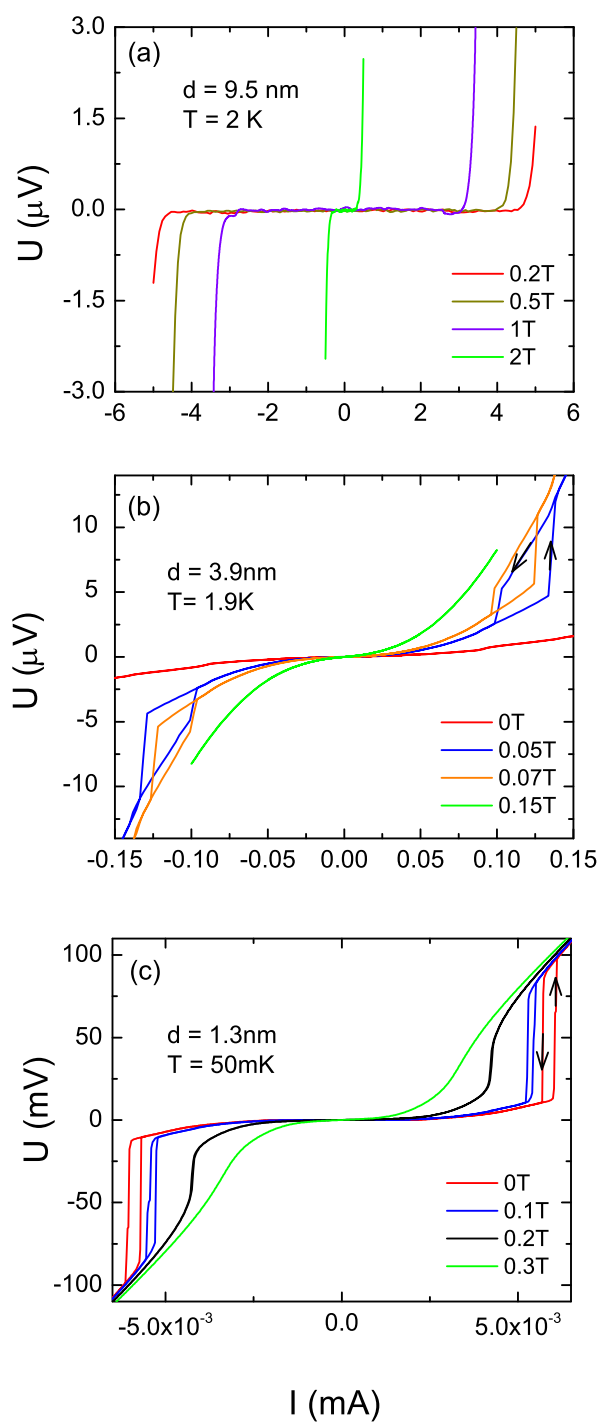
nich zakłada termicznie aktywowane przeskoiki wirów między centrami kotwiczenia, i przewiduje obserwację logarytmicznej zależności wyłącznie w zakresie słabych pól, gdy oddziaływanie wirów między sobą jest zaniedbywalne - jest to zakres tzw. kotwiczenia pojedynczych wirów (single vortex pinning). Odstępstwa od zależności logarytmicznej w obszarze wysokich pól tłumaczy się w tym przypadku możliwym wzrostem oddziaływania wir-wir (których w tym modelu nie uwzględnia się) [132]. Z kolei inny model, który uwzględnia oddziaływanie wir-wir, przewiduje, że ze zwiększaniem pola magnetycznego oddziaływanie pomiędzy wirami w warstwie 2D wzrasta i w pewnym momencie staje się większe od energii kotwiczenia pojedynczego wiru na defekcie. W wyniku kotwiczenia wirów w warstwie zaczyna mieć charakter kolektywny [128, 133]. W całej sieci wirów można w tym przypadku wyróżnić charakterystyczne obszary o rozmiarze r_c , w których wiry oddziałują ze sobą, i są zakotwiczone jako całość; natomiast, różne obszary są zakotwiczone niezależnie jeden od drugiego. Kolektywne kotwiczenie może również prowadzić do logarytmicznej zależności energii aktywacji od pola magnetycznego. Przy pomocy modelu kotwiczenia kolektywnego [128] interpretowano wyniki badań amorficznych warstw nadprzewodnika MoGe [134], dla których głębokość wnikanía jest duża, stąd oddziaływanie wir-wir ma wpływ na dynamikę wirów. Generalnie, kolektywny typ kotwiczenia wirów staje się dominujący, gdy głębokość wnikanía λ , która określa rozmiary przestrzenne wiru, staje się istotnie większa od odległości wir-wir, a_H , przy czym dla cienkich warstw istotna jest efektywna głębokość wnikanía, $\lambda_{eff} = \lambda^2/d$. W przypadku omawianych w obecnej pracy cienkich warstw Nb, duża wartość λ_{eff} , która zmienia się w granicach od $1.8 \mu\text{m}$ dla $d = 50 \text{ nm}$, do $83 \mu\text{m}$ dla $d = 1.3 \text{ nm}$, przemawia za interpretację obserwowanej zależności od $\ln B$ przy pomocy modelu kotwiczenia kolektywnego. Zauważmy też, że duża gęstość defektów obecna w amorficznych warstwach tłumaczy, dlaczego zależność od $\ln B$ obowiązuje w całym zakresie badanych pól. Natomiast, w miarę jak przechodzimy do grubszych warstw, gęstość defektów zmniejsza się i dla wysokich pól gęstość wirów znacznie przekracza gęstość defektów. Wówczas kotwiczenie staje się nieefektywne, co prowadzi do szybszego spadku T_0 dla $B > 1 \text{ T}$.

Warto tu jeszcze skomentować bardzo silną zależność T_0 od grubości warstw. Zgodnie z modelami teoretycznymi termicznej aktywacji wirów, energia aktywacji powinna być proporcjonalna do temperatury przejścia nadprzewodzącego, T_c , do grubości warstwy, d , oraz do logarytmu pola magnetycznego [128, 135]. Taka zależność ma swoje źródło w energii oddziaływania wir-wir. Mianowicie energię, która jest potrzebna do rozdzielenia dwóch przekrywających się wirów na odległość a_H , można zapisać jako:

$$U_{vv} = \frac{\varepsilon_0 c^2 \Phi_0^2 d}{8\pi^2 \lambda^2} \ln \left(\frac{a_H}{\xi} \right) \propto \ln \left(\frac{B}{2\pi B_{c2}} \right) \quad (4.4)$$

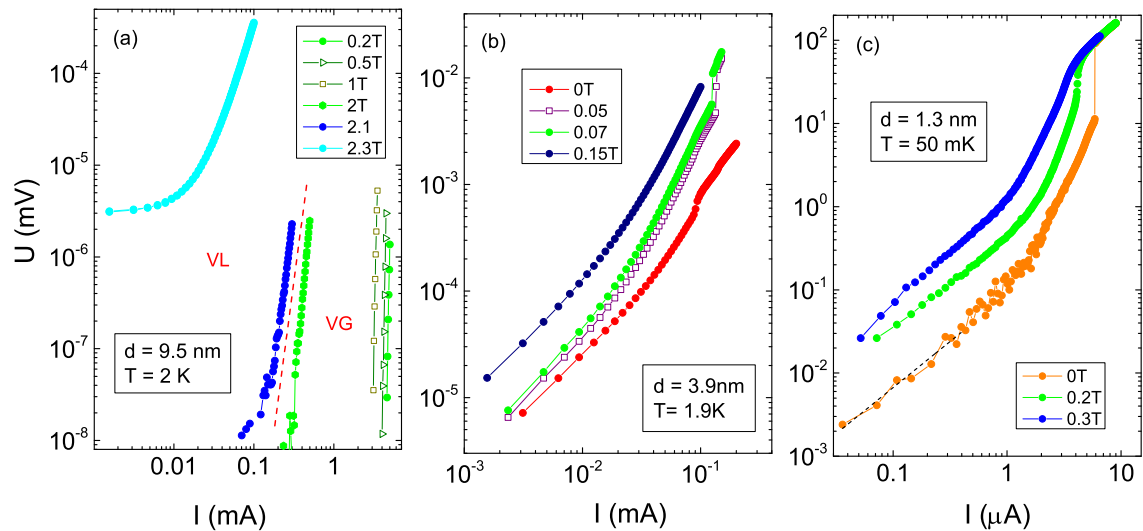
We wzorze tym λ jest długością wnikanía w $T = 0$, zaś ε_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni. Zgodnie z tym wzorem można przypuszczać, że dla ustalonego pola wielkość $T_0 \lambda^2$ powinna być proporcjonalna do grubości, d . Rys. 4.21(c) przedstawia zależność $T_0 \lambda^2$ od d dla szeregu warstw i dla dwóch ustalonych pól magnetycznych, 0.1 T oraz 1 T . Widzimy, że w przypadku słabego pola zależność ta jest liniowa w całym zakresie badanych grubości warstw, zgodnie z oczekiwaniami modelu (równanie 4.4). Natomiast, w polu $B = 1 \text{ T}$ zależność jest szybsza niż liniowa, wynika to z szybszego zaniku T_0 dla dużych pól magnetycznych w grubszych warstwach.

W celu lepszego zrozumienia dynamiki wirów w cienkich warstwach, zmierzono dla



Rysunek 4.22: Charakterystyka prądowo-napięciowa w polu magnetycznym dla
a) $d = 9.5 \text{ nm}$, b) $d = 3.9 \text{ nm}$, c) $d = 1.3 \text{ nm}$

kilku z nich charakterystyki prądowo-napięciowe, $U(I)$, w polu magnetycznym skierowanym prostopadle do płaszczyzny warstw. Rysunek 4.22 przedstawia $U(I)$ dla próbek o grubości 9.5 nm (a), 3.9 nm (b) oraz 1.3 nm (c). Dla $d = 1.3$ nm pomiary prowadzone były w chłodziarce rozcieńczalnikowej w temperaturze 50 mK, zaś dla $d = 3.9$ nm i $d = 9.5$ nm pomiary wykonano w układzie PPMS w, odpowiednio, $T = 2$ K i $T = 1.9$ K. W przypadku najgrubszej, polikrystalicznej próbki, Rys. 4.22(a), $U(I)$ ma kształt typowy dla nadprzewodnika, tzn. U jest równe zero dla małych I , i zaczyna szybko wzrastać, gdy wartość I przekracza wartość prądu krytycznego; ze wzrostem pola magnetycznego obszar, gdzie $U = 0$, zmniejsza się. W cieńszych próbkach, o grubościach 3.9 nm i 1.3 nm, obserwujemy istotnie inną zależność $U(I)$. Po pierwsze, brak jest dobrze zdefiniowanego obszaru, w którym $U = 0$; nawet w nieobecności pola magnetycznego występuje niewielki wzrost U ze wzrostem I , co świadczy o braku zerowego oporu w temperaturze, w której wykonano pomiar. Przy dużym I następuje gwałtowny wzrost U , podobny do tego obserwowanego przy przekraczaniu prądu krytycznego w polikrystalicznej próbce, co sugeruje, że jest to przejście do stanu normalnego. Jednakże, gwałtowna zmiana U zachodzi dla większego prądu przy jego wzroście, i dla mniejszego prądu przy jego zmniejszaniu (co zaznaczono strzałkami). Obserwacja takiej histerezy sugeruje związek z procesami odpinania i kotwiczenia wirów, które pojawiają się w trakcie, odpowiednio, zwiększania, i obniżania I . Możliwe, że za histerezę odpowiedzialne jest nierównowagowe lokalne grzanie próbki przy zmniejszaniu prądu, które uniemożliwia zakotwiczenie wirów przy dokładnie tej samej wartości I , przy której następuje odpięcie. Podobny efekt histerezy obserwowano w cienkich warstwach tantalu [44, 61]. Zauważmy wreszcie, że dla obu próbek przy zwiększeniu pola magnetycznego histereza zanika. Jest to zrozumiałe, jeśli weźmiemy pod uwagę fakt, że ze zwiększaniem pola maleje energia aktywacji; przy malej jej wartości nie istnieje stan zakotwiczonych wirów.



Rysunek 4.23: Charakterystyka prądowo-napięciowa na skali log-log w polu magnetycznym dla a) $d = 9.5$ nm, b) $d = 3.9$ nm i c) $d = 1.3$ nm. Linia prosta przerywana w (a) pokazuje granicę między fazami szkła wirowego (VG) i cieczy wirowej (VL). Linia przerywana w (c) pokazuje obszar liniowej zależności $U(I)$.

Na zakończenie, rozpatrzmy charakterystykę $U(I)$ na skali log-log. Na Rys. 4.23 pokazany jest taki wykres dla próbek o grubościach $d = 9.5$ nm (a), $d = 3.9$ nm (b) oraz $d = 1.3$ nm (c). Dla grubej polikrystalicznej próbki, $d = 9.5$ nm, charakterystyka $U(I)$ była mierzona w $T = 2$ K. Widać, że w małych polach ($B \leq 2$ T) U dąży do zera przy obniżeniu prądu i osiąga stan z zamrożonymi wirami i zerowym oporem. Taki stan w cienkich warstwach zwany jest szkłem wirowym (vortex-glass, VG). Przy zwiększeniu pola magnetycznego do $B = 2.1$ T opór już nie osiąga zera, lecz pozostaje skończony w granicy małych prądów, co sygnalizuje obecność niezakotwiczonych wirów, czyli stanu tzw. cieczy wirowej (vortex-liquid, VL) [136]. Linia prosta przerywana pokazuje granicę między stanem VG i stanem VL. W przypadku cieńszych próbek, $d = 3.9$ nm i $d = 1.3$ nm obserwujemy jakościowo inny obraz. Mianowicie, brak jest w tym przypadku w ogóle fazy VG; nawet przy zerowym polu opór jest skończony w granicy małych I . Oczywiście, konkluzja ta słuszną jest dla pomiaru przeprowadzonego w skończonej temperaturze. W przypadku próbki $d = 3.9$ nm temperatura ta jest jeszcze dość wysoka, możliwe, że dalsze jej obniżenie pokazałoby obecność zakotwiczonych wirów. Natomiast dla próbki $d = 1.3$ nm pomiar przeprowadzony był w bardzo niskiej temperaturze, zatem wydaje się, że rzeczywiście faza VG w tym przypadku nie występuje. W tak niskim T istnieje co prawda możliwość, że temperatura warstwy podnosi się nieco w trakcie pomiaru. Jednak, w takiej sytuacji zależność $U(I)$ stałaby się nieliniowa, tymczasem dane otrzymane dla $B = 0$ układają się wzdłuż linii prostej dla prądów $I < 0.4 \mu\text{A}$ (co, dla lepszej wizualizacji, pokazano na rysunku linią prostą przerywaną). Nieliniowe odchylenie od prostej dla większych prądów prawdopodobnie świadczy o effecie grzania spowodowanego słabym oddziaływaniem elektron-fonon w niskich temperaturach [137]. Warto w tym miejscu podkreślić, że pomiary oporu w niskich temperaturach w tej warstwie były zawsze wykonywane przy użyciu prądu pomiarowego $I = 10$ nA, tak więc efekt grzania nie mógł mieć istotnego wpływu na wartość mierzonego oporu - innymi słowy, skończony, niezależny od T opór jest rzeczywistą własnością ultracienkiej warstwy Nb w granicy bardzo niskich temperatur.

Podsumowanie

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych oraz zależność energii aktywacji wirów od pola magnetycznego wykazały, że w polikrystalicznych próbkach, gdzie jest osiągalny opór zerowy, występuje przejście od stanu szkła wirowego do stanu cieczy wirowej. Natomiast w amorficznych ultracienkich warstwach prawdopodobnie nie istnieje stan w którym wiry mogą być całkowicie zakotwiczone, co może być przyczyną tego, że opór jest skończony w małych polach i w niskich temperaturach.

4.2.6 Fluktuacje nadprzewodzące

W nadprzewodniku II rodzaju pary Coopera występują w obszarze diagramu fazowego ograniczonego linią przejścia fazowego $B_{c2}(T)$. Mogą one także występować poza tym obszarem, tuż powyżej B_{c2} lub tuż powyżej T_c , jako fluktuacje nadprzewodzące.

Wpływ takich fluktuacji nadprzewodzących na przewodnictwo jest znaczący; może on być uwzględniony przez obliczenie poprawek kwantowych do przewodnictwa, które w stanie normalnym metalu opisane jest przez model Drudego [20].

Istnieją dwa główne zjawiska leżące u podstaw teorii poprawek kwantowych do przewodnictwa układów nieuporządkowanych, mianowicie: ruch dyfuzyjny elektronów łączy się z interferencją funkcji falowych nieoddziałujących elektronów [138]; oraz w niskich temperaturach w układach nieuporządkowanych wzrasta wpływ oddziaływania elektron-elektron, w porównaniu do kryształu doskonałego [139–141].

Zjawiska te prowadzą do dwóch rodzajów poprawek kwantowych.

1. Poprawka jednoelektronowa lub interferencyjna, która wynika z interferencji elektronu samego ze sobą przy jego ruchu dyfuzyjnym, znana jako poprawka słabej lokalizacji (WL).

2. Poprawki wynikające z uwzględnienia oddziaływania między elektronami. One, z kolei, dzielą na dwa rodzaje: poprawki odpowiadające oddziaływaniu pomiędzy elektronami z bliskimi energiami i pędami (tzw. kanał dyfuzyjny, ID) [140, 141], oraz poprawki odpowiadające oddziaływaniu między elektronami z bliskimi energiami i małym sumarycznym pędem (kanał Coopera).

Właśnie poprawki z kanału Coopera wynikają z obecności fluktuacji nadprzewodzących. Znane są trzy rodzaje tych poprawek:

- poprawka Aslamazowa-Larkina (AL), która jest bezpośrednim, dodatnim wkładem do przewodności, pochodzącym od fluktuujących par Coopera, [142];

- poprawka Maki-Thompsona (MT), pochodząca od rozpraszania koherentnego elektronów, które tworzą parę fluktuacyjną, na domieszkach [60, 143–145].

- poprawka, która jest ujemnym wkładem do przewodności, wynikłym ze zmniejszenia gęstości stanów niesparowanych elektronów na skutek powstawania fluktuacyjnych par Coopera (DOS) [146].

W rezultacie zależność przewodności od temperatury oraz od pola magnetycznego z uwzględnieniem poprawek wygląda następująco:

$$G(T, B) = G_0 + \Delta G,$$

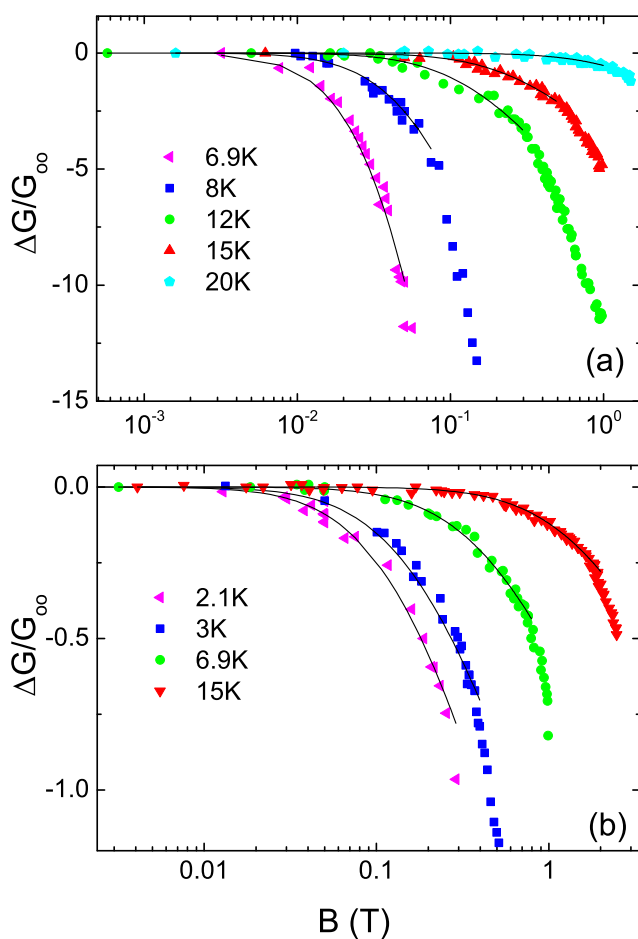
gdzie G_0 jest przewodnością według modelu Drudego, oraz

$$\Delta G = \Delta G_{WL} + \Delta G_{ID} + \Delta G_{MT} + \Delta G_{AL} + \Delta G_{DOS}.$$

Z punktu widzenia badań kwantowego przejścia fazowego PNI w cienkich warstwach interesujące jest zbadanie wpływu efektów kwantowych w temperaturach bliskich do T_c , bowiem w ten sposób można oszacować czas relaksacji fazy funkcji falowej nośników, co może wskazać na typ rozpraszania występujący w warstwach o różnej grubości.

To, które z poprawek kwantowych są istotne, a które nie dają ważnego wkładu, zależy od rozmiarów próbki i zakresu badanych temperatur i pól magnetycznych; teorie definiują pewne charakterystyczne długości, które pomagają oszacować wielkość poprawek. Charakterystycznym rozmiarem w przypadku słabej lokalizacji jest długość dyfuzji elektronu w czasie relaksacji fazy jego funkcji falowej, τ_φ : $l_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$, gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji. Charakterystycznym rozmiarem dla efektów oddziaływania jest długość koherencji: $l_T = (2\pi \hbar D/kT)^{1/2}$, na tej długości zachowana jest koherencja przestrzenna dwóch cząstek, których energia różni się o wielkość $\sim kT$. Jeśli $d < l_\varphi, l_T$ to gaz elektronowy jest dwuwymiarowy w stosunku do efektów słabej lokalizacji oraz oddziaływania elektron-elektron i takie przewodniki są kwasidwuwymiarowymi.

Przy temperaturach bliskich T_c i w małych polach magnetycznych z analizy można wykluczyć ΔG_{ID} i ΔG_{DOS} , ponieważ stają się one duże dopiero w wysokich polach. $\Delta G_{WL}(B)$ dane jest następującym wyrażeniem [147]:



Rysunek 4.24: Zmiana przewodności (ΔG w jednostkach $G_{00} = e^2/(2\pi^2\hbar)$) w polu magnetycznym i w różnych temperaturach oraz porównanie ich z obliczeniami teoretycznymi dla warstw: a) $d = 9.5$ nm, oraz b) $d = 1.3$ nm. Punkty odpowiadają danym doświadczalnym, linie ciągłe - obliczeniom teoretycznym.

$$\frac{\Delta G_{WL}(B)}{G_{00}} = \frac{3}{2}Y\left(\frac{4DeB\tau_{\varphi}^*}{\hbar}\right) - \frac{1}{2}Y\left(\frac{4DeB\tau_{\varphi}}{\hbar}\right), \quad (4.5)$$

gdzie $Y(x) = \ln(x) + \psi(1/2 + 1/x)$, $\psi(y)$ - funkcja digamma, $(\tau_{\varphi}^*)^{-1} = (\tau_{\varphi})^{-1} + 4(3\tau_{so})^{-1}$, τ_{so} - czas rozpraszania dla oddziaływania spin-orbita, $G_{00} = e^2/(2\pi^2\hbar)$.

Dla poprawki $\Delta G_{MT}(B)$ mamy [148]:

$$\frac{\Delta G_{MT}(B)}{G_{00}} = -\beta(T, \tau_{\varphi})Y\left[\left(\frac{4DeB\tau_{\varphi}}{\hbar}\right) - Y\left(\frac{\pi DeB}{2kT \ln(T/T_c)}\right)\right], \quad (4.6)$$

gdzie dla $\ln(T/T_c) \ll 1$

$$\beta(T, \tau_{\varphi}) = \frac{\pi^2}{4 \ln(T/T_c) - \delta},$$

zaś δ jest parametrem rozerwania par Coopera:

$$\delta = \pi\hbar/(8kT\tau_{\varphi}). \quad (4.7)$$

W przypadku, gdy $\hbar/(kT\tau_{\varphi}) \rightarrow 0$ funkcja $\beta(T, \tau_{\varphi}) \rightarrow \beta(T)$, gdzie $\beta(T)$ jest wyznaczona w [145].

Poprawka $\Delta G_{AL}(B)$ wyrażona jest wzorem [149, 150]:

$$\frac{\Delta G_{AL}(B)}{G_{00}} = \frac{\pi^2}{4 \ln(T/T_c)} \left[2x^2 \left(\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{x}{2}\right) - \psi\left(1 + \frac{x}{2}\right) + \frac{1}{x} \right) - 1 \right], \quad (4.8)$$

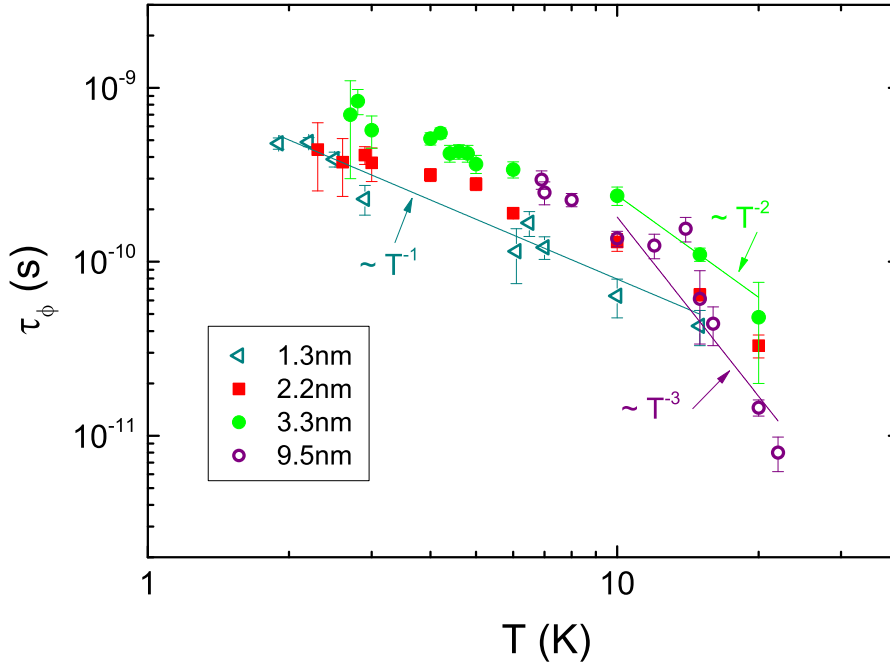
gdzie:

$$x = \frac{4kT \ln(T/T_c)}{(\pi eDB)}.$$

W przypadku warstw omawianych w niniejszej pracy spełniony jest warunek $d < l_{\varphi}, l_T$, a więc warstwy te można uważać za kwasidwuwymiarowe i można zastosować teorię fluktuacji kwantowych dla układów kwasidwuwymiarowych. Wartości parametrów teorii poprawek kwantowych do przewodności wyznacza się przy pomocy porównania eksperymentalnych i teoretycznych zależności zmiany przewodności w polu magnetycznym:

$$\Delta G(B) = 1/R(B) - 1/R(B=0) \quad (4.9)$$

Dla otrzymania dopasowania wykorzystane były dane tylko poniżej pola granicznego (cutoff field), czyli takiego pola, powyżej którego dodatkowe przewodnictwo, wywołane fluktuacjami nadprzewodzącymi, jest całkowicie stłumione polem magnetycznym [148]. Pole to w teorii Larkina dane jest wzorem $H_{lim} = (k_B c T / 4De) \ln(T/T_c)$ [145]. Dopasowanie zostało wykonane przy pomocy programu napisanego w MatLab, zaś parametrami dopasowania były czas relaksacji fazy, τ_{φ} , oraz czas rozpraszania dla oddziaływania spin-orbita, τ_{so} . W celu wyznaczenia współczynnika dyfuzji $D = lv_F/3$, użyto wartości l oszacowanych na podstawie pracy [110], Tab. 4.1, oraz przyjęto $v_F = 0.65 \times 10^6$ m/s na podstawie pracy [80]. Rys. 4.24 pokazuje wyniki porównania danych eksperymentalnych oraz obliczeń teoretycznych dla próbek o grubościach 9.5 nm (a), oraz 1.3 nm (b),



Rysunek 4.25: Czas relaksacji fazy elektronu w funkcji temperatury dla próbek o grubościach 1.3 nm, 2.2 nm, 3.3 nm oraz 9.5 nm

dla różnych temperatur. Ogólnie można powiedzieć, że najlepsze dopasowanie otrzymuje się przy założeniu $\tau_{so} < \tau_{\varphi}$, ale w tej granicy teoria jest nieczuła na dokładną wartość τ_{so} , a więc parametr ten nie może być wyznaczony z dobrą dokładnością. Do podobnego wniosku doszli autorzy artykułów [151, 152], w których również wyznaczane były czasy relaksacji dla warstw niobowych. Najlepsze dopasowanie otrzymane zostało dla następujących parametrów: $\tau_{so} = 1.4 \times 10^{-12}$ s dla $d = 1.3$ nm, 2.2 nm i 3.3 nm; $\tau_{so} = 1.6 \times 10^{-12}$ s dla $d = 6.7$ nm, oraz $\tau_{so} = 1.7 \times 10^{-12}$ s dla $d = 11.3$ nm i 9.5 nm.

Rys. 4.25 pokazuje zależność τ_{φ} od temperatury, wyznaczoną z dopasowania. Zależność była szacowana dla kilku grubości warstwy niobowej: dla warstw amorficznych - 1.3 nm, 2.2 nm, 3.3 nm, oraz dla warstwy polikrystalicznej - 9.5 nm. Dla wszystkich próbek oprócz $d = 1.3$ nm nachylenie zależności zmienia się w pobliżu temperatury $T \sim 10$ K. W zakresie temperatur niższych od 10 K $\tau_{\varphi} \sim T^{-1}$, co jest charakterystyczne dla przypadku dominacji rozpraszania elektron-elektron [153]. Natomiast dla $T > 10$ K charakter zależności $\tau_{\varphi}(T)$ się zmienia na $\tau_{\varphi} \sim T^{-2}$ w przypadku $d = 2.2$ nm, 3.3 nm, oraz na $\tau_{\varphi} \sim T^{-3}$ dla $d = 9.5$ nm. Pokazuje to, że rozpraszanie elektron-fonon zaczyna dominować w temperaturach powyżej 10 K [154–156]. Dla warstwy $d = 1.3$ nm taka zmiana zależności od T wydaje się nie występować, ale mała ilość punktów dla $T > 10$ K nie pozwala na jednoznaczny wniosek. W literaturze opisano obserwację podobnej zmiany zależności $\tau_{\varphi}(T)$ w okolicy 10 K [151, 157, 158]. Podkreślimy jednak, że otrzymane w obecnej pracy wartości τ_{φ} w niskich temperaturach są o rząd wielkości wyższe, niż we wspomnianych pracach, co wskazuje na istotnie inne warunki rozpraszania nośników.

Na Rys. 4.25 widać, że ze zwiększeniem grubości warstwy wartość τ_{φ} wzrasta, zaś nachylenie $\tau_{\varphi}(T)$ w zakresie temperatur poniżej 10 K jest niezmiennie, co może świadczyć o tym, że rozpraszanie elektron-elektron nadal jest dominującym w tym zakresie

temperatur i jego siła wzrasta. Taki wynik dobrze koreluje się z założeniem, że silne rozpraszanie może być przyczyną dominacji elektronów i zmiany znaku współczynnika Halla w ultracienkich warstwach (rozdział 4.2.3).

Podsumowanie

Została zastosowana teoria poprawek kwantowych do przewodnictwa do oszacowania czasu relaksacji fazy funkcji falowej i jej zależności od temperatury. Obliczenia pokazały, że τ_φ zmniejsza się ze zmniejszeniem T , co świadczy o wzmacnianiu rozpraszania nośników. Charakter zależności $\tau_\varphi(T)$ świadczy o dominacji oddziaływania elektron-elektron w temperaturach poniżej 10 K, natomiast w temperaturach powyżej 10 K zaczyna dominować oddziaływanie elektron-fonon.

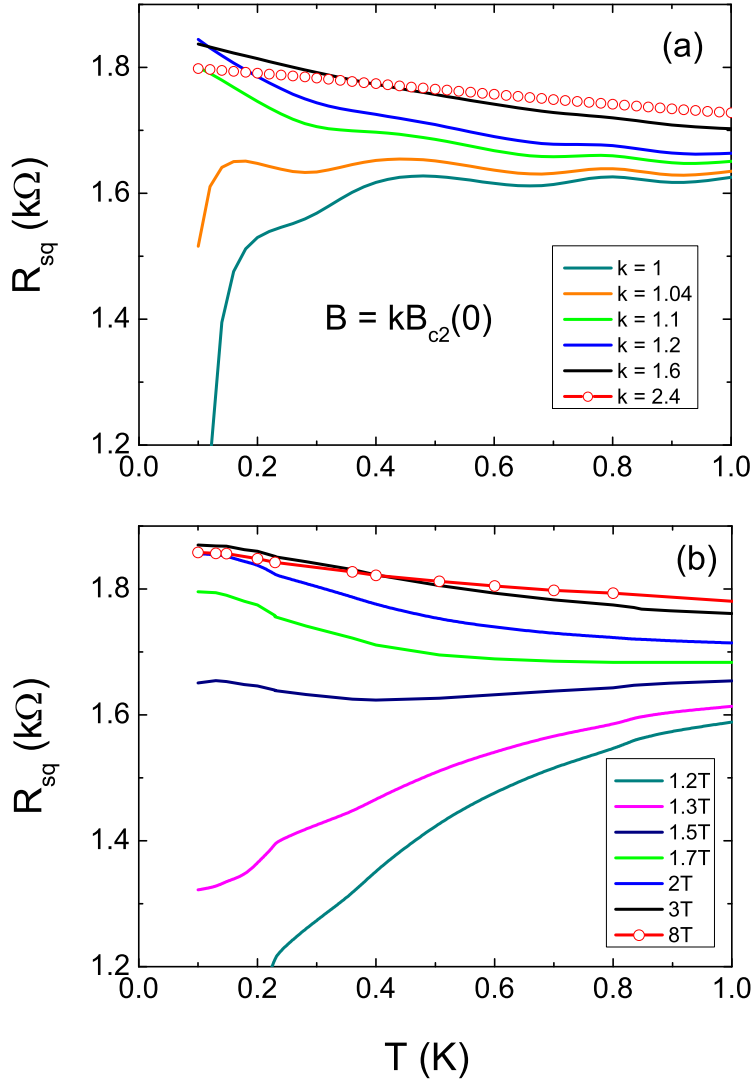
4.2.7 Ujemny magnetoopór

W ultracienkich warstwach Nb badanych w niniejszej pracy występuje ujemny magnetoopór (nMr) w niskich temperaturach $T \ll T_c$ i w wysokich polach magnetycznych (porównaj Rys. 4.15). Podobne zjawisko nMr w słabo nieuporządkowanych układach było zaobserwowane dla $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+y}$ i $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ [19, 39]. Na podstawie pracy teoretycznej [60] oraz pracy [19], wykorzystując teorię fluktuacji nadprzewodzących przeprowadziliśmy analizę możliwej przyczyny nMr. W pracy tej rozważany jest wkład poprawek kwantowych spowodowanych obecnością fluktuacji nadprzewodzących w granicy $T \ll T_c(0)$ i dla $B \gtrsim B_{c2}(0)$. W takich warunkach wkład dają trzy poprawki, ΔG_{MT} , ΔG_{AL} , ΔG_{DOS} . Obliczenia pokazują, że w "brudnym" nadprzewodniku całkowita poprawka do przewodności może być zapisana jako [60]:

$$\Delta G = \frac{4e^2}{3\pi h} \left[-\ln \frac{r}{b} - \frac{3}{2r} + \psi(r) + 4(r\psi'(r) - 1) \right], \quad (4.10)$$

gdzie ψ jest funkcją digamma, $r = (1/2\gamma)(b/t)$, $\gamma = 1.781$ jest stałą Eulera, zaś $t = T/T_{c0} \ll 1$ i $b = (B - B_{c2}(T))/B_{c2}(0) \ll 1$ są zredukowaną temperaturą i zredukowanym polem magnetycznym. Znak poprawki kwantowej zależy od stosunku tych zredukowanych wielkości, b/t . Dla $B > B_{c2}(0)$ i dla niskich temperatur, $t \ll b$, całkowita poprawka jest ujemna i rozbiega się logarytmicznie z obniżaniem temperatury [60], co odpowiada zależności $R(T)$ dla której $dR/dT < 0$. Szczególne znaczenie mają ujemne części wzoru, których pochodzenie związane jest ze zmniejszeniem DOS na poziomie Fermiego przy fluktuacyjnym parowaniu elektronów. W obecności pola magnetycznego i nieporządku tłumiony jest transport realizowany przez pary Coopera, i staje się on zależny głównie od wkładu od DOS. Ponieważ wysokie pole magnetyczne tłumí korelacje pomiędzy elektronami, DOS na poziomie Fermiego rośnie, co prowadzi do wzrostu przewodnictwa, czyli ujemnego magnetooporu [49].

Rysunek 4.26(a) pokazuje wynik obliczenia teoretycznego dla naszej próbki o grubości warstwy Nb 1.4 nm, gdzie $R_{sq} = 1/G_{sq}$, $G_{sq} = G_0 + \Delta G$. Tutaj G_0 jest przewodnością według modelu Drudego, zaś ΔG_{sq} jest poprawką pochodzącą od fluktuacji nadprzewodzących, policzoną zgodnie ze wzorem 4.10. Do obliczenia tego przyjęto następujące parametry, oszacowane z danych doświadczalnych dla warstwy 1.4 nm, $G_0 = 5.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ (przewodność w wysokim polu magnetycznym, gdzie poprawki są



Rysunek 4.26: (a) Zależność $R(T)$ dla różnych B wyliczona przy pomocy wzoru 4.10; (b) Wynik eksperymentalny $R(T)$ dla $d = 1.4$ nm.

już bardzo małe), $B_{c2}(0) = 1.25$ T, $T_c(0) = 1.1$ K. Część (b) przedstawia wynik eksperymentalny. Na obu rysunkach, (a) i (b), istnieją krzywe zarówno rosnące, jak i malejące z obniżaniem temperatury; w obu przypadkach występuje też nMr w wysokich polach magnetycznych. Jednak trzeba zauważyć, że podobieństwo krzywych doświadczalnych i teoretycznych jest jedynie jakościowe. Ujemny magnetoopór pojawia się w obliczeniu teoretycznym już dla $B \geq 2$ T, podczas gdy w wynikach eksperymentalnych nMr obserwowany jest w polach $B > 3$ T. Zatem założenie teoretyczne przeszacowuje efekt wpływu fluktuacji nadprzewodzących na magnetoopór w przypadku naszych próbek.

Powyższa interpretacja ujemnego magnetooporu sugeruje obecność fluktuacji nadprzewodzących powyżej B_c . Jest to wniosek zdecydowanie odmienny od wniosku z eksperymentu mikrofalowego dla słabo nieuporządkowanych warstw InO, opisanego w [57]. Autorzy tej pracy doszli do wniosku, że fluktuacje nadprzewodzące zanikają poniżej B_c i w punkcie przecinania się izoterm nie zachodzi przejście fazowe. Choć nasze rozumo-

wanie jest oparte na założeniu teoretycznym, tym nie mniej w obliczeniu teoretycznym są wykorzystane dane eksperymentalne, i jakościowa zgodność z eksperymentem daje dobre podstawy do wniosku o istnieniu fluktuacji powyżej B_c .

Podsumowanie

Analiza wyników eksperymentalnych zależności $R(T)$ w polu magnetycznym przy pomocy teorii fluktuacji nadprzewodzących wykazała, że ujemny magnetoopor może być spowodowany dominacją poprawki wynikającej z obniżenia gęstości stanów na poziomie Fermiego na skutek fluktuacyjnego parowania elektronów, ale wpływ jej jest mniejszy od przewidywania teoretycznego.

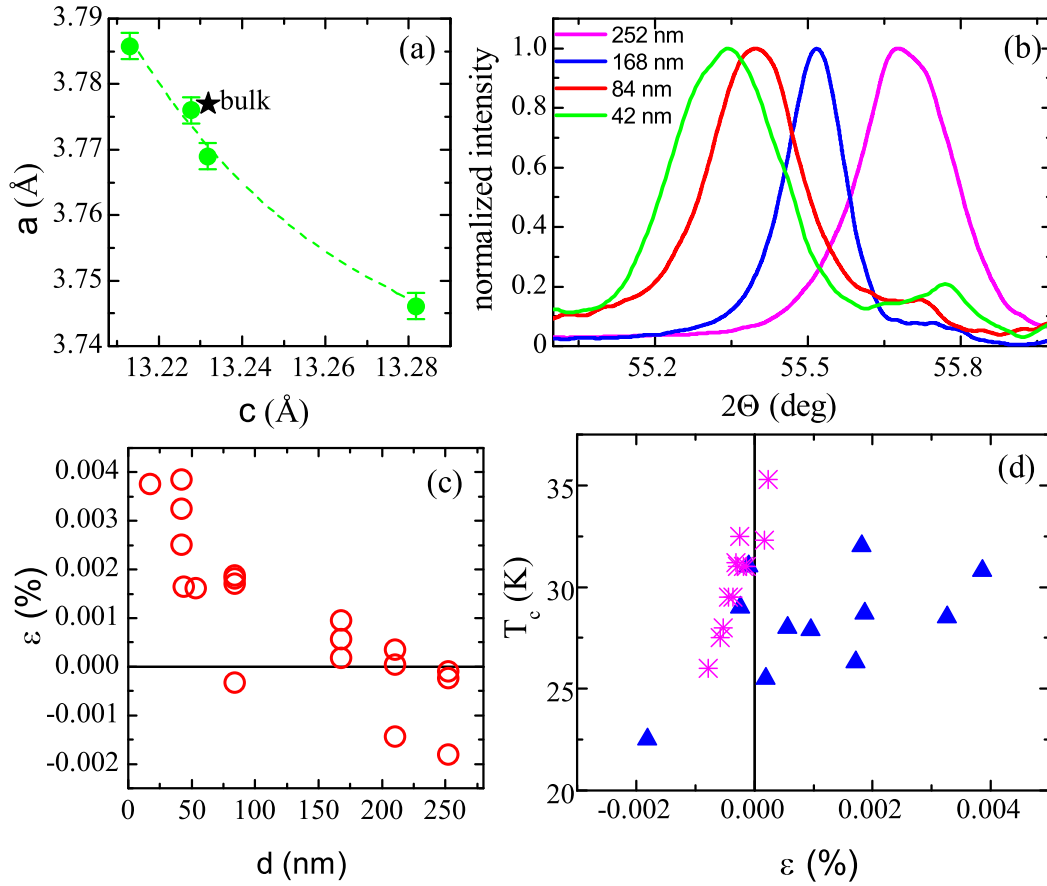
Rozdział 5

Warstwy LSCO

W niniejszym rozdziale opisane są badania warstw $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ o zawartości strontu $x = 0.051$ oraz $x = 0.048$. Przejście metal-izolator w materiale objętościowym LSCO zachodzi przy $x \approx 0.05$ [83], zatem zawartość Sr dla prezentowanych tu badań wybrana została na granicy tego przejścia. Pierwszym etapem prac były badania strukturalne wykonane przy pomocy pomiarów rentgenowskich. Pozwoliły one ocenić jakość próbek i zgodność składu chemicznego ze składem targetów, które były używane dla osadzania warstw. Dla optymalizacji warunków osadzania oraz wstępnego badania wpływu naprężenia na T_c najpierw zbadane zostały warstwy LSCO o optymalnej zawartości Sr, czyli $x = 0.15$.

Na Rys. 5.1 pokazany jest rezultat analizy zależności wielkości naprężenia, ε , od grubości warstwy, d . Tutaj naprężenie ε zdefiniowane jest jako $\varepsilon = c_w/c_o - 1$, gdzie c_w i c_o są to, odpowiednio, stałe sieci warstwy i materiału objętościowego. Stała sieci c wyznaczona została z pomiarów rentgenowskich. Grubość d cienkich warstw ($d < 100$ nm), określono przy pomocy reflektometrii rentgenowskiej, zaś d dla grubszych warstw zmierzono przy pomocy profilometru. Rys. 5.1(a) pokazuje korelację między zmianą stałej sieci a (w płaszczyźnie warstwy) i stałej sieci c (prostopadłą do płaszczyzny warstwy), dla kilku warstw o różnym d . Obserwujemy, że zmniejszeniu (zwiększeniu) a , w stosunku do stałej sieci a w materiale objętościowym, towarzyszy zwiększenie (zmniejszenie) stałej c . Na Rys. 5.1(b) pokazany jest fragment dyfraktogramu z okolicy pików (008) dla kilku warstw o różnych grubościach. Widać, że wraz ze zwiększaniem grubości warstwy następuje przesunięcie pików w stronę wyższych kątów, co świadczy o stopniowym zmniejszaniu stałej sieci c ; zgodnie z wynikiem pokazanym w części (a) świadczy to jednocześnie o zwiększaniu stałej sieci w płaszczyźnie.

Część (c) pokazuje zależność ε od grubości warstwy. Dla cienkich warstw naprężenie ma wartość dodatnią. Zgodnie z naszą definicją, oznacza to, że zwiększeniu uległa stała sieci c warstwy, a zatem, zgodnie z korelacją pokazaną w części (a), naprężenie jest ściskające w płaszczyźnie Cu-O_2 . Wraz ze wzrostem d naprężenie ε maleje i dla grubych próbek ε zmienia znak. Świadczy to o istnieniu naprężenia rozciągającego w płaszczyźnie Cu-O_2 w przypadku grubych warstw. Naprężenie ściskające obserwowane dla cienkich warstw wywołane jest różnicą stałych sieci między warstwą, a podłożem - stała sieci w płaszczyźnie podłoża są mniejsze (patrz rozdział 3.1.2). Powoduje to, że w początkowej fazie wzrostu warstwy rosną ściśnięte w płaszczyźnie. Następnie, wraz ze zwiększeniem d następuje relaksacja ściskającego naprężenia. Natomiast pochodzenie naprężenia roz-



Rysunek 5.1: (a) Korelacja pomiędzy stałymi sieci a i c dla warstw LSCO o zawartości Sr dla $x = 0.15$. Linia przerywana narysowana jest dla lepszej wizualizacji przebiegu punktów doświadczalnych. (b) Pik dyfrakcyjny LSCO, kierunek (008), dla kilku grubości warstw. (c) Zależność naprężenia ε od grubości warstwy. (d) Zależność T_c od wielkości naprężenia; gwiazdkami są zaznaczone dane dla grubych warstw (d między 500 nm, a 1000 nm) z pracy [90].

ciągającego, które dominuje w grubych próbkach, wydaje się być związane z deficytem tlenu w warstwach. Deficyt tlenu prowadzi do skrócenia stałej sieci c i wydłużenia stałej sieci a , co konkuruje z efektem wywołanym przez naprężenie ściskające pochodzące od podłoża [85]. Pokazano, że bardzo dobre dotlenienie warstw uzyskuje się przy użyciu atmosfery ozonu w trakcie wzrostu [85]. Ponieważ warstwy omawiane w niniejszej pracy schładzane były w tlenie bez dodawania ozonu, należy oczekiwać pewnego ich niedotlenienia. Im grubsza warstwa, tym słabszy jest wpływ naprężenia ściskającego, i tym silniej uwidacznia się wpływ niedotlenienia, prowadzący do wydłużenia stałej sieci w płaszczyźnie.

Zależność T_c od naprężenia pokazana jest na Rys. 5.1(d). Obserwujemy, że T_c rośnie w miarę jak rośnie naprężenie. Jest to zgodne z proponowaną powyżej interpretacją: dla grubych próbek, w których naprężenie ściskające jest zrelaksowane, T_c jest obniżone w stosunku do materiału objętościowego z powodu niedotlenienia warstw. W cieńszych

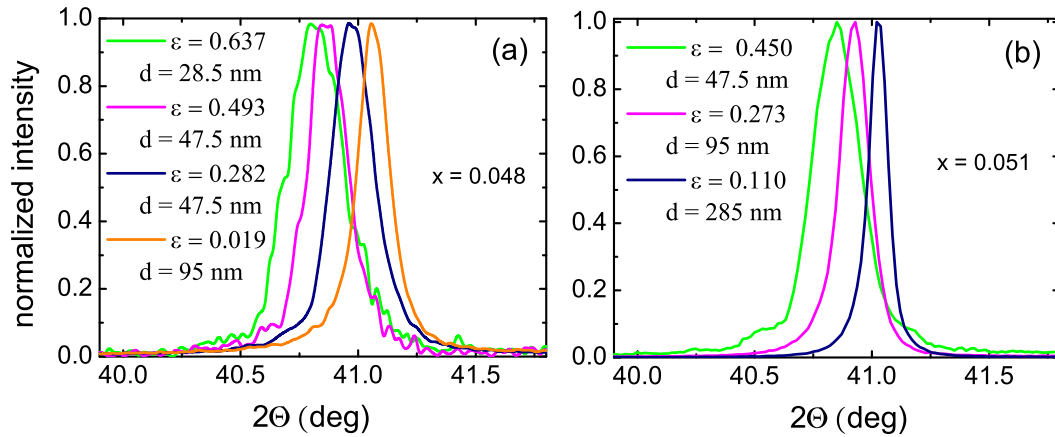
próbkach istnieje niezrelaksowane naprężenie ściskające w płaszczyźnie, które prowadzi do podwyższenia T_c . Jak już wspomniano w rozdziale 2, zjawisko podwyższenia T_c na skutek naprężeń ściskających wywołanych przez podłoże jest znane i opisane w literaturze - wynika ono ze zmian odległości między atomami Cu i O , co może prowadzić do zmian zarówno koncentracji nośników, jak i skali oddziaływań obecnych w układzie. W przypadku warstw LSCO z $x = 0.1$, hodowanych metodą wiązek molekularnych i dotlenianych przy pomocy ozonu, uzyskano w ten sposób niemal podwojenie wartości T_c [87, 89], jednocześnie uzyskując też zmianę własności warstw w stanie normalnym.

Dla cienkich warstw z $x = 0.15$, omawianych w niniejszej pracy, maksymalne podwyższenie T_c w porównaniu z warstwami, w których naprężenie równe jest zeru, jest niewielkie, i wynosi około 5 K. Średnia wartość T_c dla warstw o zerowym naprężeniu jest bliska ok. 28 K, [159], co jest sporo niższe, niż T_c w materiale objętościowym. Oba te fakty świadczą o niedotlenieniu warstw osadzanych metoda ablacji w tlenie, prowadząc do obserwowanej zależności T_c od naprężenia. Na Rys. 5.1(d) gwiazdkami zaznaczone są dane z pracy [90] dla grubych warstw, $d \geq 500$ nm, które również były otrzymane metoda ablacji laserowej przy użyciu chłodzenia w tlenie. Warto podkreślić, że zależność T_c od naprężeń w cienkich i grubych warstwach jest podobna, co potwierdza sugestię, że wynika ona z obecności dwóch konkurujących zjawisk, niedotlenienia i naprężeń ściskających. Dla grubych warstw T_c w nienaprężonej warstwie wynosiło ok. 32 K, co sugeruje nieco lepsze dotlenienie warstw niż w przypadku cienkich warstw otrzymanych w obecnej pracy; natomiast wzmocnienie T_c wywołane naprężeniem wyniosło ok. 3 K, czyli było mniejsze niż obserwowane dla cienkich warstw. Wydaje się, że obie te subtelne różnice wynikają z różnicy grubości warstw; dotlenienie jest nieco lepsze w grubych warstwach z powodu wydłużenia czasu wzrostu, natomiast średnie naprężenia są znacznie mniejsze w grubszych warstwach.

Warstwy LSCO o zawartości Sr $x = 0.051$ i $x = 0.048$ także osadzone zostały o różnej grubości, w zakresie $28 \text{ nm} \lesssim d \lesssim 290 \text{ nm}$. W przypadku tych zawartości Sr stałe sieci podłoża LSAO są mniejsze niż stałe sieci LSCO, o około 0.79% dla $x = 0.048$, oraz o około 0.82% dla $x = 0.051$. Różnica w stałych sieci jest więc większa niż w przypadku optymalnie domieszkowanego LSCO, co sprawia, że można się spodziewać większych wartości naprężeń wymuszanych przez podłoże.

Rys. 5.2 pokazuje przesunięcie pików dyfrakcyjnego (006) dla warstw o różnej grubości, i, wynikłym stąd, różnym naprężeniu. Przesunięcie to jest podobne do przesunięcia obserwowanego dla próbek optymalnie domieszkowanych dla pików (008), Rys. 5.1(b). Świadczy ono o zmniejszaniu c wraz ze zmniejszeniem ε . Ponadto, obserwujemy zmianę szerokości i kształtu pików wraz ze zmianą naprężenia: piki są najszersze dla najcieńszych warstw o największym ε ; są też one niesymetrycznie poszerzone po stronie większych kątów (czyli mniejszych wartości c). Takie "nachylenie" pików świadczy o tym, że stała c nie jest jednakowa w całej grubości warstwy; przyjmuje największe wartości tuż przy podłożu, i maleje w miarę wzrostu grubości na skutek relaksacji naprężenia. Natomiast piki stają się najwęższe i symetryczne dla najgrubszych próbek. Te próbki mają najmniejsze ε , ponieważ w grubych warstwach w przeważającej objętości naprężenia są w dużym stopniu zrelaksowane.

Powierzchnia trzech warstw dla $x = 0.048$, dla trzech różnych grubości o różnym naprężeniu pokazana jest na zdjęciach (powierzchnia $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, $T = 300 \text{ K}$) wykonanych przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM - atomic force microscopy), Rys. 5.3.

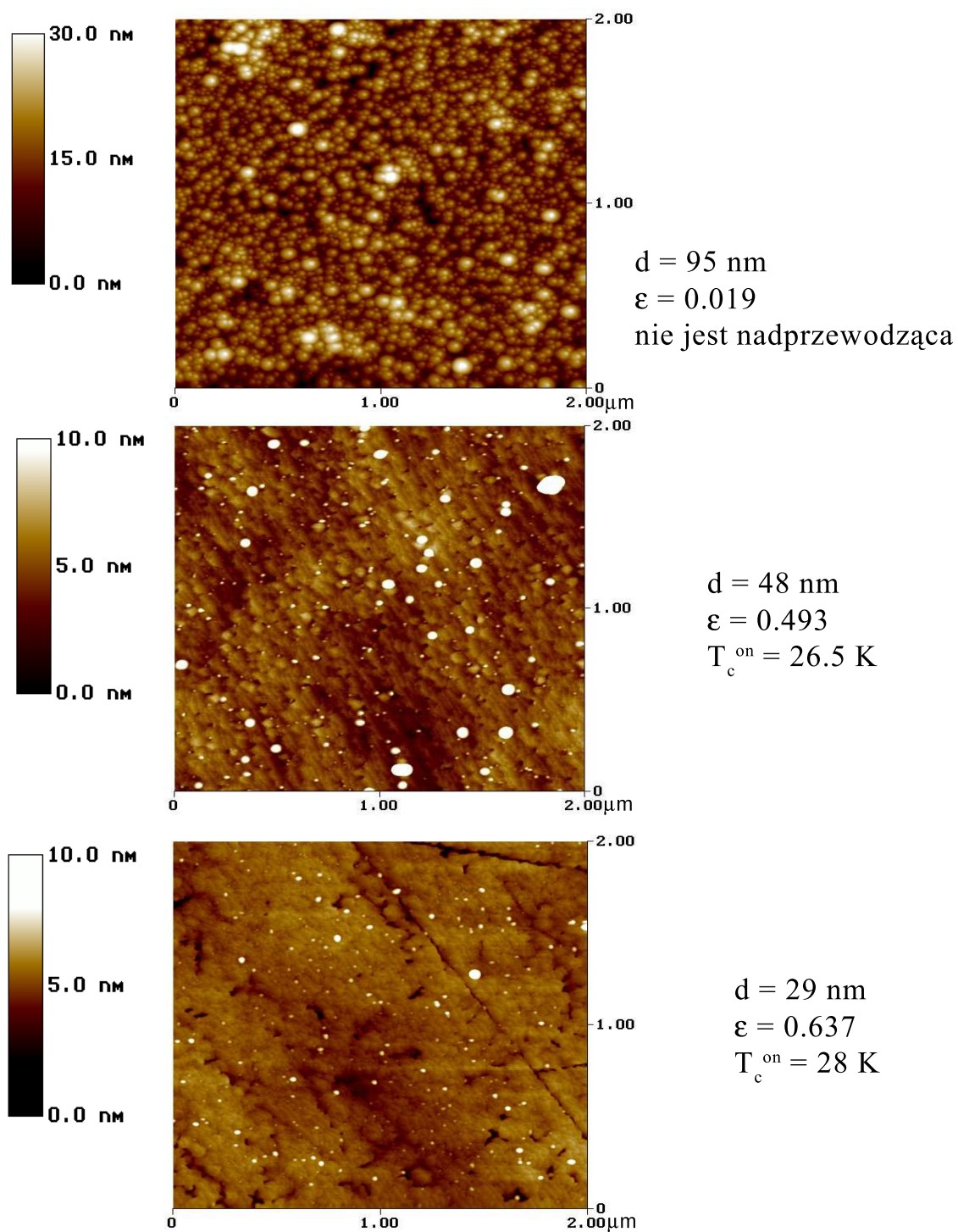


Rysunek 5.2: Pik dyfrakcyjny LSCO, kierunek (006), dla kilku grubości warstwy. (a) $x = 0.048$; (b) $x = 0.051$.

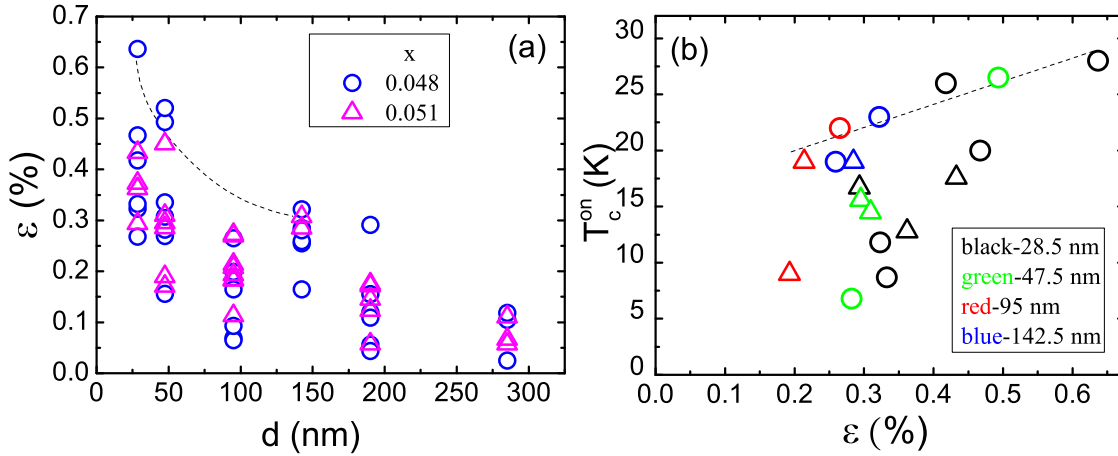
Powierzchnia najcieńszej spośród tych trzech warstw ($d = 29$ nm), i najbardziej naprężonej jest mało chropowata. Dla $d = 48$ nm widać początek formowania okrągłych ziaren na powierzchni warstwy, natomiast już całkiem dobrze zdefiniowane ziarna widoczne są na powierzchni warstwy o grubości $d = 95$ nm.

Rys. 5.4(a) pokazuje zależność wielkości naprężenia, ε od grubości warstwy. Zmniejszenie ε ze zwiększeniem d jest bardzo podobne do zależności $\varepsilon(d)$ dla $x = 0.15$ (Rys. 5.1(c)), ale wielkość naprężenia jest o 2 rzędy większa i brak jest zmiany znaku naprężenia ($\varepsilon < 0$) dla grubych warstw. Zauważmy jednak, dla każdej grubości istnieje rozrzut wielkości ε , który zmniejsza się wraz ze wzrostem d . Rozrzut wielkości ε dla danego d może być wywołany zmianami w stopniu dotlenienia warstw. Warto tu zwrócić uwagę, że na stopień dotlenienia może mieć wpływ niewielka zmiana mikrostruktury warstw, którą widać w pomiarach AFM, tzn. zmiana rozmiarów ziaren, i ich stopnia uporządkowania. Taka zmiana może wynikać z drobnych wahań parametrów wzrostu warstw lub niewielkich różnic w orientacji podłoża.

Ciekawy jest wpływ naprężenia na temperaturę przejścia do stanu nadprzewodzącego. Podczas gdy ceramiczne targety LSCO o zawartości Sr $x = 0.048$ i $x = 0.051$ nie są nadprzewodzące, warstwy mogą wykazywać nadprzewodnictwo, i jest to wywołane obecnością naprężeń. Rys. 5.5(a) ilustruje zasadniczą różnicę w zależności $R(T)$ dla targetu $x = 0.051$ i warstwy osadzonej z tego targetu. Temperaturowa zależność dla targetu jest charakterystyczna dla izolującego materiału, natomiast w przypadku warstwy mamy do czynienia z przewodnictwem metalicznym w wysokich T , i wyraźnym spadkiem oporu w niskich T , sygnalizującym pojawianie się stanu nadprzewodzącego. Rys. 5.4(b) podsumowuje, dla szeregu warstw o różnej grubości i różnym x , wpływ naprężeń na temperaturę, w której zaczyna się spadek oporu, T_c^{on} . Temperatura T_c^{on} wyznaczona jest jako temperatura, w której opór próbki zaczyna spadać poniżej oporu w stanie normalnym. Zależność $T_c^{on}(\varepsilon)$ dobrze pokazuje, że wzrost naprężenia prowadzi do wzrostu temperatury, przy której pojawia się nadprzewodnictwo. W szczególności, dla warstw osadzonych z nienadprzewodzącego targetu $x = 0.048$, T_c^{on} dla największego naprężenia sięga wartości 28 K. Liniami przerywanymi na obu częściach rysunku 5.4 pokazane są warstwy o



Rysunek 5.3: Zdjęcia AFM (powierzchnia $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, $T = 300 \text{ K}$) warstw LSCO o różnej grubości i o zawartości strontu $x = 0.048$.



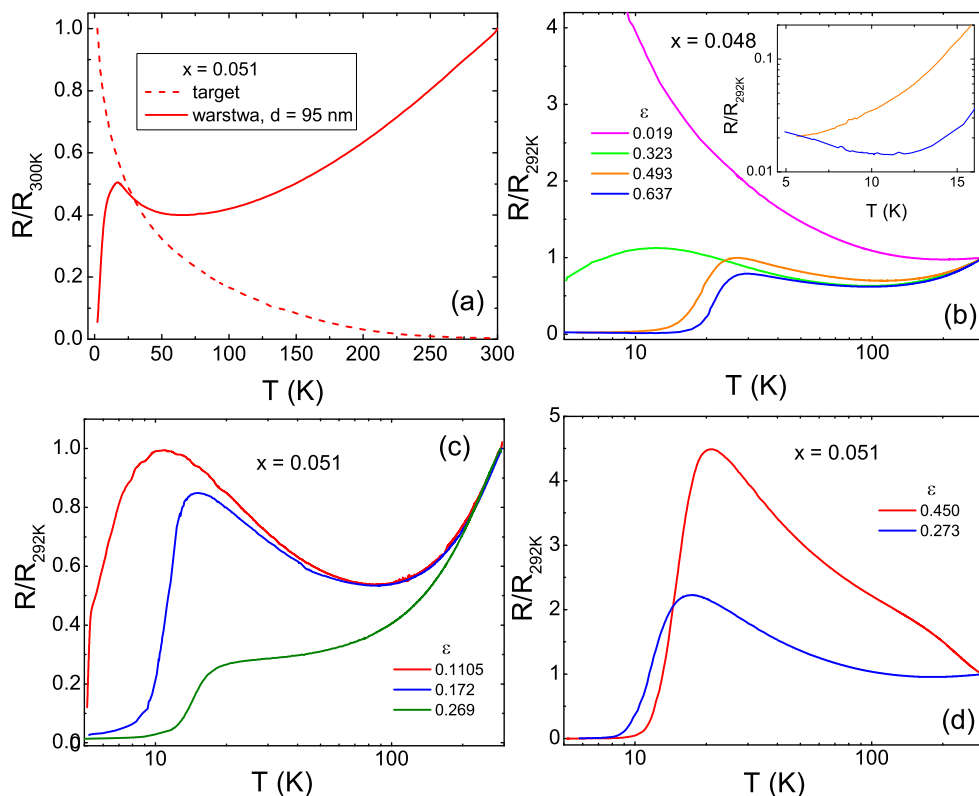
Rysunek 5.4: (a) Zależność naprężenia ε od grubości warstwy. (b) Zależność T_c^{on} od wielkości naprężenia. Różnymi kolorami zaznaczone są warstwy o różnej grubości; trójkąty odpowiadają $x = 0.051$, kółka - $x = 0.048$. Linie przerywane narysowane są dla lepszej wizualizacji przebiegu punktów doświadczalnych.

największym naprężeniu dla danej grubości i największej temperaturze T_c^{on} . Widać, że istnieje dobra korelacja pomiędzy wysokim naprężeniem a wysokim T_c^{on} .

Jak pokazano na Rys. 5.5(a), naprężenie wpływa na charakter zależności oporu od temperatury w stanie normalnym. Aby lepiej zilustrować ten efekt, na Rys. 5.5(b-d) pokazano temperaturową zależność oporu, znormalizowanego do oporu w temperaturze pokojowej, w zakresie temperatur $5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Dla warstw z $x = 0.048$, Rys. 5.5(b), ze zwiększeniem ε zależność $R(T)$ ewoluuje od charakteru izolującego ($dR/dT < 0$) do metalicznego ($dR/dT > 0$) i nadprzewodzącego. Całkowite przejście do stanu nadprzewodzącego o zerowym oporze nie występuje dla tych warstw, co jest pokazane we wklejce dla dwóch warstw o największym naprężeniu.

Pomiary charakterystyk I - U w niskich temperaturach potwierdzają brak stanu nadprzewodzącego z zerowym oporem. Przykład charakterystyki prądowo-napięciowej, zmierzony dla jednej z próbek ($x = 0.048$, $d = 142.4 \text{ nm}$) pokazany jest we wklejce na Rys. 5.6. Pomiar był wykonany w $T = 4.6 \text{ K}$. Obserwujemy, że charakterystyka jest niemal liniowa, co świadczy o nieobecności stanu nadprzewodzącego, w którym w cienkich warstwach wiry są zamrożone i nieruchome. Zauważmy, że im bardziej naprężona jest warstwa tym wyższe jest T_c^{on} . Dokładniejsza analiza pokazuje, że jednocześnie ze wzrostem naprężenia rośnie opór resztkowy w niskich temperaturach. Pomiary $U(I)$ były prowadzone przy całkowitym zanurzeniu próbki w ciekłym helu, więc najprawdopodobniej odpływ ciepła był dobry i grzania kontaktów nie było. Wydaje się, że są dwa możliwe wytłumaczenia skończonego oporu. Po pierwsze, w ultracienkiej warstwie pary wir-antwir poniżej temperatury T_c mogą być bardzo słabo zakotwiczone i przyłożenie dowolnie małego prądu powoduje natychmiastowy ruch wirów. Drugim możliwym wytłumaczeniem skończonego oporu w granicy niskich T jest wpływ nieporządku. Może być tak, że obszary nadprzewodzące nie obejmują całej próbki, lecz są ograniczone przestrzennie do "wysepek" zanurzonych w nienadprzewodzącej (metalicznej lub izolującej) matrycy.

W przypadku $x = 0.051$ obserwujemy dwa typy zachowania $R(T)$ [160]. Pierwszy

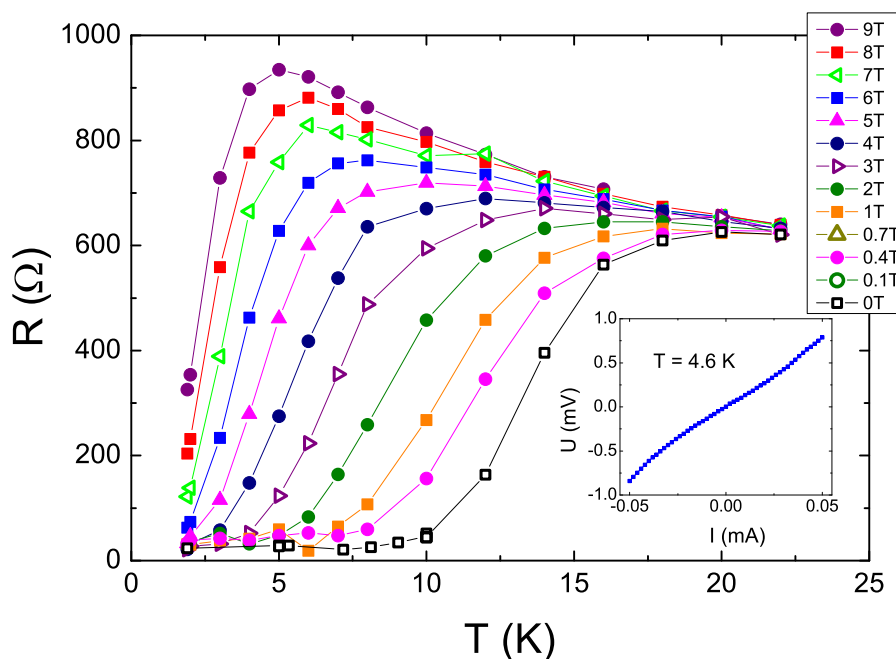


Rysunek 5.5: Zależność od temperatury oporu znormalizowanego: (a) porównanie zależności dla targetu i warstwy; (b) dla warstw o różnym naprężeniu $x = 0.048$, wklejka pokazuje część powiększoną w niskich temperaturach; (c) dla warstw o różnym naprężeniu $x = 0.051$, charakter zależności metaliczny; (d) dla warstw $x = 0.051$, charakter zależności półprzewodnikowy.

typ, Rys. 5.5(c), pokazuje zależność podobną do $R(T)$ dla warstw z $x = 0.048$, mianowicie, że wzrostem ϵ opór maleje i przewodnictwo nabiera charakteru metalicznego. Ewolucja ta zachodzi przy niższych wartościach naprężeń, niż w przypadku warstw o $x = 0.048$, co wynika najprawdopodobniej ze zwiększonej koncentracji nośników w warstwach z $x = 0.051$. Tym niemniej, przejście do stanu nadprzewodzącego nie jest całkowite, co sugeruje, że albo nadprzewodnictwo nadal istnieje w ograniczonych obszarach, lub też, że wiry nadal nie są zakotwiczone w skończonych temperaturach.

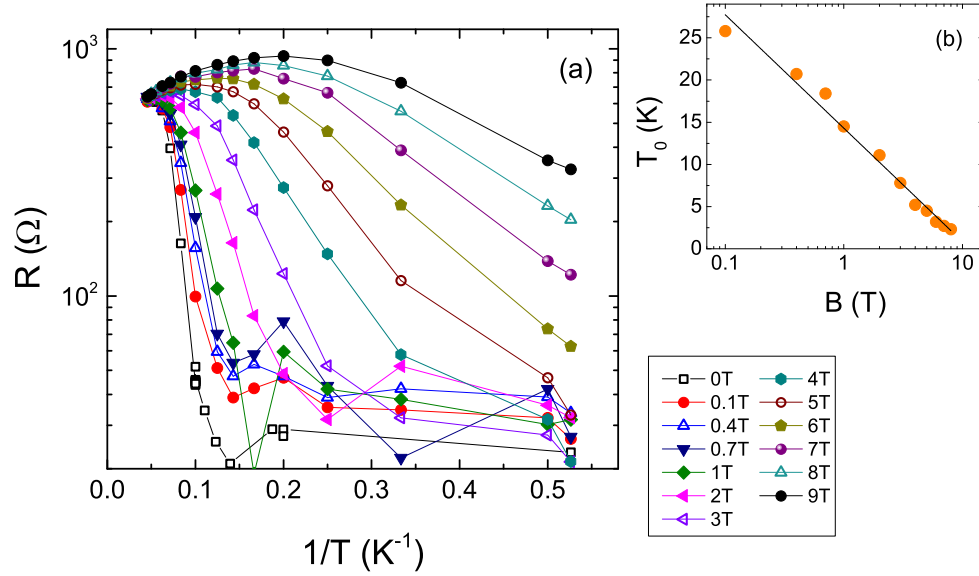
Drugi typ zachowania $R(T)$, Rys. 5.5(d), występuje dla warstw o większym naprężeniu, niż pierwszy typ, i ma dość zagadkowy charakter. Nadprzewodnictwo pojawia się dla tych warstw w nieco wyższych temperaturach niż ma to miejsce dla warstw pierwszego typu, i przejście następuje do stanu o zerowym oporze. Sugeruje to, że większe naprężenie skuteczniej wzmacnia stan nadprzewodzący. Jednakże, nieoczekiwanie, wpływ naprężenia na przewodnictwo w stanie normalnym jest w tych warstwach zasadniczo odmienny od obserwowanego w warstwach pierwszego typu: opór rośnie z obniżaniem T , i to rośnie tym mocniej, im większe jest naprężenie, co więcej, wartości oporu są znacznie większe, niż w warstwach pierwszego typu. Oznacza to, że wzmocnieniu nadprzewodnictwa towarzyszy ewolucja stanu normalnego od metalicznego do izolującego. Na podsta-

wie dotychczasowych wyników trudno jest jednoznacznie zinterpretować to dziwne zachowanie. Możliwe, na przykład, że wynika ono ze znacznie większej niejednorodności tych warstw, w których w stanie normalnym obszary metaliczne mogą być przedzielone obszarami izolującymi; duże naprężenia mogą dodatkowo wzmacniać niejednorodność próbek. Przy obniżaniu temperatury nadprzewodnictwo może pojawiać się najpierw w obszarach metalicznych, ale na skutek efektu bliskości obejmuje też obszary izolujące. W takim układzie niejednorodności mogą tworzyć ośrodki silnego kotwiczenia wirów, które umożliwiają powstanie stanu zerowego oporu.



Rysunek 5.6: Zależność $R(T)$ w polu magnetycznym prostym do płaszczyzny próbki (wartości pól pokazane są na rysunku) dla $d = 142.5$ nm. Wklejka pokazuje charakterystykę prądowo-napięciową w temperaturze 4.6 K.

Pełniejsze zrozumienie natury opisanych zjawisk przypuszczalnie można uzyskać badając wpływ pola magnetycznego na nadprzewodnictwo wymuszone naprężeniem. Jednakże, badania takie w przypadku warstw LSCO wymagają zastosowania zarówno niskich temperatur, jak i bardzo wysokich pól magnetycznych, i nie były one możliwe do przeprowadzenia w czasie przygotowywania niniejszej rozprawy. Tym niemniej, przeprowadzone zostały wstępne pomiary, których przykład pokazany jest na Rys. 5.6. Jest to wynik pomiarów $R(T)$ w polu magnetycznym przyłożonym prostopadle do płaszczyzny warstwy o $x = 0.048$, i $d = 142.5$ nm (jest to warstwa pierwszego typu, w której występuje skończony opór w niskich T). Obserwujemy, że przyłożenie pola powoduje poszerzenie przejścia i obniżanie T_c ; ze wzrostem pola pojawia się maksimum oporu, które przesuwa się w kierunku niskich T . Podobne zachowanie opisane było w literaturze dla warstw LSCO [17, 42, 161]. Z dalszym wzrostem pola ewolucja ta prowadzi do otrzymania charakteru izolującego $R(T)$ w stanie normalnym. W przypadku zastosowanych w niniejszych badaniach pól, do 9 T, nie udaje się uzyskać całkowitego stłumienia fluktuacji nadprzewodzących i zaobserwowania izolującego zachowania $R(T)$. Dokładniejsza



Rysunek 5.7: (a) Termicznie aktywowany opór w obecności pól magnetycznych (wartości pól pokazane są na rysunku) w próbce o grubości $d = 142.5$ nm. (b) Zależność $T_0(\ln B)$, linia prosta pokazuje, że zależność jest liniowa.

analiza tych danych wskazuje, że w zakresie badanych temperatur i pól nie obserwujemy przecinania się izoterm w punkcie (B_c ; R_c), podobnego do obserwowanego w trójwarstwach Si/Nb/Si (rozdział 4.2.4). W literaturze istnieją sprzeczne doniesienia na temat obserwacji takiego punktu. W starszych pracach [17, 162] dotyczących badań grubych warstw LSCO o $x = 0.048$, 0.051 [17], bądź $x = 0.08$ [162], również nie obserwowano punktu (B_c ; R_c). Jak przypuszczają autorzy pracy [162], jest to wynikiem pomiarów w zbyt wysokich temperaturach, a być może także wynikiem i słabego oddziaływania trójwymiarowego między płaszczyznami Cu-O_2 [62, 66].

Ostatnio opisano jednak ciekawe badania LSCO, które sugerują obecność aż dwóch punktów przecięcia, w dwóch różnych obszarach diagramu fazowego [42]. Badania te przeprowadzono w wysokich polach magnetycznych i temperaturach milikelwinowych dla warstw o $x = 0.07$, $d = 100$ nm, ale o T_c sporo niższym niż to obserwowane w niniejszej pracy. Wyniki interpretowane są jako dowód na istnienie dwóch różnych faz materii wirowej w granicy niskich T , fazy tzw. szkła Bragga (lekko nieuporządkowana zakotwiczona sieć wirów) oraz fazy szkła wirowego, w której wiry nie są zakotwiczone. Podobnej analizy nie można wykonać w obecnej pracy z powodu zbyt niskich dostępnych pól magnetycznych. Można natomiast przeanalizować dane podobnie do analizy opisanej dla trójwarstw Si/Nb/Si (rozdział 4.2.5), i wyliczyć stąd energię aktywacji na kotwiczenie wirów. Rysunek 5.7(a) pokazuje dane $R(T)$ dla próbki o grubości $d = 142.5$ nm, wykreślone w funkcji $1/T$, dla szeregu pól magnetycznych. Energia aktywacji T_0 , wyznaczona analogicznie jak dla próbek Si/Nb/Si (rozdział 4.2.5, [132]), wykreślona jest w funkcji $\ln B$ na Rys. 5.7(b). Obserwujemy, że T_0 zależy liniowo od $\ln B$ w całym zakresie mierzonych pól magnetycznych. Wnioskujemy stąd, że w badanej warstwie LSCO występuje TAFF nawet w obszarze wysokich pól. Wniosek ten jest istotnie różny od otrzymanego w przypadku polikrystalicznych warstw Nb w trójwarstwach Si/Nb/Si (Rys. 4.21(b)), dla

których występuje szybsze, niż $\ln B$, obniżenie T_0 w zakresie pól większych od 1 T. Natomiast wniosek ten jest podobny do otrzymanego dla ultracienkich amorficznych warstw Nb, gdzie również obserwujemy linowe zachowanie $T_0(\ln B)$ w całym zakresie badanych pól. Wynik ten sugeruje, że w warstwie LSCO mamy do czynienia ze stosunkowo dużą gęstością ośrodków kotwiczenia wirów. Podkreślimy jednak, że w przypadku LSCO wartości T_0 są o rząd wielkości większe niż w amorficznych warstwach Nb; ponadto, liniowa zależność obowiązuje do wyższych pól magnetycznych. Oba te fakty wskazują na istotnie inny charakter ośrodków kotwiczenia w LSCO i Nb. W przypadku LSCO mogą to być granice ziaren, które widać na zdjęciach AFM, albo obszary o obniżonym T_c z powodu obecności lokalnej dystorsji sieci lub innych defektów strukturalnych, podczas gdy w ultracienkim Nb są to, jednorodnie rozłożone w objętości próbki, defekty struktury amorficznej. Ze względu na większą grubość warstw LSCO, defekty strukturalne obecne w tych warstwach prowadzą do większej wartości T_0 . Wspomnijmy również, że liniowy charakter zależności $T_0(\ln B)$ był także obserwowany dla innych próbek NWT, [163, 164].

Wracając jeszcze raz do Rys. 5.7(a) warto zauważyć, że występuje widoczna różnica w charakterze zależności $R(1/T)$ dla warstwy LSCO i ultracienkiej ($d = 1.4$ nm) warstwy Si/Nb/Si (Rys. 4.20(b)). Różnica ta dotyczy wpływu pola magnetycznego na opór resztkowy, obserwowany w granicy niskich temperatur. W przypadku ultracienkiej warstwy Nb opór resztkowy jest zerowy w nieobecności pola magnetycznego, ale rośnie bardzo wyraźnie ze wzrostem pola, co można wiązać ze wzrostem dyssypacji w obecności coraz większej gęstości niezakotwiczonych wirów. W warstwie LSCO istnieje niezerowy opór w $B = 0$, ale jego wzrost ze wzrostem pola jest niewielki, właściwie pozostaje on w granicach błędu doświadczalnego. Możliwe, że ten niewielki wzrost w przypadku LSCO wynika z zakresu temperatury pomiarowej, ograniczonej do $T > 2$ K. Jeśli tak jednak nie jest, to obserwacja ta może świadczyć o innym pochodzeniu oporu resztkowego w przypadku tych dwóch różnych rodzajów warstw. O ile w ultracienkim Nb opór resztkowy najprawdopodobniej jest związany z ruchem niezakotwiczonych wirów, to warstwy LSCO mogą być niejednorodne, z obszarami nadprzewodzącymi i normalnymi w objętości próbki. W takim układzie opór resztkowy może wynikać z tunelowania wirów poprzez obszary normalne. Dotychczasowe pomiary nie pozwalają na wyciągnięcie ostatecznych wniosków w tym względzie, konieczne jest wykonanie badań magnetotransportowych dla większej ilości próbek w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych.

W świetle tematu tej pracy można powiedzieć, że naprężenie w cienkiej warstwie LSCO może wywoływać PNI. Zmieniając różnicę stałych sieci między warstwą, a podłożem, można regulować wielkość i znak naprężenia. W naszych warstwach wielkość ε zależy od grubości, najbardziej naprężone warstwy są najcieńsze, i to właśnie dla nich obserwujemy największe T_c^{on} . Innymi słowy, sytuacja jest odwrotna do klasycznego przypadku PNI wymuszonego zmianą d , gdzie przejście do stanu izolującego zachodzi przy zmniejszeniu grubości. Dla naprężonych warstw LSCO słabo domieszkowanych Sr PNI zachodzi przy zwiększeniu d i obniżeniu ε (Rys. 5.5(b), 5.4(a)). Warto podkreślić, że dotychczas nie opisano w literaturze przejścia PNI tego typu.

Podsumowanie

W rozdziale tym przedstawiono analizę wpływu naprężenia na właściwości warstw LSCO słabo domieszkowanych strontem ($x = 0.048$ i $x = 0.051$). Naprężenie jest ściskają-

ce w płaszczyźnie a - b warstwy, co powoduje wystąpienie nadprzewodnictwa w próbkach osadzonych z izolujących targetów. Brak całkowitego przejścia do stanu nadprzewodzącego w mocno naprężonych próbkach spowodowany jest prawdopodobnie istnieniem, w objętości próbki, obszarów nienadprzewodzących (izolujących lub metalicznych) równoległe z obszarami nadprzewodzącymi.

Wnioski

W ramach wykonanej pracy przeprowadzono badania przejścia nadprzewodnik-izolator w cienkich warstwach konwencjonalnego nadprzewodnika, niobu, osadzonych w postaci trójwarstw Si/Nb/Si, oraz w cienkich warstwach nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ o zawartości strontu $x = 0.048$ oraz 0.051 . W przypadku warstw niobowych przedmiotem badań był wpływ zmiany grubości warstw i nieporządku na własności przejścia nadprzewodnik-izolator wymuszonego przyłożeniem prostopadłego pola magnetycznego. W warstwach $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, osadzonych z izolujących targetów, badano wpływ naprężeń pochodzących od podłoża i zależnych od grubości warstw, na pojawianie się stanu nadprzewodzącego.

Badania warstw niobu wykazały, że wraz ze zmniejszeniem grubości warstw struktura polikrystaliczna zastępowana jest strukturą amorficzną. Zaobserwowano niemonotoniczną zależność współczynnika Halla od grubości warstw; mianowicie, że zmniejszeniem d współczynnik najpierw rośnie, poniżej $d = 6.7$ nm zaczyna maleć, aby w ultracienkich warstwach, dla d około 1.6 nm, zmienić znak na ujemny. Taka ewolucja ewidentnie świadczy o wkładzie do transportu od dwóch rodzajów nośników, i o dominacji, w ultracienkich warstwach, nośników ujemnych. Zasugerowano, że główną rolę w tym procesie może odgrywać rozpraszanie na granicach (warstwy i ziaren), oraz amorfizacja warstw. Warto podkreślić, że zjawisko to nie było dotychczas opisane w literaturze. Oszacowanie czasu relaksacji fazy przy pomocy teorii fluktuacji nadprzewodzących potwierdziło, że w ultracienkich amorficznych warstwach następuje silny wzrost rozpraszania nośników.

Wyniki badań magnetooporu w polu magnetycznym prostopadłym do płaszczyzny warstw wskazują na indukowane polem przejście nadprzewodnik - silnie nieuporządkowany metal. W warstwach cieńszych od ok. 11.3 nm występuje punkt przecinania izoterm, który może świadczyć o istnieniu kwantowego przejścia fazowego. Możliwość skalowania magnetooporu, zgodna z przewidywaniem teorii bozonowej, również przemawia za występowaniem takiego przejścia.

Zauważmy też, że w przypadku kwantowego przejścia fazowego charakterystyczna jest obecność fluktuacji kwantowych po obu stronach przejścia. Jakościowy opis teoretyczny ujemnego magnetooporu w naszych próbkach przy pomocy teorii fluktuacji nadprzewodzących sugeruje, że takie fluktuacje są obecne dla pól magnetycznych wyższych od punktu przecinania izoterm, po stronie silnie nieuporządkowanego metalu.

Zaobserwowano ściśle skorelowane zależności punktu przecinania izoterm i iloczynu wykładników krytycznych od grubości warstw. W próbkach polikrystalicznych obie te wielkości pozostają stałe, i zaczynają zmieniać się w próbkach amorficznych; B_c maleje, zaś iloczyn wykładników rośnie ze zmniejszaniem grubości warstw. Taka ewolucja jest najprawdopodobniej związana ze zmianą skali nieporządku w ultracienkich amorficznych warstwach. Warto też podkreślić ścisłą korelację tej ewolucji ze zmianami współczynni-

ka Halla. W miarę wzrostu nieporządku rośnie rozpraszanie, i rośnie względny udział ujemnych nośników w transporcie.

W małych polach i w niskich temperaturach dla ultracienkich warstw występuje nasycenie oporu, który staje się niezależny od temperatury. Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych, oraz analiza energii aktywacji wirów potwierdzają, że skończony opór związany jest z obecnością niezakotwiczonych wirów, tworzących ciecz wirową w granicy niskich temperatur.

W przypadku warstw LSCO analiza zależności własności transportowych od naprężenia w płaszczyźnie warstwy pokazała, że wzrost naprężenia pochodzącego od podłoża prowadzi w cienkich warstwach do pojawienia się nadprzewodnictwa, mimo, że objętościowe próbki o takim samym składzie chemicznym są izolujące. Innymi słowy, zaobserwowano przejście izolator-nadprzewodnik wywołane zmniejszaniem grubości warstw. Jednakże, w naprężonych warstwach obserwuje się opór resztkowy, którego wielkość rośnie z naprężeniem. Przyczyną tego zjawiska może być obecność w objętości próbki obszarów nienadprzewodzących, powstałych, na przykład, na skutek nierównomiernego naprężenia. Podkreślimy, że w literaturze nie było dotychczas wzmianki o przejściu izolator-nadprzewodnik indukowanym zmniejszaniem grubości warstw LSCO.

Literatura

- [1] M. A. Steiner, N. P. Breznay, and A. Kapitulnik, “Approach to a superconductor-to-bose-insulator transition in disordered films,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 212501, Jun 2008.
- [2] D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, “Onset of superconductivity in the two-dimensional limit,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, p. 2180, May 1989.
- [3] A. F. Hebard and M. A. Paalanen, “Magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in two-dimensional films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 927, Aug. 1990.
- [4] D. Shahar and Z. Ovadyahu, “Superconductivity near the mobility edge,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 10917, Nov 1992.
- [5] M. P. A. Fisher, G. Grinstein, and S. M. Girvin, “Presence of quantum diffusion in two dimensions: Universal resistance at the superconductor-insulator transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, p. 587, Jan. 1990.
- [6] M. P. A. Fisher, “Quantum phase transitions in disordered two-dimensional superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 923, Aug 1990.
- [7] V. M. Galitski, G. Refael, M. P. A. Fisher, and T. Senthil, “Vortices and quasiparticles near the superconductor-insulator transition in thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 077002, Aug 2005.
- [8] A. Ghosal, M. Randeria, and N. Trivedi, “Role of spatial amplitude fluctuations in highly disordered s -wave superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 3940, Nov 1998.
- [9] E. Shimshoni, A. Auerbach, and A. Kapitulnik, “Transport through quantum melts,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 3352, Apr 1998.
- [10] Y. Dubi, Y. Meir, and Y. Avishai, “Island formation in disordered superconducting thin films at finite magnetic fields,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 024502, Jul 2008.
- [11] T. Baturina, J. Bentner, C. Strunk, M. Baklanov, and A. Satta, “From quantum corrections to magnetic-field-tuned superconductor–insulator quantum phase transition in tin films,” *Physica B*, vol. 359, p. 500, 2005.
- [12] V. Gantmakher, M. Golubkov, V. Dolgoplov, G. Tsydynzhapov, and A. Shashkin, “Superconductor–insulator transition in amorphous InO films,” *Physica B*, vol. 284, p. 649, 2000.

- [13] A. Yazdani and A. Kapitulnik, “Superconducting-insulating transition in two-dimensional $a\text{-MoGe}$ thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, p. 3037, Apr. 1995.
- [14] N. Marković, C. Christiansen, A. M. Mack, W. H. Huber, and A. M. Goldman, “Superconductor-insulator transition in two dimensions,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 4320, Aug. 1999.
- [15] E. Bielejec and W. Wu, “Field-tuned superconductor-insulator transition with and without current bias,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 206802, May 2002.
- [16] H. Aubin, C. A. Marrache-Kikuchi, A. Pourret, K. Behnia, L. Bergé, L. Dumoulin, and J. Lesueur, “Magnetic-field-induced quantum superconductor-insulator transition in $Nb_{0.15}Si_{0.85}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 094521, Mar. 2006.
- [17] K. Karpińska, A. Malinowski, M. Z. Cieplak, S. Guha, S. Gershman, G. Kotliar, T. Skośkiewicz, W. Plesiewicz, M. Berkowski, and P. Lindenfelf, “Magnetic-field induced superconductor-insulator transition in the $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ system,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3033, Sep 1996.
- [18] K. Jin, B. Y. Zhu, B. X. Wu, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, B. Xu, L. X. Cao, X. G. Qiu, and B. R. Zhao, “Normal-state transport in electron-doped $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ thin films in magnetic fields up to 40 Tesla,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 172503, May 2008.
- [19] V. F. Gantmakher, S. N. Ermolov, G. E. Tsydynzhapov, A. A. Zhukov, and T. I. Baturina, “Suppression of 2D superconductivity by the magnetic field: quantum correction vs superconductor-insulator transition,” *JETP Lett.*, vol. 77, p. 424, 2003.
- [20] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 1999.
- [21] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, “Metal-insulator transitions,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, p. 1039, Oct 1998.
- [22] V. Gantmakher, *Elektrony w nieuporządkowanych średach*. FIZMATLIT, Moskwa, 2005.
- [23] M. T. Greiner and Z.-H. Lu, “Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces,” *NPG Asia Mater.*, vol. 5, p. 1, 2013.
- [24] M. Cyrot, *Wstęp do nadprzewodnictwa*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1996.
- [25] A. Szewczyk, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [26] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, “Superconductivity at 39K in magnesium diboride,” *Nature*, vol. 410, p. 63, Mar. 2001.

- [27] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith, “ UBe_{13} : An unconventional actinide superconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, p. 1595, May 1983.
- [28] S. Nishiyama, K. Miyake, and C. M. Varma, “Superconducting transition temperatures for spin-fluctuation superconductivity: Application to heavy-fermion compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 014510, Jul 2013.
- [29] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, “Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: $CeCu_2Si_2$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 1892, Dec 1979.
- [30] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, and Y. Takano, “Superconductivity in S-substituted $FeTe$,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 1, p. 012503, 2009.
- [31] I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiya, T. Akiike, R. Tanaka, Y. Imai, and A. Maeda, “Hall effect in superconducting $Fe(Se_{0.5}Te_{0.5})$ thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 054515, Feb 2010.
- [32] V. L. Berezinski, “Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group i. classical systems,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 32, p. 493, 1970.
- [33] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, “Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems,” *J. Phys. C*, vol. 6, p. 1181, 1973.
- [34] J. W. P. Hsu and A. Kapitulnik, “Superconducting transition, fluctuation, and vortex motion in a two-dimensional single-crystal Nb film,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 4819, Mar 1992.
- [35] J. C. Garland and H. J. Lee, “Influence of a magnetic field on the two-dimensional phase transition in thin-film superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, p. 3638, Sep 1987.
- [36] A. Finkel’stein, “Supression of superconductivity in homogeneously disordered systems,” *Physica B*, vol. 197, p. 636, 1994.
- [37] Y. Dubi, Y. Meir, and Y. Avishai, “Nature of the superconductor-insulator transition in disordered superconductors,” *Nature*, vol. 449, p. 876, Oct. 2007.
- [38] A. M. Goldman and N. Markovic, “Superconductor-insulator transition in the two-dimensional limit,” *Physics Today*, vol. 51, p. 39, 1998.
- [39] S. Okuma, T. Terashima, and N. Kokubo, “Anomalous magnetoresistance near the superconductor-insulator transition in ultrathin films of $a - Mo_xSi_{1-x}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 2816, Aug 1998.
- [40] T. I. Baturina, C. Strunk, M. R. Baklanov, and A. Satta, “Quantum metallicity on the high-field side of the superconductor-insulator transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 127003, Mar. 2007.

- [41] Y. Lee, A. Frydman, T. Chen, B. Skinner, and A. M. Goldman, “Electrostatic tuning of the properties of disordered indium-oxide films near the superconductor-insulator transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 024509, Jul 2013.
- [42] X. Shi, P. V. Lin, T. Sasagawa, V. Dobrosavljevic, and D. Popovic, “Two-stage magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$,” *Nat Phys*, vol. 10, p. 437, June 2014.
- [43] S. Misra, L. Urban, M. Kim, G. Sambandamurthy, and A. Yazdani, “Measurements of the magnetic-field-tuned conductivity of disordered two-dimensional $Mo_{43}Ge_{57}$ and InO_x superconducting films: Evidence for a universal minimum superfluid response,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 037002, Jan 2013.
- [44] Y. Qin, C. L. Vicente, and J. Yoon, “Magnetically induced metallic phase in superconducting tantalum films,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 100505, Mar 2006.
- [45] S. Okuma, S. Shinozaki, and M. Morita, “Electronic transport and possible vortex states at $T = 0$ in highly disordered ultrathin films of $a-Mo_xSi_{1-x}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 054523, Jan. 2001.
- [46] B. G. Orr, H. M. Jaeger, and A. M. Goldman, “Local superconductivity in ultrathin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 32, p. 7586, Dec 1985.
- [47] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, A. M. Goldman, and B. G. Orr, “Threshold for superconductivity in ultrathin amorphous gallium films,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 4920, Oct 1986.
- [48] A. Frydman, “The superconductor insulator transition in systems of ultrasmall grains,” *Physica C*, vol. 391, no. 2, p. 189, 2003.
- [49] V. Gantmakher, “Traits of the insulator formed under the superconductor-insulator transition,” *Physica C*, vol. 404, p. 176, 2004.
- [50] F. Ichikawa, Y. Yamasaki, T. Fukami, T. Aomine, S. Kubo, and M. Suzuki, “Magnetoresistance in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ thin film below T_c ,” *Solid State Communications*, vol. 98, p. 139, 1996.
- [51] J. M. Graybeal and M. R. Beasley, “Localization and interaction effects in ultrathin amorphous superconducting films,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, p. 4167, Apr 1984.
- [52] B. Sacepe, T. Dubouchet, C. Chapelier, M. Sanquer, M. Ovadia, D. Shahar, M. Feigel’man, and L. Ioffe, “Localization of preformed Cooper pairs in disordered superconductors,” *Nat Phys*, vol. 7, p. 239, Mar. 2011.
- [53] V. F. Gantmakher and D. V. T., “Superconductor-insulator quantum phase transition,” *Usp. Fiz. Nauk*, vol. 180, p. 3, 2010.
- [54] T. I. Baturina and V. M. Vinokur, “Superinsulator–superconductor duality in two dimensions,” *Annals of Physics*, vol. 331, p. 236, 2013.

- [55] M. Ovadia, D. Kalok, B. Sacepe, and D. Shahar, “Duality symmetry and its breakdown in the vicinity of the superconductor-insulator transition,” *Nat Phys*, vol. 9, p. 415, July 2013.
- [56] R. Crane, N. P. Armitage, A. Johansson, G. Sambandamurthy, D. Shahar, and G. Grüner, “Survival of superconducting correlations across the two-dimensional superconductor-insulator transition: A finite-frequency study,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 184530, May 2007.
- [57] W. Liu, L. Pan, J. Wen, M. Kim, G. Sambandamurthy, and N. P. Armitage, “Microwave spectroscopy evidence of superconducting pairing in the magnetic-field-induced metallic state of InO_x films at zero temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 067003, Aug 2013.
- [58] V. F. Gantmakher, M. V. Golubkov, V. T. Dolgoplov, G. E. Tsydynzhapov, and A. A. Shashkin, “Scaling analysis of the magnetic field-tuned quantum transition in superconducting amorphous In-O films,” *JETP Lett.*, vol. 71, no. 4, p. 160, 2000.
- [59] A. I. Larkin and D. E. Khmel’nitskii, “Activation conductivity in disordered systems with large localization length,” *LETP*, vol. 83, p. 647, 1982.
- [60] V. M. Galitski and A. I. Larkin, “Superconducting fluctuations at low temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 174506, Apr 2001.
- [61] Y. Seo, Y. Qin, C. L. Vicente, K. S. Choi, and J. Yoon, “Origin of nonlinear transport across the magnetically induced superconductor-metal-insulator transition in two dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 057005, Aug 2006.
- [62] N. Mason and A. Kapitulnik, “Dissipation effects on the superconductor-insulator transition in 2D superconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 5341, June 1999.
- [63] J. A. Chervenak and J. M. J. Valles, “Absence of a zero-temperature vortex solid phase in strongly disordered superconducting Bi films,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. R9245, Apr. 2000.
- [64] C. L. Vicente, Y. Qin, and J. Yoon, “Evidence of spatial inhomogeneity near the onset of magnetically induced insulating state in superconducting thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 100507, Sept. 2006.
- [65] S. Tewari, “Crossover and scaling in a two-dimensional field-tuned superconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 014512, Jan. 2004.
- [66] A. Kapitulnik, N. Mason, S. A. Kivelson, and S. Chakravarty, “Effects of dissipation on quantum phase transitions,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 125322, Mar 2001.
- [67] N. Mason and A. Kapitulnik, “Superconductor-insulator transition in a capacitively coupled dissipative environment,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 220505, May 2002.
- [68] M. H. Halloran, J. H. Condon, J. E. Graebner, J. E. Kunzier, and F. S. L. Hsu, “Experimental study of the fermi surfaces of niobium and tantalum,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 366, Jan 1970.

- [69] L. F. Mattheiss, "Electronic structure of niobium and tantalum," *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 373, Jan 1970.
- [70] A. R. Jani, N. E. Brener, and J. Callaway, "Band structure and related properties of bcc niobium," *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 9425, Nov 1988.
- [71] C. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys*. Plenum Press: New York, 1972.
- [72] J. E. Crow and M. Strongin, "Influence of normal-state electrical resistance on the superconducting transition temperature of ultrathin films," *Phys. Rev. B*, vol. 3, p. 2365, Apr 1971.
- [73] R. C. Dynes, A. E. White, J. M. Graybeal, and J. P. Garno, "Breakdown of eliasberg theory for two-dimensional superconductivity in the presence of disorder," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, p. 2195, Oct 1986.
- [74] J. H. Quateman, " T_c suppression and critical fields in thin superconducting Nb films," *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 1948, Aug 1986.
- [75] S. I. Park and T. H. Geballe, "Superconducting tunneling in ultrathin Nb films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, p. 901, Aug 1986.
- [76] K. Yoshii, H. Yamamoto, K. Saiki, and A. Koma, "Superconductivity and electrical properties in single-crystalline ultrathin Nb films grown by molecular-beam epitaxy," *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 13570, Nov. 1995.
- [77] A. I. Gubin, K. S. Il'in, S. A. Vitusevich, M. Siegel, and N. Klein, "Dependence of magnetic penetration depth on the thickness of superconducting Nb thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 064503, Aug 2005.
- [78] T. R. Lemberger, I. Hetel, J. W. Knepper, and F. Y. Yang, "Penetration depth study of very thin superconducting Nb films," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 094515, Sep 2007.
- [79] C. Delacour, L. Ortega, M. Faucher, T. Crozes, T. Fournier, B. Pannetier, and V. Bochiati, "Persistence of superconductivity in niobium ultrathin films grown on R-plane sapphire," *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 144504, 2011.
- [80] A. F. Mayadas, R. B. Laibowitz, and J. J. Cuomo, "Electrical characteristics of rf-sputtered single-crystal niobium films," *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 3, p. 1287, 1972.
- [81] E. Dagotto, "Correlated electrons in high-temperature superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, p. 763, Jul 1994.
- [82] "<http://www.phas.ubc.ca>."
- [83] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, and J. D. Jorgensen, "Structural and superconducting properties of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ as a function of Sr content," *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 4163, Feb 1994.

- [84] M. Z. Cieplak, M. Berkowski, S. Guha, E. Cheng, A. S. Vagelos, D. J. Rabinowitz, B. Wu, I. E. Trofimov, and P. Lindenfeld, “Thickness dependence of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 26, p. 3383, 1994.
- [85] W. Si, H.-C. Li, and X. X. Xi, “Strain and oxygenation effects on superconductivity of $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 19, p. 2839, 1999.
- [86] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, and A. Matsuda, “ $La_{2-x}Sr_xCuO_y$ epitaxial thin films ($x = 0$ to 2): Structure, strain, and superconductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 12447, May 2000.
- [87] I. Bozovic, G. Logvenov, I. Belca, B. Narimbetov, and I. Sveklo, “Epitaxial strain and superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 107001, Aug 2002.
- [88] H. Sato, A. Tsukada, and M. Naito, “La-214 thin films under epitaxial strain,” *Physica C*, vol. 408, p. 848, 2004.
- [89] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. W. Seo, and G. Van Tendeloo, “Doubling the critical temperature of $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$ using epitaxial strain,” *Nature*, vol. 394, p. 453, July 1998.
- [90] M. Z. Cieplak, M. Berkowski, A. Abal’oshev, S. Guha, and Q. Wu, “The effect of strain on the microstructure and superconductivity of pulsed laser deposited LaSr-CuO films,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, p. 564, 2006.
- [91] G. Logvenov, I. Sveklo, and I. Bozovic, “Combinatorial molecular beam epitaxy of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$,” *Physica C*, vol. 460, p. 416, 2007.
- [92] H. Oyanagi, N. Saini, A. Tsukada, and M. Naito, “Local structure of $(La, Sr)_2CuO_4$ under uniaxial strain studied by polarized X-ray absorption spectroscopy,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, p. 2154, 2006.
- [93] H. Oyanagi, A. Tsukada, M. Naito, and N. L. Saini, “Local structure of superconducting $(La, Sr)_2CuO_4$ under strain: Microscopic mechanism of strain-induced T_c variation,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 024511, Jan 2007.
- [94] H. Sato, “Thickness dependence of superconductivity and resistivity in $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ films,” *Physica C*, vol. 468, p. 991, 2008.
- [95] T. Kimura, S. Miyasaka, H. Takagi, K. Tamasaku, H. Eisaki, S. Uchida, K. Kitazawa, M. Hiroi, M. Sera, and N. Kobayashi, “In-plane and out-of-plane magnetoresistance in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ single crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 8733, Apr 1996.
- [96] W. Si and X. X. Xi, “Epitaxial-strain-induced insulator-superconductor transition in undoped and lightly doped La_2CuO_4 ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 2, p. 240, 2001.

- [97] I. E. Trofimov, L. A. Johnson, K. V. Ramanujachary, S. Guha, M. G. Harrison, M. Greenblatt, M. Z. Cieplak, and P. Lindenfeld, "Growth and properties of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 19, p. 2481, 1994.
- [98] R. G. Wilson, F. A. Stevie, and C. W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry - A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*. New York, 1989.
- [99] O. Lounasmaa, *Principy i metody poluchenija temperatur nize 1K*. Izdatelstwo "Mir", Moskwa, 1977.
- [100] I. Janecek and P. Vasek, "Transverse voltages and reciprocity theorem in magnetic fields for high T_c superconductors," *Physica C*, vol. 402, p. 199, 2004.
- [101] I. Zaytseva, O. Abal'oshev, P. Dłuzewski, W. Paszkowicz, L. Y. Zhu, C. L. Chien, M. Kończykowski, and M. Z. Cieplak, "Negative Hall coefficient of ultrathin niobium in Si/Nb/Si trilayers," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 060505, Aug 2014.
- [102] S. N. Song, D. X. Li, J. B. Ketterson, and S. M. Hues, "Structural studies of artificial Si/Nb superlattice films," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 11, p. 5360, 1989.
- [103] K. Fuchs, "The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 34, p. 100, 1938.
- [104] E. H. Sondheimer, "The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films," *Phys. Rev.*, vol. 80, pp. 401–406, Nov 1950.
- [105] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, "Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 1, pp. 1382–1389, Feb 1970.
- [106] A. Finkel'stein, "Superconducting transition temperature in amorphous films," *JETP Lett*, vol. 45, p. 46, 1987.
- [107] W. DeSorbo, "Effect of dissolved gases on some superconducting properties of niobium," *Phys. Rev.*, vol. 132, p. 107, Oct 1963.
- [108] C. C. Koch, J. O. Scarbrough, and D. M. Kroeger, "Effects of interstitial oxygen on the superconductivity of niobium," *Phys. Rev. B*, vol. 9, p. 888, Feb 1974.
- [109] J. Halbritter, "On the oxidation and on the superconductivity of niobium," *Appl. Phys. A*, vol. 43, no. 1, p. 1, 1987.
- [110] M. Gurvitch, "Resistivities and mean free paths in individual layers of a metallic multilayered structure," *Phys. Rev. B*, vol. 34, p. 540, Jul 1986.
- [111] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill, Inc., 1996.
- [112] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, "Disordered electronic systems," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, p. 287, Apr 1985.

- [113] B. W. Maxfield and W. L. McLean, "Superconducting penetration depth of niobium," *Phys. Rev.*, vol. 139, p. A1515, Aug 1965.
- [114] G. Wiech, W. Zachorowski, A. Simunek, and O. Sipr, "On the bonding and structure of amorphous $Nb_{1-x}Si_x$," *J.Phys.: Condens. Matter*, vol. 1, p. 5595, 1989.
- [115] C. K. Pomoni K. and J. Saimi, "Electrical transport properties of $NbSi_2$ thin films," *Appl. Phys*, vol. 23, p. 354, 1990.
- [116] W. L. Johnson, "Superconductivity and electronic properties of amorphous transition metal alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 1557, 1979.
- [117] J. C. Garland, "Low-field hall coefficient of indium," *Phys. Rev.*, vol. 185, p. 1009, 1969.
- [118] J. N. Cooper, P. Cotti, and F. B. Rasmussen, "A size-dependent sign reversal in the Hall coefficient of indium," *Phys. Lett.*, vol. 19, p. 560, 1965.
- [119] M. Chand, A. Mishra, Y. M. Xiong, A. Kamlapure, S. P. Chockalingam, J. Jesudasan, V. Bagwe, M. Mondal, P. W. Adams, V. Tripathi, and P. Raychaudhuri, "Temperature dependence of resistivity and hall coefficient in strongly disordered nbn thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 134514, Oct 2009.
- [120] G. M. Min'kov, A. I. Ponomarev, A. A. Sherstobitov, S. G. Novokshonov, and A. A. Ivanov, "Kwantowyje poprawki k przewodimosti w jestestwennoj swerchreshotke $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$," *Fizika Tverdogo Tela*, vol. 47, p. 1894, 2005.
- [121] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, *Electron-electron interactions in disordered conductors // Electron-electron interactions in disordered systems*. NORTH-HOLAND; Amsterdam: Elsevier Science, 1985.
- [122] T. I. Baturina, A. Y. Mironov, V. M. Vinokur, M. R. Baklanov, and C. Strunk, "Localized superconductivity in the quantum-critical region of the disorder-driven superconductor-insulator transition in TiN thin films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 257003, Dec 2007.
- [123] S. Okuma, T. Terashima, and N. Kokubo, "Superconductor-insulator transition driven by magnetic-field and disorder in two-dimensional MoSi films," *Solid State Communications*, vol. 106, p. 529, 1998.
- [124] D. Ephron, A. Yazdani, A. Kapitulnik, and M. R. Beasley, "Observation of quantum dissipation in the vortex state of a highly disordered superconducting thin film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 1529, Feb 1996.
- [125] K. A. Steiner, Myles, "Superconductivity in the insulating phase above the field-tuned superconductor-insulator transition in disordered indium oxide films," *Physica C*, vol. 422, p. 16, 2005.
- [126] N. Marković, C. Christiansen, and A. M. Goldman, "Thickness-magnetic field phase diagram at the superconductor-insulator transition in 2D," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 5217, Dec 1998.

- [127] F. Pázmándi, R. T. Scalettar, and G. T. Zimányi, “Revisiting the theory of finite size scaling in disordered systems: ν can be less than $2/d$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, p. 5130, Dec 1997.
- [128] M. V. Feigel’man, V. B. Geshkenbein, and A. I. Larkin, “Pinning and creep in layered superconductors,” *Physica C*, vol. 167, p. 177, 1990.
- [129] J. A. Chervenak and J. M. Valles, “Evidence for a quantum-vortex-liquid regime in ultrathin superconducting films,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. R15649, Dec 1996.
- [130] Y.-H. Lin, J. Nelson, and A. M. Goldman, “Suppression of the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Transition in 2D superconductors by macroscopic quantum tunneling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 017002, Jul 2012.
- [131] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, “Thermally activated dissipation in $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8+\delta}$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 1662, Oct 1988.
- [132] S. Martin and A. F. Hebard, “Hierarchically occupied pinning distributions and vortex transport in superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 6253, Mar 1991.
- [133] I. Larkin., A. and N. Ovchinnikov., Yu., “Pinning in type II superconductors,” *J. Low Temp. Phys.*, vol. 34, p. 409, 1979.
- [134] W. R. White, A. Kapitulnik, and M. R. Beasley, “Collective vortex motion in $a - MoGe$ superconducting thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 670, Feb 1993.
- [135] H. J. Jensen, P. Minnhagen, E. Sonin, and H. Weber, “Vortex fluctuations, negative Hall effect, and thermally activated resistivity in layered and thin-film superconductors in an external magnetic field,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 20, no. 5, p. 463, 1992.
- [136] R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koren, A. Gupta, and M. P. A. Fisher, “Experimental evidence for vortex-glass superconductivity in Y-Ba-Cu-O,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, p. 1511, Oct 1989.
- [137] M. Ovadia, B. Sacépé, and D. Shahar, “Electron-phonon decoupling in disordered insulators,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 176802, Apr 2009.
- [138] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, “Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, p. 673, Mar 1979.
- [139] L. P. Gor’kov, A. I. Larkin, and D. E. Khmel’nitskii, “Particle conductivity in a two-dimensional random potential,” *JETP Lett.*, vol. 30, p. 228, 1979.
- [140] B. L. Al’tshuler and A. G. Aronov, “Contribution to the theory of disordered metals in strongly doped semiconductors,” *JETP*, vol. 50, p. 968, 1979.
- [141] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, and P. A. Lee, “Interaction effects in disordered fermi systems in two dimensions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, p. 1288, May 1980.

- [142] L. G. Aslamasov and A. I. Larkin, “The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal,” *Phys. Lett.*, vol. 26A, p. 238, 1968.
- [143] K. Maki, “The critical fluctuation of the order parameter in type-II superconductors,” *Prog. Theor. Phys.*, vol. 39, p. 897, 1968.
- [144] R. S. Thompson, “Microwave, flux flow, and fluctuation resistance of dirty type-II superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 327, Jan 1970.
- [145] A. I. Larkin, “Reluctance of two-dimensional systems,” *JETP Lett.*, vol. 31, p. 219, 1980.
- [146] A. A. Varlamov and A. I. Larkin, *Theory of Fluctuation in Superconductors*. Oxford Univ., 2009.
- [147] S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, “Spin-orbit interaction and magnetoresistance in two dimensional random system,” *Prog. Theor. Phys.*, vol. 63, p. 707, 1980.
- [148] J. M. B. Lopes dos Santos and E. Abrahams, “Superconducting fluctuation conductivity in a magnetic field in two dimensions,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 172, Jan 1985.
- [149] S. E. Abrahams, R. E. Prange, and M. J. Stephen, “Effect of a magnetic field on fluctuations above T_c ,” *Physica*, vol. 55, p. 230, 1971.
- [150] M. H. Redi, “Two-dimensional fluctuation-induced conductivity above the critical temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, p. 2027, Sep 1977.
- [151] M. Hikita, Y. Tajima, T. Tamamura, and S. Kurihara, “Weak localization, fluctuation, and superconductivity in thin Nb films and wires,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, p. 118, Jul 1990.
- [152] B. J. Dalrymple, S. A. Wolf, A. C. Ehrlich, and D. J. Gillespie, “Inelastic electron lifetime in niobium films,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 7514, Jun 1986.
- [153] B. L. Al’tshuler, A. G. Aronov, and D. E. Khmel’nitskii, “Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation,” *J. Phys. C*, vol. 15, p. 7367, 1982.
- [154] W. E. Lawrence and A. B. Meador, “Calculation of the order-parameter relaxation times in superconducting aluminum,” *Phys. Rev. B*, vol. 18, p. 1154, Aug 1978.
- [155] Y. Kaganand and A. P. Zhernov, “Contribution to the theory of electric conductivity of metals with nonmagnetic impurities,” *JETP*, vol. 23, p. 737, 1966.
- [156] H. Raffy, L. Dumoulin, P. Nedellec, and J. P. Burger, “Comparative study of the inelastic diffusion lengths in weakly localising Pd and PdH_x films,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 15, no. 2, p. L37, 1985.

- [157] E. M. Gershenzon, M. E. Gershenzon, G. N. Gol'tsman, A. M. Lyul'kin, A. D. Semenov, and A. V. Sergeev, "Electron-phonon interaction in ultrathin Nb films," *JETP*, vol. 70, p. 505, 1990.
- [158] M. E. Gershenzon, V. N. Gubankov, and Y. E. Zhuravlev, "Quantum effects in two-dimensional superconducting films at $T > T_c$," *JETP*, vol. 58, p. 167, 1983.
- [159] I. Zaytseva, M. Cieplak, A. Abal'oshev, M. Berkowski, V. Domukhovski, W. Paszkowicz, and A. Shalimov, "Strain relaxation in thin films of $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ grown by pulsed laser deposition," *Acta Physica Polonica A*, vol. 111, p. 185, 2007.
- [160] I. Zaytseva, M. Cieplak, W. Paszkowicz, A. Abal'oshev, and M. Berkowski, "Impact of strain on the superconducting properties of strongly underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ thin films," *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, p. 858, 2012.
- [161] X. Shi, G. Logvenov, A. T. Bollinger, I. Božović, C. Panagopoulos, and D. Popović, "Emergence of superconductivity from the dynamically heterogeneous insulating state in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Nat Mater*, vol. 12, p. 47, Jan. 2013.
- [162] M. A. Steiner, G. Boebinger, and A. Kapitulnik, "Possible field-tuned superconductor-insulator transition in high- T_c superconductors: Implications for pairing at high magnetic fields," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 107008, Mar 2005.
- [163] X. G. Qiu, B. Wuyts, M. Maenhoudt, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, "Two different thermally activated flux-flow regimes in oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 559, Jul 1995.
- [164] O. Brunner, L. Antognazza, J.-M. Triscone, L. Miéville, and O. Fischer, "Thermally activated flux motion in artificially grown $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, p. 1354, Sep 1991.