

金属薄膜的超导电性质*

吴杭生

(北京大学物理系)

提 要

在本文中,我们指出,当超导膜的厚度足够小时,它的临界温度 T_c 、能隙 Δ 以及热力学性质都随着膜的厚度 d 的改变作周期性的变化,变化的幅度随着 d 的减少而增加。

一、引 言

当金属膜的厚度 d 足够小时,沿着厚度的方向,单电子能级间隔 $\sim \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{d^2}$ 将足够大,以致不能再看成是准连续的,因此在薄膜中运动的电子的能谱是二维准连续的,而另一维断开的。这和在外部磁场中运动的电子所具有的能谱结构很相似。

在第二节中,我们讨论了上述能谱的特点,在第三节中,我们利用了 Горьков-Мигдал 方法^[1,2],把 BCS 理论^[3]推广到超导薄膜的情形。计算了超导膜的临界温度 T_c ,证明当膜的厚度足够小时, T_c 随着膜的厚度改变作周期性的变化,变化的幅度随着 d 的减小而增加。文章中还指出,超导膜的能隙和热力学性质也具有相同的性质。

二、状态密度 $N_d(\epsilon)$ 和 Fermi 能级 ϵ_F

假设膜的厚度为 d 、长宽各为 L , $L \gg d$ 。在金属自由电子模型的近似下,边界可以用一个无限深的方形位阱 $U(\mathbf{r})$ 来表示(图1)。

单电子波函数 $\varphi(r_1 r_2 r_3)$ 和本征能级 ϵ 是

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{k_1 k_2 k_3} &= \psi_{k_1}(r_1) \frac{1}{L} e^{ik_2 r_2 + ik_3 r_3}, \\ \psi_{k_1}(r_1) &= \left(\frac{2}{d}\right)^{1/2} \sin k_1 r_1, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\epsilon_{k_1 k_2 k_3} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2), \quad (2)$$

$$k_l = \frac{l\pi}{d} \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

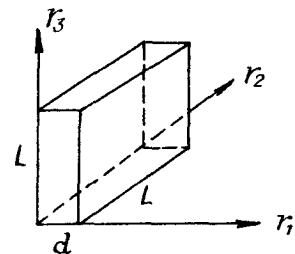


图1 超导膜

我们取如下边界条件:沿着 r_1 方向的边界上, $\varphi = 0$, 沿着 r_2 和 r_3 的方向, φ 满足周期性边界条件。

引入 $Z(\epsilon)$, 它表示能量小于 ϵ 的量子态总数。很明显,状态密度 $N_d(\epsilon)$ 和 $Z(\epsilon)$ 的

* 1962年10月5日收到。

关系是

$$N_d(\epsilon) = \frac{1}{L^2 d} \frac{dZ(\epsilon)}{d\epsilon}, \quad (4)$$

根据 $Z(\epsilon)$ 的定义, 显而易见,

$$Z(\epsilon) = \frac{L^2}{4\pi} \sum'_{l \geq 1} \left\{ \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} - \frac{l^2 \pi^2}{d^2} \right\}, \quad (5)$$

其中求和上的“'”表示只对那些能使括号中因子取正值的 l 求和. 利用 Poisson 求和公式^[4], 把 $Z(\epsilon)$ 表示成:

$$\begin{aligned} Z(\epsilon) &= -\frac{L^2}{4\pi} \frac{m\epsilon}{\hbar^2} + \frac{L^2}{4\pi} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \int_0^{\alpha\sqrt{\epsilon}} d\xi e^{2\pi i l \xi} \left[\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} - \frac{\pi^2 \xi^2}{d^2} \right] = \\ &= -\frac{L^2}{4\pi} \frac{m\epsilon}{\hbar^2} + \frac{L^2}{4\pi} \int_0^{\alpha\sqrt{\epsilon}} \left[\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} - \frac{\pi^2 \xi^2}{d^2} \right] d\xi + \\ &\quad + \frac{L^2}{2\pi} \sum_{l=1}^{\infty} \int_0^{\alpha\sqrt{\epsilon}} d\xi \left[\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} - \frac{\pi^2 \xi^2}{d^2} \right] \cos(2\pi l \xi), \end{aligned} \quad (6)$$

其中

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 \pi^2}} d; \quad (6a)$$

把 $Z(\epsilon)$ 中的积分直接计算出来, 得到

$$\begin{aligned} Z(\epsilon) &= L^2 d \frac{1}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{3/2} - \frac{L^2 m \epsilon}{4\pi \hbar^2} - \\ &\quad - \frac{L^2}{4\pi^2 d} \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} \varphi_2(2\pi\alpha\sqrt{\epsilon}) + \frac{L^2}{8\pi^2 d^2} \varphi_3(2\pi\alpha\sqrt{\epsilon}), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 $\varphi_2(x)$ 和 $\varphi_3(x)$ 都是周期为 2π 的周期函数:

$$\varphi_2(x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\cos xl}{l^2} = \frac{3x^2 - 6\pi x + 2\pi^2}{12} \quad (0 \leq x \leq 2\pi), \quad (8a)$$

$$\varphi_3(x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin xl}{l^3} = \frac{x^3 - 3\pi x^2 + 2\pi^2 x}{12} \quad (0 \leq x \leq 2\pi). \quad (8b)$$

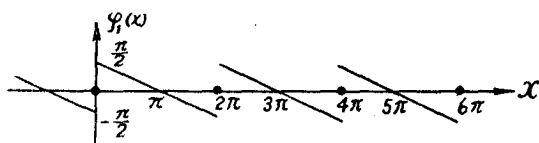


图2 $\varphi_1(x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sin lx}{l}$

在曲线的间断点, 函数数值为零

利用(4)和(7), 量子态密度 $N_d(\epsilon)$ 是

$$N_d(\epsilon) = N(\epsilon) \left\{ 1 - \frac{1}{kd} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_1(2kd) \right) \right\}, \quad (9)$$

其中 $N(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2} k$, 而 $\varphi_1(x)$ 是周期为 2π 的函数(见图2). 由(9)

我们引入 $k = \frac{\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar}$, 并利用(6), (7)

可以表示成

$$\begin{aligned} Z(\epsilon) &= L^2 d \frac{k^3}{6\pi^2} \left\{ 1 - \frac{3\pi}{4kd} - \frac{3}{2k^2 d^2} \times \right. \\ &\quad \times \varphi_2(2kd) + \frac{3}{4k^3 d^3} \varphi_3(2kd) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (7a)$$

式知 $N_d(\epsilon)$ 是由三項組成, 第一項代表三維連續能譜的量子态密度, 最后二項是改正項, 它起源于沿着厚度的方向能譜不連續所致. 在图 3 中, 我們画出 $N_d(\epsilon)$ 曲綫, 为了方便計, 横軸画

$$2kd = \frac{2\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} d.$$

从图 3 的曲綫知道, 有限厚度的金属膜的量子态密度 $N_d(\epsilon)$ 比无限大的金属的量子态密度 $N(\epsilon)$ 要小些, 而且是周期变化的.

金属膜的 Fermi 能級 ϵ_F =

$\frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ 是依賴厚度 d 的. k_F 和 d 的关系从(7a)以及 $n = \frac{1}{3\pi^2} k_0^3$ 可以知道是

$$k_0^3 = k_F^3 \left\{ 1 - \frac{3\pi}{4k_F d} - \frac{3}{2k_F^2 d^2} \varphi_2(2k_F d) + \frac{3}{4k_F^3 d^3} \varphi_3(2k_F d) \right\}, \quad (10)$$

其中 k_0 代表无限大金属的 Fermi 能級. 从(10)可以求出 $k_F = k_F(d)$. 在准到 $\frac{1}{k_F d}$ 的近似下, 由(10)知,

$$k_F(d) = k_0 \left\{ 1 + \frac{\pi}{4k_0 d} + O\left(\frac{1}{k_0^2 d^2}\right) \right\}. \quad (11)$$

很容易看到, 当 $d \geq 10^{-3} \mu$, (11) 是很好的近似. 从(11)知薄膜的 Fermi 能級 $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ 随着 d 的减小而增加.

总结上面的討論, 我們看到, 当一个无限大的超导体的尺寸变得足够小时, 出现了两个不可忽略的因素. 第一, Fermi 能級增大, $\Delta k_F = k_F - k_0 = \frac{\pi}{4d}$; 第二, 量子态密度 $N_d(\epsilon)$ 和在准連續近似下求得的量子态密度 $N(\epsilon)$ 的差别加大, 不能忽略, 从图 3 看到, $N_d(\epsilon)$ 比 $N(\epsilon)$ 来得低, 并且是 ϵ 的周期函数.

三、理 論

利用 Green 函数方法, 很容易把 BCS 理論^[3]推广到超导膜的情形中. 金属膜的哈密頓量是

$$\mathcal{H} = \int d\mathbf{r} \psi_a^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) - \mu \right) \psi_a(\mathbf{r}) + g \int d\mathbf{r} \psi_a^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\beta^\dagger(\mathbf{r}) \psi_\beta(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}), \quad (12)$$

其中积分是限制在超导膜的內部, 又 $\psi_a(\mathbf{r})$ 的定义是

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{k_1 k_2 k_3} a_{k_1 k_2 k_3, a} \varphi_{k_1 k_2 k_3}(\mathbf{r}).$$

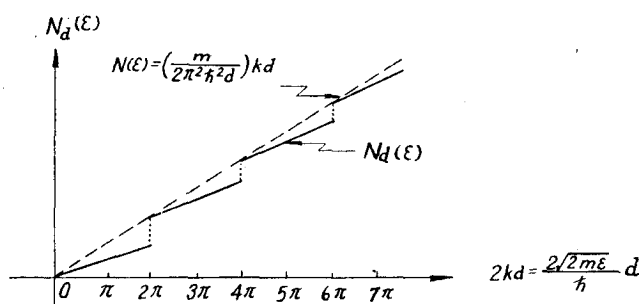


图 3 $N_d(\epsilon) \sim 2kd$ 的示意曲綫 ($d = \text{常数}$) 虛綫代表三維連續能譜的量子态密度; 实綫代表金属膜的量子态密度 $N_d(\epsilon)$. 它是周期函数, 在 kd 增加时, $N_d(\epsilon)$ 和 $N(\epsilon)$ 的差趋于零.

引入 Green 函数^[1]

$$G_{\alpha\beta}(xx') = -\langle\langle T(\tilde{\psi}_\alpha(x)\tilde{\psi}_\beta^\dagger(x')) \rangle\rangle, \quad F_{\alpha\beta}^+(xx') = \langle\langle T(\tilde{\psi}_\alpha^\dagger(x)\tilde{\psi}_\beta(x')) \rangle\rangle; \quad (13)$$

$$G_{\alpha\beta}(xx') = \delta_{\alpha\beta}G(xx'), \quad F_{\alpha\beta}(xx') = I_{\alpha\beta}F^+(xx');$$

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

其中

$$\left. \begin{aligned} x &= (\mathbf{r}, \tau), \\ \tilde{\psi}_\alpha(x) &= e^{\tau(\mathcal{E}-\mu N)}\psi_\alpha(\mathbf{r})e^{-\tau(\mathcal{E}-\mu N)}, \\ \langle\langle \dots \rangle\rangle &= \text{Sp}(e^{\beta(\mathcal{Q}-\mathcal{E}+\mu N)} \dots). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$G(xx')$ 和 $F^+(xx')$ 所满足的运动方程是

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\nabla^2}{2m} + \mu - U(\mathbf{r}) \right] G(xx') + \Delta(\mathbf{r})F^+(xx') = \delta(x - x'), \quad (16a)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\nabla^2}{2m} + \mu - U(\mathbf{r}) \right] F^+(xx') - \Delta(\mathbf{r})G(xx') = 0, \quad (16b)$$

而

$$\Delta(\mathbf{r}) = |g|F^+(\mathbf{r}\mathbf{r}). \quad (16c)$$

由于 $G(xx')$ 和 $F^+(xx')$ 只是 $\tau-\tau'$ 的函数,所以可作下列展开:

$$\left. \begin{aligned} G(xx') &= kT \sum_n e^{-i\omega_n \tau} G_{\omega_n}(\mathbf{r}\mathbf{r}'), \\ F^+(xx') &= kT \sum_n e^{-i\omega_n \tau} F_{\omega_n}^+(\mathbf{r}\mathbf{r}'), \\ \omega_n &= (2n+1)\pi kT. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

对于 G 和 F^+ 的空间部分,我们采用 Мигдал 方法^[2],按照本征解(2)进行展开.在注意到 x_2 方向和 x_3 方向是具有平移不变的,上述展开应当是

$$\left. \begin{aligned} G_{\omega}(\mathbf{r}\mathbf{r}') &= \frac{1}{L^2} \sum_{k_1 k_1'} \sum_{k_2 k_2'} G_{\omega}^{k_2 k_2'}(k_1 k_1') e^{ik_2(r_2-r_2') + ik_2(r_3-r_3')} \psi_{k_1}(r_1) \psi_{k_1'}(r_1'), \\ F_{\omega}^+(\mathbf{r}\mathbf{r}') &= \frac{1}{L^2} \sum_{k_1 k_1'} \sum_{k_2 k_2'} F_{\omega}^{+k_2 k_2'}(k_1 k_1') e^{ik_2(r_2-r_2') + ik_2(r_3-r_3')} \psi_{k_1}(r_1) \psi_{k_1'}(r_1'). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

把(17)和(18)代入(16),并利用(1),可证明 $G_{\omega}^{k_2 k_2'}(k_1 k_1')$ 和 $F_{\omega}^{+k_2 k_2'}(k_1 k_1')$ 所满足的方程是

$$\left. \begin{aligned} \{i\omega - \varepsilon_{k_1 k_2 k_3} + \mu\} G_{\omega}^{k_2 k_2'}(k_1 k_1') + \Delta F_{\omega}^{+k_2 k_2'}(k_1 k_1') &= \delta(k_1, k_1'), \\ \{i\omega + \varepsilon_{k_1 k_2 k_3} - \mu\} F_{\omega}^{+k_2 k_2'}(k_1 k_1') + \Delta G_{\omega}^{k_2 k_2'}(k_1 k_1') &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

为了简化计算起见,在得到上式时,我们假定能隙 $\Delta(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{r}$ 没有关系.

从(19)解得 G_{ω} 和 F_{ω}^+ 是

$$\left. \begin{aligned} G_{\omega}^{k_2 k_2'}(k_1, k_1') &= -\frac{i\omega + \varepsilon_{k_1 k_2 k_3}}{\omega^2 + \varepsilon_{k_1 k_2 k_3}^2 + \Delta^2} \delta_{k_1 k_1'}, \\ F_{\omega}^{+k_2 k_2'}(k_1, k_1') &= \frac{\Delta^*}{\omega^2 + \varepsilon_{k_1 k_2 k_3}^2 + \Delta^2} \delta_{k_1 k_1'}, \\ \varepsilon_{k_1 k_2 k_3} &= \varepsilon_{k_1 k_2 k_3} - \mu. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

由(16c)及(20)得知,能隙 Δ 由下列方程决定:

$$\frac{1}{|g|} = \frac{1}{2dL^2} \sum_{k_1 k_2 k_3} \frac{1}{\sqrt{\xi_{k_1 k_2 k_3}^2 + \Delta^2}} \operatorname{th} \frac{1}{2} \beta \sqrt{\xi_{k_1 k_2 k_3}^2 + \Delta^2}. \quad (21)$$

在 $T = T_c$ 时 $\Delta = 0$, 并利用 $N_d(\epsilon)$, (21) 简化成 $\left(\frac{1}{kT_c} = \beta_c\right)$:

$$\frac{1}{|g|} = \frac{1}{2} \int_{|\epsilon - \mu| < \hbar\tilde{\omega}} d\epsilon N_d(\epsilon) \frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} \beta_c (\epsilon - \mu)}{\epsilon - \mu}. \quad (22)$$

在上式中, 我們引入了 BCS 切断. 把(9)代入, 并注意到 $\mu = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, (22) 化成

$$\frac{1}{|g|} = \frac{1}{2} N(\epsilon_F) \int_{|\epsilon - \mu| < \hbar\tilde{\omega}} d\epsilon \left\{ 1 - \frac{1}{kd} \left(\frac{\pi}{2} - \varphi_1(2kd) \right) \right\} \frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} \beta_c (\epsilon - \mu)}{\epsilon - \mu}, \quad (23)$$

其中

$$N(\epsilon_F) = N(0) \left\{ 1 + \frac{\pi}{4k_0 d} + o\left(\frac{1}{k_0^2 d^2}\right) \right\},$$

$$N(0) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} k_0 \quad (\text{无限大样品的态密度}).$$

我們注意到, 当 ϵ 在 $\mu = \epsilon_F$ 的 $\hbar\tilde{\omega}$ 层内变化时, $\varphi_1(2kd)$ 的自变量的改变数值是 $|\delta(2kd)| \sim \frac{4\hbar\tilde{\omega}}{\epsilon_F} k_F d$. 因此, 在比較厚的膜中, 例如 $d \geq 1\mu$ 时, $|\delta(2kd)| \geq 40$, 此数值比 $\varphi_1(2kd)$ 的周期 2π 远大, (25) 右边积分的第三个被积函数的贡献几乎为零. 由(23)解得

$$\frac{\Delta T_c}{T_c^0} = \frac{1}{N(0)|g|} \frac{\pi}{4k_0 d}, \quad (24)$$

其中 $\Delta T_c = T_c^0 - T_c$ 是无限大超导体的临界温度和超导膜的临界温度的差, T_c^0 是无限大超导体的临界温度. 在比較薄的膜中, 例如 $d \lesssim 10^{-2}\mu$ 时, $|\delta(2kd)| \lesssim \frac{1}{2}$, 此数值比 $\varphi_1(2kd)$ 的周期 2π 远小, $\varphi(2kd)$ 对积分(23)的贡献不为零. 在准到 $\frac{1}{k_0 d}$ 的近似下, 我們求得

$$\frac{\Delta T_c}{T_c^0} \approx \frac{1}{N(0)|g|} \left\{ -\frac{\pi}{4k_0 d} + \frac{\pi}{2k_0 d + \frac{\pi}{2}} - \frac{1}{k_0 d + \frac{\pi}{4}} \varphi_1\left(2k_0 d + \frac{\pi}{2}\right) \right\}, \quad (25)$$

由图 2, ΔT_c 随着 d 的改变作周期性的变化, 变化的幅度随着 d 的减小而加大. 对于 $d \sim 10^{-2}\mu$ 的 In 膜, ΔT_c 变化的幅度约为 $0.01^\circ K$.

利用前面的理論, 我們可以計算得到能隙 Δ 和热力学函数, 不难証明, 对于比較薄的膜 ($d \lesssim 10^{-2}\mu$), 这些量都可以从 BCS 理論中相应的公式作如下的替代:

$$N(0) \rightarrow N(\epsilon_F) \left\{ 1 - \frac{\pi}{2k_F d} + \frac{1}{k_F d} \varphi_1(2k_F d) \right\}$$

后得到. 因此, 在比較薄的膜中, 这些量也和 T_c 相似, 随着膜的厚度 d 的改变作周期性的变化.

因此, 我們証明了: 在足够薄的膜中, T_c , Δ 和热力学性质随着 d 的改变作周期性的

变化。这个性质是和 de Haas-Alphen 效应类似，产生的原因是因为膜的厚度方向，能谱是断开的。值得指出的是，正常金属薄膜的性质也具有类似的现象。在我们的计算中，为了简化计算起见，假定能隙是个常数。但是以上的结论，至少在定性上是不会受此简化假定的影响。

由(24)，我们知道，在比较厚的膜中，临界温度 T_c 随着 d 的减小而下降。从(24)，我们估计得到， $d \sim 6\mu$ 的 In 膜， $\Delta T_c \sim 0.1$ mdeg. 这和 Lynton-McLachlen 实验^[5]一致，只是 ΔT_c 的理论值比实验值小 1/10。可能以上的符合是偶然的，关于 Lynton-McLachlen 实验的解释需要更为仔细的研究。

作者在进行此工作时，曾和于谔同志进行过多次有益的讨论，特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Горьков, Л. П., *ЖЭТФ*, **34** (1958), 735.
- [2] Мигдал, А. Б., *Nuclear Physics*, **13** (1959), 655.
- [3] Bardeen, J., Cooper, L. N. and Schrieffer J. R., *Phys. Rev.*, **108** (1957), 1175.
- [4] Бохвер, С., Лекции об интегралах Фурье, стр. 56.
- [5] Lynton, E. A. and McLachlen, D., *Phys. Rev.*, **126** (1962), 40.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК

У Хан-шэн

(Пекинский университет, физический факультет)

Резюме

В данной работе показано, что когда толщина сверхпроводящих плёнок достаточно мала, то их критическая температура T_c , энергетическая щель Δ , а также и термодинамические величины изменяются периодически с изменением толщины плёнок d , а амплитуда изменения увеличивается с уменьшением d .