

电子功能材料及元器件

全宝富 邱法斌 编



A1007295

吉林大学出版社

内 容 简 介

本书首先对颇有发展潜力的形状记忆合金、超导材料、半导体超晶格材料、电子功能陶瓷、有机物发光及液晶显示材料进行了概括介绍。然后在讨论氧化物半导体陶瓷的缺陷化学理论的基础上,对热敏、气敏、湿敏、光敏、光纤、力敏及磁敏等典型传感元器件做了比较系统的阐述。

本书可作为电子材料与元器件、微电子学专业的本科生教材,亦可供从事电子材料及元器件工作的人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

电子功能材料及元器件/全宝富编著. —长春: 吉林大学出版社, 2001. 8

ISBN 7-5601-2566-2

I. 电... II. 全... III. ①电子材料: 功能材料—基本知识②电子元件—基本知识 IV. TN604

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 069498 号

电子功能材料及元器件

全宝富 邱法斌 编

责任编辑、责任校对: 唐万新

封面设计: 孙群

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路 125 号)

吉林大学出版社发行
长春市东方印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16
印张: 13.25
字数: 299 千字

2001 年 9 月第 1 版
2001 年 9 月第 1 次印刷
印数: 1—1100 册

ISBN7-5601-2566-2/O·271

定价: 17.00 元

前 言

随着科学技术的迅猛发展,知识更新的节奏越来越快,原来为电子材料及微电子学专业的大学生开设的《半导体材料》课程内容主要是元素半导体硅及以砷化镓为代表的Ⅲ-V族化合物半导体已不能满足发展的需要。特别是近些年来,各种电子功能材料及各种传感器件的飞速发展,促使我们必须更新和补充新的内容。据此,在80年代末开设了以气、湿敏感材料及传感器件为主要内容的专题课,不断吸取国内兄弟院校、科研院所的教材内容,形成了现今的《电子功能材料及元器件》课程和教材。

根据教育部新的学科专业目录对电子科学与技术、微电子学专业的课程设备和教学内容的要求以及加强教材建设、编写面向21世纪优秀教材的精神,结合多年教学过程中广大学生、教师提供的宝贵意见,在编写过程中,注意突出下述一些特点:在内容选取上突出一个“新”字,要反映出当前和未来发展的新材料、新器件的新理论、新技术等内容;在处理材料与器件关系时,首先对电子功能材料做概要介绍,然后结合各类器件做比较系统和深入介绍,在各类器件中突出以传感器件为重点,使材料—器件—应用紧密结合在一起;叙述深入浅出、详略得当,既加强典型器件的基础理论,又充分体现拓宽知识面的特点。

本教材首先对今后发展急需的形状记忆合金、超导材料、半导体超晶格材料、功能陶瓷、有机物发光及液晶显示材料做了概括的介绍,然后对电子功能陶瓷及光电半导体材料及相关器件的基本结构及工作原理做重点介绍,以各种传感器件为主要内容。为便于深入理解功能陶瓷与相关元器件的关系,专门介绍了有关氧化物半导体的缺陷化学基础理论。然后分别对热、气、湿、光、光纤、力、磁等基础敏感器件进行了比较系统的阐述。

本书第1章的1~6节、第2~7章由全宝富编写,第1章的第7节及第8~9章由邱法斌编写,研究生程刚绘制了本书的插图。

在本书编写的过程中,参考、引用了许多相关教材、专著和文献资料,对有关作者表示谢意。

由于作者水平所限,定有不少错误和疏漏,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

2001.5

目 录

第一章 电子功能材料概述	(1)
§ 1-1 材料与功能材料的分类	(1)
§ 1-2 形状记忆合金	(2)
§ 1-3 超导材料	(5)
§ 1-4 半导体超晶格材料	(15)
§ 1-5 电子功能陶瓷	(22)
§ 1-6 有机电致发光材料	(34)
§ 1-7 液晶材料	(38)
第二章 化合物晶体的缺陷化学基础	(45)
§ 2-1 缺陷化学的表述方法	(45)
§ 2-2 晶体中缺陷的平衡	(47)
§ 2-3 杂质对氧化物晶体中缺陷平衡的影响	(54)
§ 2-4 晶体中点缺陷的扩散及其分布	(58)
§ 2-5 固态烧结	(63)
第三章 热敏陶瓷及热(温)敏感元件	(68)
§ 3-1 热敏电阻	(68)
§ 3-2 金属测温电阻	(78)
§ 3-3 热电偶	(79)
第四章 半导体气体敏感元件	(83)
§ 4-1 气体敏感元件概述	(83)
§ 4-2 半导体气敏元件的基本结构及特性	(87)
§ 4-3 表面电导型气敏元件工作原理	(91)
§ 4-4 体电导型气敏元件工作原理	(94)
§ 4-5 气敏元件的制造工艺	(96)
§ 4-6 气敏元件的几个实例	(101)
§ 4-7 离子导电型氧敏器件	(107)
第五章 湿度敏感器件	(111)
§ 5-1 概述	(111)
§ 5-2 湿敏器件的基本特性	(113)
§ 5-3 陶瓷湿度敏感器件	(115)
§ 5-4 有机高分子湿度敏感器件	(123)
§ 5-5 固体电解质湿度敏感器件	(127)
§ 5-6 元素半导体及 MOS 型湿敏器件	(131)

第六章 光敏及光电器件	(134)
§ 6-1 概述	(134)
§ 6-2 半导体中光的吸收及光电效应	(135)
§ 6-3 光电导效应型光敏器件	(137)
§ 6-4 光伏效应型光敏器件	(142)
§ 6-5 半导体激光器	(145)
§ 6-6 红外传感器(红外探测器)	(150)
第七章 光纤及光纤传感器	(156)
§ 7-1 光导纤维及其特性	(156)
§ 7-2 光纤材料及其制备	(159)
§ 7-3 光的调制与解调	(161)
§ 7-4 光纤传感器的实例	(168)
第八章 压力传感器	(173)
§ 8-1 压阻式压力传感器的工作原理	(173)
§ 8-2 压阻式压力传感器的结构与制备	(176)
§ 8-3 压电式压力传感器的工作原理	(180)
§ 8-4 压电式压力传感器的结构与设计	(184)
第九章 磁敏传感器件	(190)
§ 9-1 霍尔元件与霍尔传感器	(190)
§ 9-2 半导体磁阻器件	(195)
§ 9-3 结型磁敏器件	(199)
参考文献	(204)

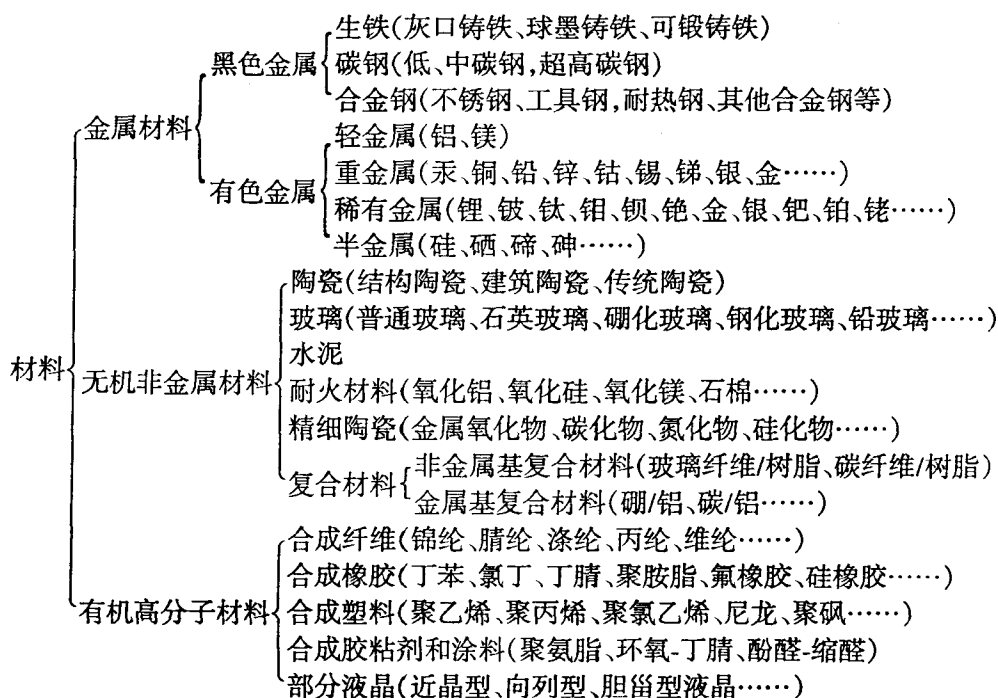
第一章 电子功能材料概述

§ 1-1 材料与功能材料的分类

现代科学和生产中使用的材料极为广泛,品种繁多.70年代登记的各种材料达25万种,80年代超过30万种,现在估计已达40万种.要把如此众多的材料进行严格分类,是十分困难的,甚至是不可能的.从材料的化学成分说,如此众多的材料也不过是由一百零几种元素所组成.但今天的高超的科学技术,已创造出各种各样的化合物、复合物、聚合物等材料,可以说新材料是与日剧增,一点也不过分.人们对众多的材料可以从不同角度进行分类,有的从化学组成划分,有的从性质划分,有的从应用用途划分……但无论哪种划分方法,都不可能把如此众多的材料划分清楚.过去人们习惯把材料分成金属和非金属两大类(这显然是从材料的导电性划分的),然而这种划分方法越来越显得不合理,因为不少新型材料是介于两者之间的广阔范围.近年来提出了材料的三大领域的说法,这也是十分粗糙的划分方法.

§ 1-1-1 材料的领域划分

按三大领域的划分法可将现有材料划分如下:



材料的上述三个领域是从材料的性质来划分的.随着科学技术的发展,各种材料的结构、性质和应用的研究开发不断深入,使得人们对材料的认识不断深化.在应用上也更加广泛,也更激发起人们的极大兴趣,因此,人们从应用的角度又把应用发展最重要、最迅速的一部分材料称为功能材料.

§ 1-1-2 功能材料

材料的开发研究表明,只有当材料的某种性能得到应用时,才能迅速地使这种材料得到发展.在上述所谈的众多材料中,有些材料具有不同的特性和功能,并在实际应用中日益受到人们的重视,因此又把这类材料称为功能材料.根据材料的物理化学性质和转换功能又将功能材料进一步划分为如下几类:

- 功能材料
- 热学功能材料(高温耐热材料,燃气轮机、飞机、汽车的高温绝缘材料等)
 - 机械功能材料(质轻、高强度、高硬度材料.例如普通钢抗拉伸强度是 200 ~ 400 N/mm²,高强度钢为 400 ~ 1 000 N/mm².此外,还有超塑性及抗震材料等)
 - 磁学功能材料(永磁铁,磁流体,强磁性微粉分布于液相无磁滞现象、不凝聚、不沉淀的胶体等)
 - 电学功能材料(光电转换材料,半导体材料,超导材料,绝缘材料,介电材料等)
 - 光学功能材料(激光材料,光致变色材料,透光、导光玻璃,光声,光磁材料等)
 - 化学和生物功能材料(人造器官材料,气体、离子分离膜材料,抗血栓功能材料等)
 - 其他功能材料(混杂材料,合成碳纤维,氧化铅纤维等复合材料)

实际上某种功能材料可能同时具有上述多种功能.无论哪种分类方法都是有时间性的、不完善、不确切和难于严格划分的.这本身就反映了材料世界日新月异的变化.正是这种发展变化,才能不断满足人们的生活需要.大家知道,如今地球上拥有的人口已超过 55 亿,单靠自然界的天然资源早已不能满足人类的需要.十几年前美国的金属杂志曾对几种金属的储量和开采量做过分析.结果表明,铅、铜、银只能开采二三十年,而储量最丰富的铁和铬也将于百年内枯竭.即便把储量扩大十倍,加上一半金属再生使用,也仅能维持 300 年.虽然这种分析结果未免有些悲观,但却反映出地球上有限的矿产资源日渐减少,这是毋庸置疑的事实.但也不必担心,人类既然能消耗,就能开发创造.现代科学技术已经创造出了过去无法预言的种类极其繁多的新材料,包括离开地球到宇宙空间去攫取我们所需的新材料,这也绝不是脱离实际的空想,而实现这种可能的日子也不会很遥远了.

§ 1-2 形状记忆合金

在茫茫太空中,一颗同步通讯卫星进入预定轨道,卫星上一团天线在阳光加热下迅速张开,恢复了它原来的半球面的形状,开始了自己的通讯工作.是什么神奇的力量使这团天线张开的呢?是遥控?是自动化器械?都不是,而是一种新型的功能材料——形状记忆合金.

今天人们利用这种神奇的合金,把它做成花、鸟、鱼、虫各种造型,只要浸入热水中,一

瞬间,花开放、鸟展翅、鱼摆尾、虫蠕动,栩栩如生,真如魔术般使人惊叹.为什么这种合金具有形状记忆的功能呢?原来在某些合金材料中会出现一种叫做热弹性马氏体的金相组织.这种马氏体组织的特点是:它的相变驱动力很小,很容易发生相变.它能随温度的升降而弹性地缩小或长大,故称其为“热弹性马氏体”.

一般金属材料,去掉外力后能恢复到原来形状者仅限于 0.5% 以下的应变(如弹簧).超过弹性限时,由于位错等晶格缺陷,产生不可逆的塑性形变,形状就将永远不再复原,而保持塑性形变的状态.而形状记忆合金的应变可高达 20%,除去应力后,仍能恢复原来的形状,表现出“超弹性”的性质,图 1-1 示出了形状记忆合金的超弹性变化情况.

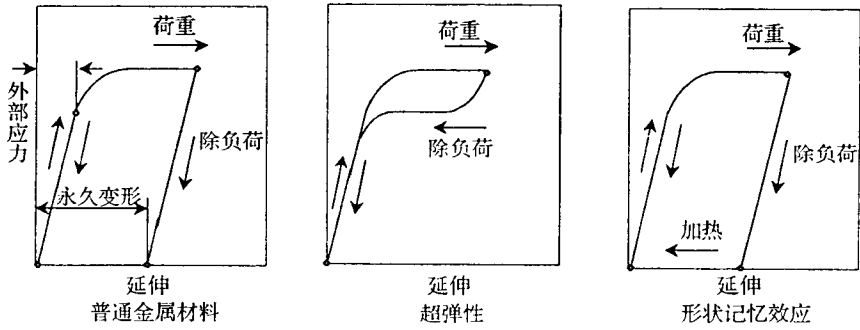


图 1-1 形状记忆效应和超弹性

形状记忆功能出现在热弹性型马氏体相变的材料中.从结晶学观点看,这样的材料超过弹性限度的变形是可逆的马氏相变造成的.位错等晶格缺陷所引起的非可逆变动所产生的滑动变形不会出现,因而具有形状记忆的功能和滞弹性.这里的马氏体相变是固相中结构相变的一种,它是不产生扩散而是由若干体积变化的准剪切变化所引起的相变的总称.

普通金属材料由滑移而造成的永久变形和形状记忆合金的马氏体相变所引起的可逆变形这二者的差别可用简单的二维晶体模型来说明.普通金属材料的形变过程如图 1-2 所示.

在外力作用下,特定的结晶面发生滑移,材料产生如图 1-2 中从(b)→(c)的剪切变形.此时,原子由于越过一个大的位势峰,移动到与原来等效的稳定位置,因而变形后的晶体结构不再发生变化(产生范性形变),即使加热,也不能复原.

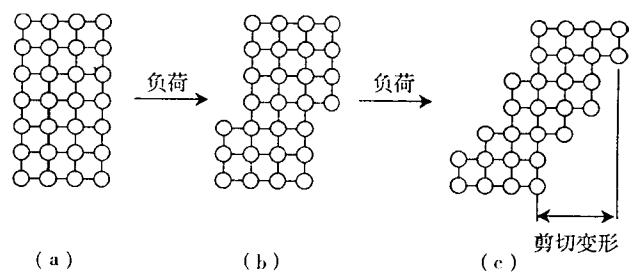


图 1-2 普通金属材料由滑移引起永久变形时的原子移动和试料形状变化模式图

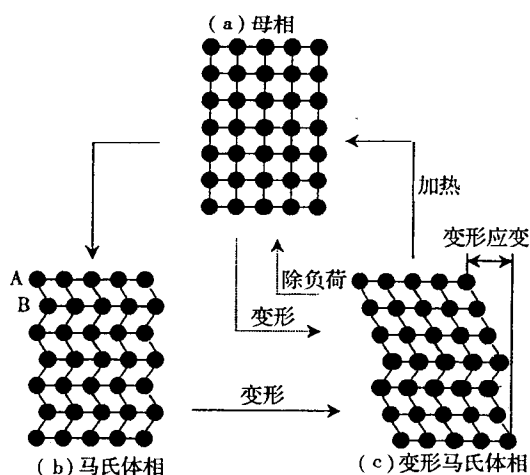


图 1-3 形状记忆效应和超弹性的示意图

马氏体相变材料的形变过程如图 1-3 所示。

把形状记忆合金从高温母相(a)冷却时,在低于室温附近的某一特定温度(马氏体相变点,常以 M_s 标记)时,母相变为马氏体相(b)。这时的马氏体相是由晶体结构相同、结晶方向不同的复数同系晶体构成(A和B)。若与母相(a)相比,各个同系晶体均产生了剪切变形,在形成同系晶体时,晶体相互之间避免相对变形,材料在总体上形状没有变化。这种热弹性型马氏体相变的合金,由于A和B的界面以很小的力即可移变,故马氏体相状态的材料柔软,极易变形。若在外应力作用下,处于外力择优位向的同系晶

体A在从优方向产生剪切变形如(c)。若加热该试料,马氏体相反过来又变成母相(a),从而恢复原状。若将马氏体相(b)加热到比逆相变点(以 A_f 记)高的温度就重新变成母相(a)。但不加应力时,不致因为相变-逆相变而使形状发生变化,故而又将(c)称为变形马氏体相。

一般说来,马氏体相变是冷却到相变温度以下才开始发生。但即使在相变温度以上,若施加外部应力也能导致马氏体相变。若在 A_f 以上温度下,对试料施加外力,则仅形成如(c)的择优位向的马氏体晶体A,在 A_f 点以上的温度条件,由于马氏体相能量不稳定,只要将负荷应力去除,便可返回母相(a),这种现象就是所谓的滞弹性。形状记忆合金形状恢复的动力是从马氏体相恢复到母相的复原力。

伴随着晶体结构的变化,合金的电阻也会发生变化。一般地,形状记忆合金在高温相是立方晶体,晶体格子的形变小,而马氏体相是斜方晶体,较之立方晶体产生了晶格变形。传导电子因格子原子(阳离子)作用产生的散射增大,从而引起电阻增加。图 1-4 给出了典型的电阻变化过程的例子。若使高温相冷却,原子的热振动减小,电阻直线降低,若达到开始马氏体相变的 M_s 点,电阻开始增大,一直保持到马氏体终了的 M_f 点。相变一完结温度再降低,电阻亦随之直线下降。另一方面,若从马氏体状态加热,即使是在 M_f 点以上马氏体也是稳定的,且在 A_s 点开始向高温相逆相变,一越过 A_s 点就产生电阻的降低,且一达到逆相变终了温度 A_f 点,就返回到原来高温相的电阻。

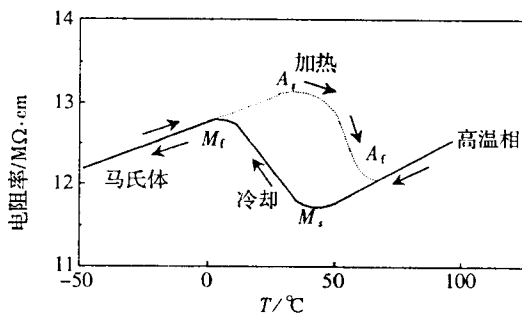


图 1-4 Cu-Al-Ni-Ti 合金的电阻变化

由相变引起的电阻变化随合金的种类、冷却前的热处理、施加应力的方法而改变,并

且由于变化显著,所以在形状记忆的同时,也对信号敏感,可用于控制因形状回复引起的应力状态的变化。

形状记忆合金最初是由美国的 lead 在研究 Au-Cd、In-Ti 合金时发现的.但直到 1963 年美国海军研究所的 Buehler W 等人研究 Ni-Ti 合金时观测到形状记忆效应之后才引起人们的重视。

人们先后研究了多种形状记忆合金,表 1-1 列出了一些主要形状记忆合金的组分和马氏体相变的起始温度 M_s 。 M_s 点对合金组分极为敏感,因而严格控制合金的组成,对于制作敏感元器件及应用是十分重要的。

表 1-1 主要形状记忆合金的组分和 M_s 点

组 分	M_s 点
Ag-(44 ~ 49)at % Cd	- 190 ~ - 50
Ag-(46 ~ 50)at % Cd	30 ~ 100
Cu-(9 ~ 12)wt % Al-(0.6 ~ 0.7)wt % Be	- 32 ~ 51
Cu-(14 ~ 14.5)wt % Al-(3 ~ 4.5)wt % Ni	- 140 ~ 100
Cu-(23 ~ 28)at % Au-(45 ~ 47)at % Zn	- 140 ~ 30
Cu-(15 ~ 15.3)at % Sn	- 180 ~ - 10
Cu-(38.5 ~ 41.5)wt % Zn	
Cu-(13.5 ~ 27.5)wt % Zn-(4.5 ~ 8)wt % Al	- 110 ~ 146
Ni-(49 ~ 51)at % Al	- 50 ~ 100
Ni-(49 ~ 51)at % Ti	- 130 ~ 60
Ti-20at % Ni-30at % Cu	80
Fe-(28 ~ 33)wt % Mn-(5 ~ 6)wt % Si	- 40

从经济角度考虑,含贵金属的合金不宜作为实用化材料,因而 Ni-Ti 系,Cu-Zn 系、Cu-Al 系合金被作为主要的实用材料.Ni-Ti 系合金耐腐蚀性好,即使的多晶状态下也不呈现脆性,是比较好的形状记忆合金;Cu 系形状记忆合金比 Ni-Ti 系合金价廉,但耐腐蚀性差,加工时易破断,可采用细化晶粒并添加第三种元素的方法解决.现在 Cu-Zn-Al 系已被改良到最接近实用化的阶段。

形状记忆合金在形状回复、热敏感性、能量贮存、准弹性效应等方面有着广阔的应用前景.例如,将形状记忆合金用于管道中的阀门,根据流过管道中的液体温度可自动关闭阀门.利用热敏感性,还可作调节器,在恒温箱、冷热器窗口的自动开闭的控制等方面得到应用.此外,形状记忆合金在形状变化的同时,电阻急剧变化,因此,可一边测定电阻一边来控制合金的形状变化程度,根据形状变化来控制应力.这可在机器人手等柔软性动作部位得到应用。

§ 1-3 超导材料

超导电性是许多物质在低温下广泛存在的一种物理现象.1911 年荷兰物理学家 On-ners 在测量低温水银电阻时,发现在 4.2 K 温度下水银的电阻几乎降为零,表现出超导电性.在超导体中的电流可以持续无衰减地流动.目前已发现二十多种金属元素具有超导性,而晶态超导合金与化合物已有一千余种。

§ 1-3-1 超导体的主要特征

作为超导体应该具有如下的特征:

(1) 零电阻效应. 某些物质在超导转变温度 T_c 时, 其电阻突然完全消失. 即 $T < T_c$ 时, 电阻为零. 当温度 $T > T_c$ 时, 超导体处于正常态.

(2) 处于超导状态时, 超导体内部磁感强度为零. 如果把超导样品放置到磁场中, 然后冷却到转变温度 T_c 以下, 原来在样品内的磁通就要从样品内被排出, 这种现象称为迈斯纳效应 (Meissner effect), 如图 1-5 所示.

(3) 对于温度 $T < T_c$ 的超导体, 当外磁场强度超过某一数值 H_c 时, 超导电性被破坏. H_c 被称为临界磁场强度. H_c 是随温度 T 而变化的, 如图 1-6 所示. H_{c0} 表示 $T = 0$ K 时的临界磁场强度.

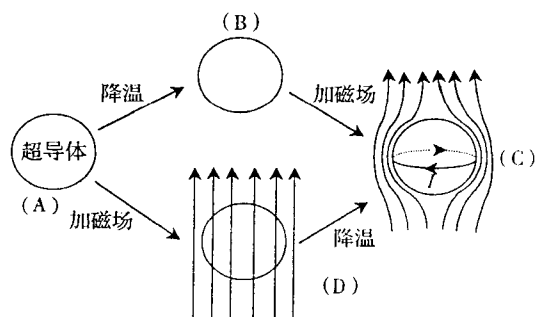


图 1-5 超导体完全抗磁性示意图

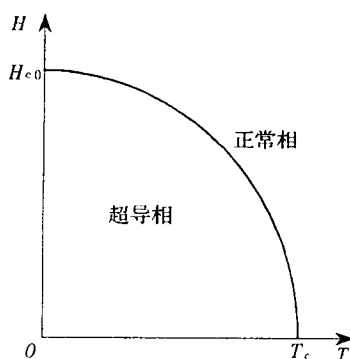
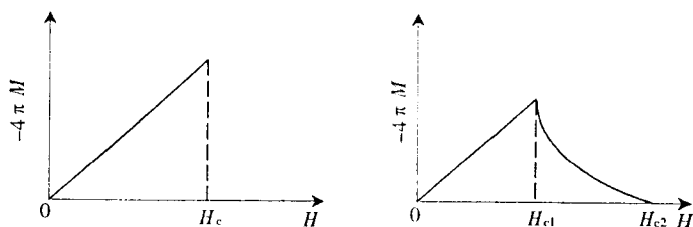


图 1-6 临界磁场强度随温度变化的曲线

当 $T = T_c$ 时, 临界磁场强度为零. 当外磁场强度 H 小于临界磁场强度 H_c 时, 超导体具有完全抗磁性的迈斯纳态, 即 $B = 0$; 当外磁场强度 $H > H_c(T)$ 时, 超导体处于非超导性的正常态, 这样的超导体称为第一类超导体. 此外, 还发现了与第一类超导体具有不同性质的第二类超导体, 它们的磁化曲线如图 1-7 所示. 这类超导体的主要特性是有下临界磁场强度 H_{c1} 和上临界磁场强度 H_{c2} . 当外磁场强度处于 H_{c1} 和 H_{c2} 之间时, 超导体的状态



(a) 第一类超导体的磁化曲线

(b) 第二类超导体的磁化曲线

图 1-7 超导体的磁化曲线

不是迈斯纳态, 但也不是金属的正常态, 而是仍能把一部分磁通量排斥于体外, 直到外磁

场强度达到 H_c 时,超导电性才完全消失,且超流电子完全不存在,我们称之为混合态。

实验表明,非过渡金属元素和大部分过渡金属元素,属于第一类超导体.而金属元素铌、钒,还有许多合金和化合物则属于第二类超导体.第一类超导体的临界磁场强度 H_c 都比较低,缺乏实用价值,而第二类超导体则具有很高的临界磁场强度 $H_c(T)$,并能无阻负载很大电流,具有很大的实用价值。

(4)当通过超导体的电流超过一定的数值 I_c 后,超导电性也可被破坏,称 I_c 为临界电流。

超导态的最基本标志是完全导电性和完全抗磁性,其数学表达式为:

$$E = 0 \quad (1-1)$$

$$B = 0 \quad (1-2)$$

这就是超导态的状态方程.注意到:

$$B = H + 4\pi M \quad (1-3)$$

式中 M 为磁化强度.所以超导态时($B=0$)有

$$-4\pi M = H \quad (1-4)$$

因为绝大多数超导材料都没有铁磁性,而且在正常态时也只有很好的顺磁性,故磁化强度可忽略不计,所以超导体的常态状态方程为:

$$M = 0, \text{ 或 } B = H \quad (1-5)$$

值得注意的是,超导体的“零”电阻和常导体的“零”电阻的含意是有根本区别的.实验表明:常导体的电阻随温度的降低而减小,在足够低的温度下,其阻值将趋向一个极值,这个极值称为剩余电阻.纯净的常导体材料的剩余电阻几乎接近于零.若常导体中含有杂质或缺陷,则剩余电阻就不为零,其值为杂质和缺陷浓度的函数.图 1-8 示出了常导体的电阻率随温度的变化,图中曲线①为纯净常导体材料,曲线②为含有杂质和缺陷的常导体材料.图中 T_D 为德拜(Debye)温度, ρ_0 为剩余电阻率.从图中看出,当温度高于 $T_D/3$ 时,其电阻率和温度之间基本上成线性关系,而低于 $T_D/3$ 时,电阻率缓慢变化,与温度表现出非线性关系。

实验测得,最纯净的铜的 ρ_0 为 $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,常导体的“零电阻率”对纯铜来说就是指 $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

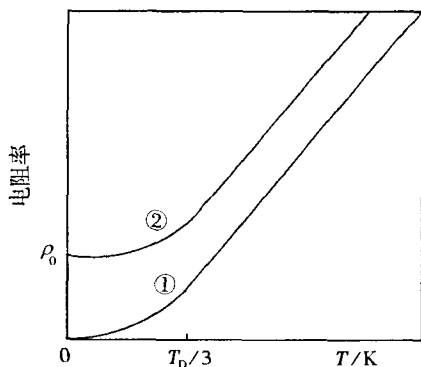


图 1-8 常导体的电阻率随温度的变化曲线

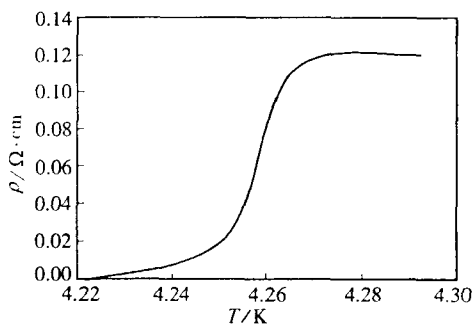


图 1-9 水银电阻率随温度变化的定量实验曲线

超导体的“零”电阻具有不同的含意.图 1-9 给出了超导体临界温度 T_c 附近水银电阻率随温度的变化.在 0.05 K 的温度范围内电阻率由正常的剩余值下降到接近零的值,在当时的实验条件下,直到测量不出为止.最新的实验估计,这个电阻率比 $10^{-24} \Omega \cdot \text{cm}$ 还要低,这比纯铜的剩余电阻率要低 10^{-15} 个数量级.可见常导体与超导体的“零”电阻的真实含意是有很大差别的.

另外要指出的是,这里所说的超导“零”电阻是指直流电阻,理想导电性或完全导电性都是相对直流而言,超导体的交流电阻不为“零”.此外,随着温度的降低,常导体的电阻随温度渐变至“零”,而超导体的电阻随温度下降几乎是跃变至“零”的.

实际上,超导体的超导态和常导态的分界线应该由临界温度 T_c 、临界磁场强度 H_c 和临界电流强度 I_c 共同决定,或者三者之中二者固定,由可变量决定.

§ 1-3-2 超导电性机理

众所周知,在常导体中,传导电流的是准电子.在外力作用下,电子在做定向运动的过程中会遇到晶格原子或杂质和缺陷的碰撞,以至阻碍了电子的定向运动,这种阻力称之为电阻.另一种解释则认为电子波在晶体中传播时受到两种类型的闪射.其一是周期性晶格的热振动所产生的晶格散射;其二是杂质缺陷和晶界造成晶体结构的不连续性而形成的杂质散射.当温度较高时,晶格散射对电阻的作用较大,此时电阻由它来决定.在低温时,由于晶格热振动减弱,对电子的散射几率减小,电阻主要由杂质散射来决定.对一般的纯净常导体,电子只受到晶格散射,故在绝对零度附近时,由于热振动明显减弱,晶格散射几乎不起作用,所以剩余电阻为零.对于含有杂质和缺陷的常导体,在绝对零度附近,即使晶格散射不起作用,但还存在杂质散射的作用,故其剩余电阻不为零,其大小由杂质及缺陷的多少而定.

当超导体处于超导态以后,由于电子结成电子对,就可以把每一个电子对都看做好像是处在构成此电子对的两个电子的质心上的一个粒子.如果超导体中没有直流电流,此时,虽然各个电子的运动状态各不相同,但结成电子对的两个电子却总是速度一样,方向相反,则所有电子对的总动量为零,即没有净电荷运动.当超导体中有了直流电流时,数以亿万计的电子对以相同的质心动量运动,要改变这种运动,需要有很大的能量,这不是此时在晶格中已经很微弱的无规则热运动所能办到的.这些定向运动的电子构成了直流电阻为零的超导态.即使对于电子对中某一个电子由于受到晶格散射作用,动量有所损失,但是由于晶格的作用,和该电子结对的另外一个电子,必然动量有所增加.整体来看,电子对的总动量在运动中没有任何变化.或者可以进一步表述为当超导体处在 $0 < T < T_c$ 的有限温度下,在超导体中不仅有超导电子对,还有常导准电子.虽然此时准电子会呈现出常导态的电阻,但它们会被超导电子对所构成的超流电流所短路,所以从总体上看,超导体仍处于完全导电的状态,即“零”电阻状态.图 1-10 示出了超导电子对形成的示意图,图 1-11 示出了电子对质心运动的示意图.

实际上,由于超导材料不仅有金属及合金,而且也有成分复杂的化合物.因而它们产生超导电性的机制想用一個理想的統一理論來說明可以說是難以辦到的.多年來,隨着超導材料的不斷開發研究,人們對超導機理的认识也在不斷更新和發展,相繼提出了許多不

同的模型.其中由 Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 在 1957 年提出的“BCS 理论”一直作为超导机理研究的理论基础而广泛采用.

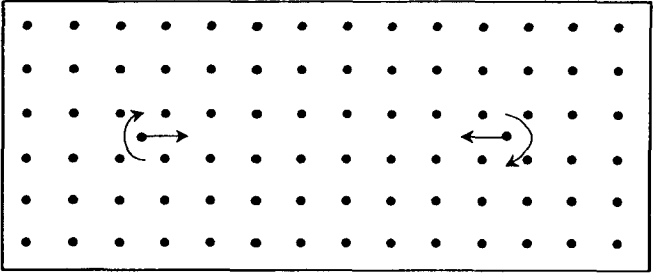


图 1-10 超导电子对形成的示意图

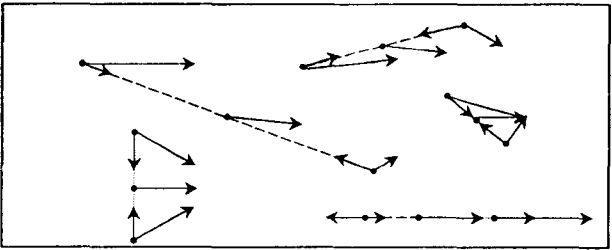


图 1-11 超导电子对的质心运动

概括起来说,BCS 理论认为,与超导态有关的相互作用仅仅是使两个任意电子形成电子对.这种电子对的形成是借助晶格点阵上的原子(实际是阳离子)的作用.一个电子与点阵原子相互作用使点阵发生形变,第二个电子感受到形变的点阵,就乘机进行自行调整,以利用形变来降低它的能量.第二个电子就这样通过点阵形变与第一个电子发生相互作用形成这种涉及电子-声子相互作用的库伯对.在正常态下,电子形成费米球分布,这种分布状态取决于电子的不同能量.在超导态时,低能量电子处于费米球内,仍与正常态一样,但在费米面附近能量较高的电子,则在有效吸引作用下,结成一众多电子对——库伯对.这些电子对可以被理解为凝聚的超流电子,使物质表现出超导电性.

由上面的讨论可以看到,当超导体处于超导态时,传导电子可以分为两部分:即常导电子和超导电子.常导电子流动形成常导电流,超导电子的流动形成超导电流,两部分电子在空间互相渗透,在不同的状态起着各自的作用,在一定的条件下也可相互转化.

为了进行定量的分析,设 n_s 和 n_N 分别代表超导电子和常导电子的浓度, $n_s(T)$ 和 $n_s(0)$ 分别代表温度为 T 和 0 K 时超导电子的浓度.定义:

$$f = \frac{n_s(T)}{n_s(0)} \quad (1-6)$$

$$x = 1 - f \quad (1-7)$$

当 $T \rightarrow 0\text{ K}$ 时,所有的电子都成为超导电子,所以 $T = 0\text{ K}$ 时, $f = 1$, $x = 0$;而当 $T \geq T_c$ 时,所有电子都成为常导电子,故有 $f = 0$, $x = 1$.超导电子的浓度随温度的增加而减小,常导电子的浓度 n_N 随温度的增加而增加.如图 1-12 所示.

人们知道超导态是金属内传导电子的有序化态。这一有序就是松散结合电子对的形成。在低于转变温度下,电子是有序的;高于转变温度时它们是无序的。可以定义一个参数 η 来度量有序化的程度,称其为有序度。它可表示为

$$\eta = \frac{n_s}{n} \quad (1-8)$$

式中 n_s 为超导电子的浓度, $n = n_s + n_N$ 为总电子浓度。当 $T \geq T_c$ 时,不存在有序化,故 $\eta = 0$; 当 $T = 0 \text{ K}$ 时,为完全有序化,故 $\eta = 1$ 。

超导态中的常导电子和常导体中的常导电子一样,都要受到晶格散射,同时具有无规则的热运动,所以对熵有贡献,电阻不为零。

实验表明,超导体进入超导态后晶格结构并没有变化,有序化仅仅发生在电子气中,有序化的程度随温度的降低而增加。在 T_c 以上温度不存在有序化,也没有电子的凝聚;在 $T = T_c$ 时,开始发生电子的凝聚;在 $T < T_c$ 时,随着温度的不断降低,凝聚的电子越来越多;到 $T = 0 \text{ K}$ 时,全部凝聚成超导电子。

超导体处于超导态以后,在 $0 < T < T_c$ 的范围内,虽然同时存在着超导电子和常导电子,而且超导电子构成的电流可以无阻地通过,常导电子构成的电流则为有阻,但就整个超导体而言,由于超导电流对常导电流的短路作用,而使超导体电阻为零,表现出完全导电性。

随着超导材料的多样化,使超导的机理变得更为复杂。现在认为在产生超导时,必须使超导电子以某种正电荷为媒介,依靠库仑力作用及其以外的相互吸引形成所谓的超导电子对。这种使超导电子结对的媒体依超导材料的不同而有所不同。超导电子结对的媒体若是利用点阵原子极化形成的离子的正电荷,从而产生电子-点阵-电子的作用,这就是上面所谈的电子-声子机理超导体。

此外超导电子结对的媒体也可能是电子与空穴结合成的激子,或者把电子和空穴的集团运动量子化的等离子体激元——准粒子。这些准粒子能进行极化,起正电荷作用,成为电子间结对的作用媒体。

下面我们对上面的讨论作一简单的总结:依据超导的 BCS 理论,在超导体中,由于电子和晶格振动(声子)作用所提供的吸引胜过电子之间库仑排斥力,因此使具有大小相同、方向相反的动量和自旋的两个电子,形成了束缚的电子对,凝聚到同一个最低能态上,出现了高度有序、长程相干的量子状态。这种状态中的电子对与晶格之间实际上无能量交换,因此电子对不被晶格散射,而无阻地流动着,即出现了超导电性。电子对的相对尺寸约为 10^{-4} cm 。据计算,在直径为 10^{-4} cm 的球空间中,同时存在着 10^6 对有序电子对,这些电子对都具有相同的状态和动量。这么多电子对在一起必然互相重叠、互相关连,若扰动一个电子对,就势必影响整体,形成了长程有序的凝聚状态——超流电子,而使超导体产生超导状态。

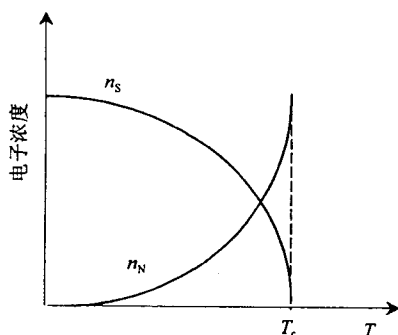


图 1-12 超导电子和常导电子的浓度同温度的关系

§ 1-3-3 超导材料

高温超导材料和器件是当前超导电性研究中极为关注的问题.从超导电子学的角度看,人们期待超导器件、超导集成电路以及它们的应用能够在高温以至常温条件下工作.为此,必须首先研究是否有可能存在高温和常温超导材料.这是涉及到很多学科和令人神往的研究课题.

从实际应用的角度来说,早期所发现的金属超导体产生超导状态的转变温度都在 0 K 附近的超低温范围.这样的低温无论从低温的产生和维持,还是所用相关材料性质的不利变化(如脆化)都是难以实用化的.因而必须研究开发高 T_c 、高 H_c 和高电流强度 I_c 的超导材料.图 1-13 给出了各种超导材料的 T_c 和各种制冷剂的关系.第一类超导体的 T_c 一般都在 0K 附近的超低温范围,难于实用化.因而人们把高 T_c 的材料的研究更多地转移到第二类超导体.超导体的 H_c 和 I_c 是成比例的,而高 T_c 超导材料也是高 H_c 和高 I_c 材料的基础,因而人们关注的重点首先在于高 T_c 材料的研究开发.

在高 T_c 材料的开发研究中,一方面追求以声子为媒体的传统超导材料的极限;另一方面是开发以声子以外的激子(电子与空穴以库仑力结合起来)、等离子体激元(电子与空穴团激发状态)为媒体的新机理高温超导材料.表 1-2 给出了一些新机理超导体的开发方向.

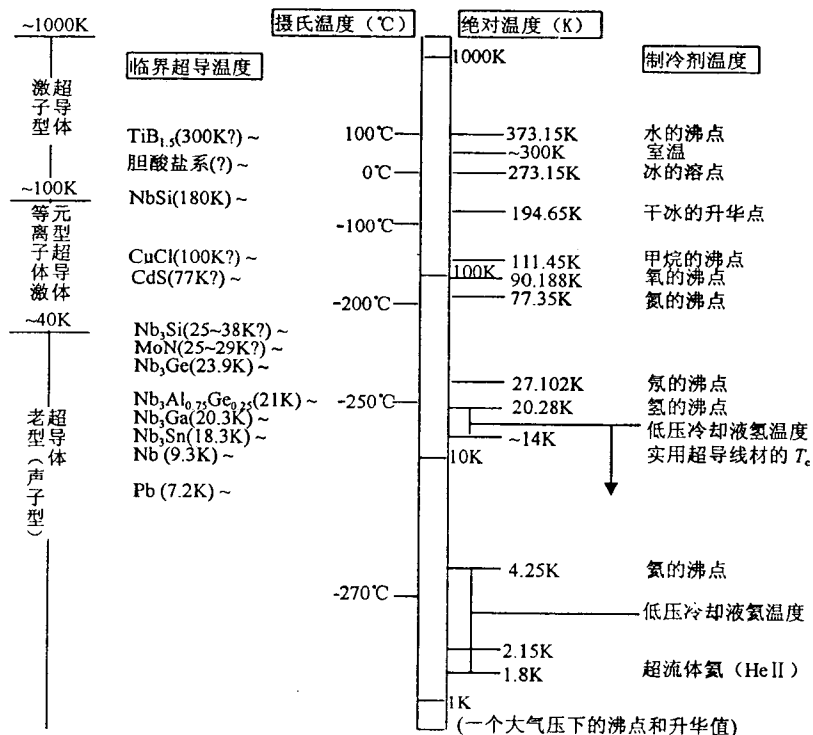


图 1-13 超导临界温度 (T_c) 和制冷剂温度间的关系