



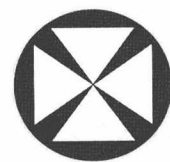
XINXI
GONGNENG
CAILIAO
SHOUCE

信息功能 材料手册 下

王占国 陈立泉 屠海令 主编



化学工业出版社



信息功能材料手册

[下]

王占国 陈立泉 屠海令 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《信息功能材料手册》涉及信息的获取、传输、存储、显示和处理等主要技术用的材料与器件，对各种材料的结构、性能、制备工艺以及电子器件的制造和应用都进行了详细的介绍。本书不仅全面系统地反映了国外信息功能材料研究领域的现状、最新进展和发展趋势，而且也特别注重我国在该领域的研发和产业化方面取得的成果，力图使其具有实用性、先进性和权威性。本书的出版，将有力推动我国信息技术和信息产业的健康发展。

本书主要供从事信息功能材料的科研工作者和工程技术人员查阅使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

信息功能材料手册. 下/王占国, 陈立泉, 屠海令主编. —北京: 化学工业出版社, 2009. 6
ISBN 978-7-122-05328-2

I. 信… II. ①王…②陈…③屠… III. 电子材料: 功能材料-技术手册 IV. TN04-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 057702 号

责任编辑: 王清颖 周国庆
责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京蓝海印刷有限公司
装 订: 三河市前程装订厂
880mm×1230mm 1/16 印张 43 字数 1920 千字 2009 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 130.00 元

版权所有 违者必究

前言

信息功能材料是信息科学技术和信息产业发展的基础和先导。21 世纪将是以信息产业为核心的知识经济时代,对信息技术和信息资源的竞争将更加激烈。我国电子信息行业 2004 年完成产品销售收入达 26500 亿元,多年来已居外贸出口首位,并继续以高出工业发展速度 10% 的速度发展,已成为世界信息产业大国。加快由信息产业大国向信息产业强国迈进的步伐,是我们广大从事信息技术,特别是信息功能材料工作者义不容辞的责任。希望本书的出版,将有力推动我国信息技术和信息产业的健康发展。

本手册分上、中、下三册出版,共设 20 篇,约 600 万字。它涉及信息的获取、传输、存储、显示和处理等主要技术用的材料与器件,是目前我国该领域比较完整的专业工具书。参加这部书编写的有中科院、高校和部分企业的专家教授近 200 名。参加编写的主要单位有中科院半导体研究所、中科院物理研究所、中科院微电子研究所、中科院上海精密光学机械研究所、中科院上海红外技术物理研究所、中科院长春应用化学研究所、中科院合肥固体物理所、南京大学、清华大学、西安理工大学、北京有色金属研究总院、武汉邮电科学研究院等。历时近 3 年完稿。由王占国、陈立泉、屠海令任主编并统稿。各篇主编如下。

第 1 篇	概论	王占国院士
第 2 篇	半导体硅材料	杨德仁教授
第 3 篇	集成电路制造技术	吴德馨院士 刘明研究员
第 4 篇	硅基异质结构材料和器件	余金中研究员
第 5 篇	化合物半导体材料	屠海令教授 赵有文研究员
第 6 篇	宽带隙半导体及其应用	郑有炘院士
第 7 篇	半导体低维结构和量子器件	陈涌海研究员 叶小玲教授 王占国院士
第 8 篇	存储材料	顾冬红研究员 吴谊群研究员
第 9 篇	显示材料	邱勇教授 应根裕教授
第 10 篇	通信光纤材料及其工艺	赵梓森院士
第 11 篇	全固态激光器及相关材料	许祖彦院士 沈德忠院士
第 12 篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	刘治国教授
第 13 篇	超导材料	陈立泉院士 靳常青教授
第 14 篇	传感器材料	陈治明教授 雷天民教授
第 15 篇	红外材料	储君浩教授
第 16 篇	先进储能材料	陈立泉院士
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	张立德教授 解思深院士
第 18 篇	发光材料	石春山研究员
第 19 篇	微加工技术	冯稷教授
第 20 篇	光子晶体	张道中教授

本书各篇不仅全面系统地反映了国外信息功能材料研究领域的现状、最新进展和发展趋势,而且也特别注重我国在该领域的研发和产业化方面取得的成果,力图使其具有实用性、先进性和权威性。本书适合从事信息功能材料的科研工作者和工程技术人员查阅使用,也可供有关师生参考。

感谢有关单位和参编作者的大力支持和共同努力,由于编写时间和编者水平所限,书中的不当之处,恳请读者批评指正。

王占国 陈立泉 屠海令

编辑委员会^①

顾问：师昌绪 严东生 李恒德 何光远 陆燕荪 徐匡迪 李学勇 栾恩杰
王淀佐 朱道本 颜鸣皋 黄培云 周 廉 左铁镛

主任：路甬祥

副主任：李成功（常务） 钟群鹏 干 勇 黄伯云 江东亮 徐滨士 王占国
潘健生 杜善义 胡正寰 柳百成 徐祖耀 陈立泉

总策划：宋天虎 黄远东

总编辑：李骏带

秘书长：黄远东（兼）

委员（按姓氏笔画排列）：

丁 辛	丁传贤	干 勇	于月光	才鸿年	马世宁	马冲先	马济民	马眷荣
马福康	王占国	王务同	王尔德	王永岩	王亚军	王至尧	王克光	王克俭
王高潮	王淀佐	王琦安	王新林	王德志	方禹之	尹志民	邓 炬	左铁钊
左铁镛	石力开	石春山	卢世刚	叶小玲	叶光斗	田志凌	田荣璋	史耀武
冯 涂	冯 稷	冯春祥	宁远涛	邢建东	师昌绪	吕 炎	吕反修	同继锋
曲文生	朱万森	朱如瑾	朱绍华	朱道本	仲维卓	任家烈	华 林	刘 明
刘正才	刘世参	刘占阳	刘邦津	刘作信	刘其贤	刘郁丽	刘治国	刘建章
刘晋春	刘清友	刘献明	齐从谦	闫 洪	江东亮	许祖泽	许祖彦	阳明书
孙 坚	孙加林	杜善义	杨 合	杨 武	杨乃宾	杨才福	杨鸣波	杨忠民
杨晓华	杨海波	杨焕文	杨德仁	李 强	李 晋	李 楠	李长久	李龙土
李成功	李光福	李志刚	李明哲	李明辉	李学勇	李虹霞	李恒德	李贺军
李海军	李骏带	李鹤林	严东生	连克仁	肖亚庆	吴 行	吴 昆	吴 诚
吴永声	吴伟仁	吴性良	吴科如	吴恩熙	吴谊群	吴智华	吴德馨	何光远
何季麟	佟晓辉	邱 勇	邱冠周	邱德仁	余金中	邹广田	汪明朴	沈 真
沈万慈	沈德忠	宋天虎	张 力	张 扬	张 华	张 杰	张 金	张 峥
张子龙	张用宾	张立同	张永俐	张吉龙	张旭初	张佐光	张晋远	张康侯
张道中	张新民	陆燕荪	陈 琦	陈文哲	陈世朴	陈立泉	陈运远	陈志良
陈国钧	陈治明	陈南宁	陈祝年	陈晓慈	陈涌海	陈祥宝	陈超志	林慧国
欧阳世翕	卓尚军	易建宏	罗祥林	罗豪甦	果世驹	周廉	周伟斌	周国庆
郑有料	柳玉起	柳百成	胡玉亭	胡正寰	南策文	赵万生	赵有文	赵国群
赵金榜	赵梓森	赵慕岳	钟群鹏	施东成	施剑林	姜不居	姜晚霞	祖荣祥
姚 燕	贺守华	耿 林	聂大钧	贾成厂	顾冬红	夏巨湛	夏志华	俸培宗
徐匡迪	徐廷献	徐建军	徐祖耀	徐家文	徐跃明	徐滨士	殷树言	翁宇庆
郭会光	郭景杰	高瑞萍	栾恩杰	唐仁政	唐汝钧	唐志玉	唐昌世	益小苏
涂善东	黄 勇	黄天佑	黄玉东	黄本立	黄远东	黄伯云	黄校先	黄培云
曹勇家	曹湘洪	龚七一	崔 健	康喜范	梁 齐	梁 军	梁志杰	屠海令
隋同波	韩凤麟	彭艳萍	葛子干	董 瀚	董汉山	董首山	董祖珏	董湘怀
蒋力培	蒋建平	傅绍云	储君浩	谢邦互	谢里阳	谢建新	鄢国强	雷天民
路甬祥	解应龙	解思深	雍歧龙	蔡中义	漆 玄	谭 抚	熊守美	靳常青
樊东黎	黎文献	颜永年	颜鸣皋	潘正安	潘叶金	潘振甦	潘健生	燕 瑛
戴国强								

① 本书是原《中国材料工程大典》其中的一卷。《中国材料工程大典》由中国机械工程学会、中国材料研究学会组织编写，中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会及中国复合材料学会参加组织编写。本编辑委员会即为《中国材料工程大典》编委会。

目 录

第13篇 超导材料	1
第1章 概述	3
1 常规超导体研究	3
2 氧化物高温超导材料和机理研究	4
3 高温超导体磁通动力学和混合态物理研究	5
4 新超导材料探索和新时期超导研究的特点	6
5 对超导应用的展望	6
第2章 合金和金属化合物超导材料	8
1 低温超导体的种类	8
1.1 金属元素超导体	8
1.2 化合物超导体	9
1.3 合金超导体	11
1.4 B-1 (化合物) 超导体	12
1.5 拉夫斯 (Laves) 相超导体	12
1.6 谢弗尔 (Chevrel) 相超导体	12
1.7 重电子系统超导体	13
1.8 其他超导体	13
2 实用 NbTi 超导合金	13
2.1 NbTi 合金相图	13
2.2 NbTi 合金物理性能	13
2.3 实用 NbTi 导体的制造	13
2.4 NbTi 超导线的显微结构控制	15
2.5 NbTi 超导体材料性能优化	16
2.6 交流用超细多芯 NbTi 超导线	16
3 实用 Al ₅ 材料	17
3.1 Al ₅ 材料	17
3.2 Al ₅ 导体制造工艺	18
4 实用 Nb ₃ Sn 材料	19
5 MgB ₂ 超导体	20
5.1 MgB ₂ 的超导机理和性能	21
5.2 MgB ₂ 的制备和成材	21
5.3 MgB ₂ 薄膜制备	22
5.4 MgB ₂ 应用前景	22
第3章 高温超导材料	23
1 高温超导体的基本类型	23
1.1 高温超导体的结构简介	23
1.2 高温超导体的基本结构特征	23
1.3 高温超导体的无限层结构外延组装	23
2 La 系 214 超导体	27
3 Y 系氧化物高温超导系列	30
3.1 Y 系超导体的结晶化学简介	30
3.2 Y 系超导体的特征	31
4 REBCO 高温超导晶体生长	31
4.1 REBCO 超导单晶生长方法及特征	31
4.2 REBCO 晶体化学计量比 123 组分及高超导性能的控制	33
4.3 REBCO 晶体生长的大型化	35
5 铋系氧化物高温超导体的结构及物性	38
5.1 铋系高温超导体的制备方法	38
5.2 铋系高温超导体的结构和元素替代	39
5.3 铋系超导体的超导特性	39
6 TI 系超导体	40
7 汞系超导体的合成、结构和基本性质	42
7.1 汞系超导材料的合成和稳定性	42
7.2 汞系超导材料的结构	45
7.3 汞系超导材料的超导电性及压力效应	46
7.4 其他相关的超导材料	49
第4章 有机和其他类型超导体	50
1 电荷转移盐型有机超导体	50
1.1 有机超导体的发现	50
1.2 有机导体和超导体的分子结构	50
1.3 TMTSF 盐: (TMTSF) ₂ X 准一维有机超导体	51
1.4 准二维有机超导体 (ET) ₂ X	53
1.5 DMIT 盐 - 阴离子导电	56
2 富勒烯超导体	57
2.1 C ₆₀ 分子晶体的结构	57
2.2 C ₆₀ 分子晶体的电子结构	57
2.3 A ₃ C ₆₀ 的超导电性	57
3 磁性超导材料	59
3.1 MM ₂ X ₆ 化合物 (M = Pb, Sn, RE 等, X = S, Se, Te)	59
3.2 (RE)Rh ₄ B ₄ 三元化合物超导体	60
3.3 RENi ₂ B ₂ C 四元超导化合物	61
4 重费米子超导体	65
4.1 重费密子超导体的特征	65
4.2 Ce 基化合物重费米子超导体	65
4.3 U 基化合物重费米子超导体	68
第5章 高温超导体薄膜	71
1 高温超导体薄膜的制备	71
1.1 薄膜制备方法	71
1.2 基片和过渡层	76
2 高温超导体薄膜	79
2.1 YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (Y-123) 及相关材料的薄膜	79
2.2 Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{2n+6} (BSCCO) 体系薄膜	86
2.3 La ₂ CuO ₄ (LCO) 体系薄膜	90
2.4 TlBaCaCuO (TBCCO) 薄膜	93
2.5 Hg 基铜氧化物超导薄膜	95
2.6 无限 CuO ₂ 层体系薄膜	96
2.7 Ba _{1-x} K _x BiO ₃ (BKBO) 体系薄膜	100
2.8 C ₆₀ 相关薄膜	102
2.9 电子型高温超导体薄膜	102
2.10 超薄膜和多层膜	105
2.11 大面积薄膜	109
3 高温超导体和相关氧化物材料异质结	112
3.1 高温超导体/铁电体异质结	112
3.2 高温超导体/CMR 材料异质结	116
4 总结	118
第6章 超导电子学应用	120
1 超导电子学简介	120
2 约瑟夫森效应和超导隧道结	120
2.1 约瑟夫森效应	120
2.2 约瑟夫森结的电阻分路结模型	121
2.3 热涨落的影响	121
2.4 射频场对结的作用	121
2.5 磁场的影响	121

3 超导量子干涉器件 (SQUID)	122	5.2 超导电缆的分类与结构	164
3.1 超导量子干涉器件	122	5.3 高温超导电缆的导体层和电缆的损耗	165
3.2 dc SQUID	122	5.4 高温超导电缆冷却系统	166
3.3 rf SQUID	123	5.5 高温超导电缆的应用	166
3.4 约瑟夫森结及 SQUID 的应用	124	6 超导变压器	167
4 单磁通量子器件 (SFQ)	125	7 超导电机	170
5 高温超导体本征结	126	7.1 超导发电机	170
5.1 层状高温超导体的本征约瑟夫森效应	126	7.2 超导电动机	172
5.2 MESA 结构和本征约瑟夫森结器件	127	7.3 关键技术问题	172
5.3 本征约瑟夫森结器件的应用	128	7.4 展望	173
6 高温超导微波无源器件	128	8 超导块材及其应用	173
6.1 高温超导体的微波特性	128	8.1 高温超导块材及其制备研究	173
6.2 高温超导微波传输线及其应用	129	8.2 高温超导块材的应用	174
6.3 高温超导微波谐振器	130	9 超导电力技术应用前景	175
6.4 高温超导滤波器	131	参考文献	176
6.5 高温超导微波无源器件	132	第 14 篇 传感器材料	181
7 超导电子学器件的其他应用	132	第 1 章 概述	183
8 超导电子学应用小结	133	1 传感器与传感器材料	183
第 7 章 高温超导带材、块材研制	134	2 发展趋势	185
1 第一类高温超导带材研制	134	2.1 广泛开发和采用新材料、新技术	185
1.1 Bi-2223 超导体的基本特征	134	2.2 大力发展以光信息为传输媒介的新型传感器和传 感器材料	186
1.2 2223 相形成机理	134	2.3 以改善社会生态环境和提高人类健康水平为目标, 扩大传感器的应用领域	186
1.3 织构形成机理	135	第 2 章 光电导材料	188
1.4 前驱粉的制备	135	1 光敏传感器的基本物理效应	188
1.5 Bi-2223 超导线 (带) 材制备技术	136	1.1 光电效应	188
1.6 影响 J_c 的 PIT 工艺参数	137	1.2 光电导效应	189
1.7 Ag/Bi-2223 带的 J_c (B, T) 行为和增强磁通钉扎 的途径	137	2 半导体光电导材料	192
1.8 带材性能研究进展	138	2.1 可见光区光电导材料	193
2 第二代高温超导带材	139	2.2 红外区光电导材料	198
2.1 第二代高温超导带材的结构	139	2.3 紫外区光电导材料	201
2.2 第二代高温超导带材的制备	141	3 非晶硅光电导材料	203
2.3 第二代超导带材的研究进展	144	3.1 非晶硅及氢化非晶硅的电子态	203
2.4 结束语	144	3.2 氢化非晶硅的光电导性质	204
3 超导块材	145	3.3 氢化非晶硅的制备	204
3.1 熔化法 YBCO 超导体	145	4 光电导高分子材料	205
3.2 超导块材的性能与检测	148	4.1 光电导高分子材料的导电机理	205
3.3 制备超导块材的新技术	150	4.2 光电导高分子材料的分类	206
3.4 超导块材的应用领域	151	4.3 光电导高分子材料的应用	206
第 8 章 超导电力应用	152	第 3 章 力敏传感器材料	207
1 超导电力应用简介	152	1 压敏材料	207
2 超导磁体	153	1.1 应变效应	207
2.1 超导磁体的电磁和机械效应	153	1.2 电阻应变片的种类	207
2.2 超导磁体的磁热稳定性	155	1.3 金属应变电阻材料	208
2.3 超导磁体的交流损耗	156	1.4 半导体压阻材料硅	209
2.4 超导磁体的失超保护	157	1.5 压敏半导体陶瓷 ZnO	209
2.5 小型低温制冷和低温系统	157	2 压电与铁电陶瓷	210
3 超导限流器	157	2.1 压电陶瓷的结构与原理	211
3.1 电阻型	157	2.2 压电陶瓷的性能参数	212
3.2 电抗型	158	2.3 铁电性与铁电陶瓷	213
3.3 超导限流器的应用	159	2.4 典型的压电陶瓷与铁电陶瓷材料	214
4 超导储能系统	160	3 压电高分子材料	217
4.1 超导储能系统的概念	160	3.1 聚偏二氟乙稀 (PVDF)	217
4.2 超导储能的优点与作用	160	3.2 奇数尼龙系压电聚合物	217
4.3 超导储能综述	161	3.3 压电高分子材料的应用	218
4.4 最新进展	163	4 形状记忆合金与记忆合金高分子材料	219
4.5 关键技术及其展望	163	4.1 形状记忆合金及基本原理	219
5 超导电缆	164		
5.1 概述	164		

4.2 形状记忆高分子及基本原理	219	2 半导体单晶薄膜的外延	256
4.3 典型的形状记忆材料及应用	221	2.1 同质外延与异质外延	256
第4章 热敏材料与温度传感器材料	224	2.2 气相外延	257
1 热敏陶瓷的基本概念	224	2.3 液相外延	258
2 热敏陶瓷材料的主要参数	224	2.4 分子束外延	258
3 负温度系数热敏陶瓷 NTC	224	2.5 原子层外延	259
3.1 NTC 热敏陶瓷的电阻-温度特性	225	3 其他薄膜材料制备技术	259
3.2 电流-电压特性	225	3.1 物理气相沉积法	259
3.3 NTC 热敏陶瓷材料	225	3.2 化学气相沉积法	261
4 正温度系数热敏陶瓷-PTC	228	3.3 薄膜材料的其他制备方法	262
4.1 PTC 热敏电阻的基本特性	228	4 陶瓷材料的制备	263
4.2 PTC 热敏陶瓷的制备	230	4.1 敏感陶瓷对原料粉体的要求	264
4.3 PTC 热敏陶瓷的应用	230	4.2 粉体材料制备	264
5 临界温度热敏电阻 (CTR)	231	4.3 陶瓷材料的成形	266
5.1 CTR 的组成、温度特性和稳定性	231	4.4 陶瓷材料的烧结	267
5.2 CTR 的导电机理	231	5 精细结构半导体材料的制备	268
5.3 CTR 的制造技术	232	5.1 多孔材料及其制备	268
5.4 CTR 的电气特性及应用	232	5.2 精细结构半导体材料在传感器中的 应用简介	270
6 热释电材料	233	第8章 敏感材料的表征	273
6.1 热释电效应	233	1 敏感材料组分分析	273
6.2 热释电材料	233	1.1 X射线光电子谱分析 (XPS)	273
6.3 热释电材料的应用	235	1.2 俄歇电子能谱分析 (AES)	273
7 温差电材料	236	1.3 二次离子质谱分析 (SIMS)	275
7.1 温差电效应	236	1.4 原子吸收光谱分析	276
7.2 温差电材料	237	1.5 红外吸收光谱分析	276
第5章 磁敏感材料	239	1.6 X射线能谱分析 (EDS)	277
1 磁学基本量与磁性分类	239	1.7 电子能量损失谱 (EELS)	278
1.1 磁学基本量	239	1.8 中子活化分析 (NAA)	278
1.2 物质的磁性分类	239	1.9 卢瑟福背散射 (RBS)	279
2 半导体磁性敏感材料	239	2 敏感材料结构分析	279
2.1 磁阻效应敏感元件	239	2.1 X射线衍射 (XRD)	280
2.2 霍尔效应型敏感元件	240	2.2 电子衍射	281
3 铁磁性和亚铁磁性材料的特性	241	2.3 热分析技术	281
3.1 磁化曲线	241	3 状态分析 (形貌观察)	282
3.2 磁滞回线	241	3.1 光学显微镜	282
3.3 磁晶各向异性和各向异性	241	3.2 透射电子显微镜 (TEM)	282
3.4 铁磁体的形状各向异性及退磁能	241	3.3 扫描电子显微镜 (SEM)	283
3.5 磁致伸缩	242	3.4 场离子显微镜 (FIM)	284
4 磁性材料	242	参考文献	285
4.1 软磁性材料	242	第15篇 红外材料	287
4.2 硬磁性材料	243	第1章 窄禁带半导体材料	289
5 磁性材料的应用	244	1 晶体生长	289
5.1 磁记录介质和磁头材料	244	1.1 体材料生长方法	289
5.2 磁泡材料和磁光材料	244	1.2 液相外延薄膜的生长	293
第6章 气敏和湿敏材料	245	1.3 分子束外延薄膜生长	296
1 气敏材料	245	1.4 晶体完整性	301
1.1 半导体气敏材料	245	2 能带结构	307
1.2 电阻式氧传感器	247	2.1 窄禁带半导体能带结构概述	307
1.3 电解质气敏材料	248	2.2 能带参数	309
2 湿敏材料	249	3 光学性质	314
2.1 过渡金属复合氧化物湿敏元件	249	3.1 光学常数和介电函数	314
2.2 其他无机化合物湿敏元件材料	251	3.2 Kramerg-Kronig 关系和光学常数	315
2.3 高分子湿敏元件材料	252	3.3 吸收光谱	316
第7章 传感器材料的制备	254	3.4 晶格振动光谱	321
1 单晶半导体材料的制备	254	4 输运性质	327
1.1 布里奇曼法	254	4.1 本征载流子浓度	327
1.2 直拉法	254	4.2 迁移率	329
1.3 区熔法	255		
1.4 升华再结晶法	256		

4.3 霍尔效应	330	3.7 其他储氢电极材料	390
4.4 磁阻效应	331	3.8 储氢合金的制备	391
4.5 磁输运测量	331	4 镍正极材料	391
4.6 杂质缺陷	332	4.1 氢氧化镍电极的充放电机制	392
5 红外光电探测器	333	4.2 氢氧化镍在充放电过程中的晶型转换	392
5.1 光电导器件工作原理	334	4.3 氢氧化镍活性物质的制备	393
5.2 光伏器件	336	4.4 镍正极添加剂	395
第2章 半导体低维结构红外材料	338	4.5 镍电极高温性能的改善	395
1 半导体低维结构单元	338	第3章 储锂材料和锂离子电池	397
1.1 低维结构单元基本概念	338	1 锂离子电池简介	397
1.2 能量的色散关系	338	1.1 锂离子电池发展概况	397
1.3 态密度函数	339	1.2 锂离子电池的工作原理: 嵌入化合物与嵌入反应	397
1.4 光学跃迁与选择定则	340	1.3 锂离子电池的特点	397
2 红外低维结构工作原理	341	1.4 锂离子电池主要应用和发展趋势	398
2.1 低维结构带间级联激射原理	341	2 锂离子电池几种主要的正极材料	398
2.2 低维结构子带间级联激射原理	341	2.1 LiCoO_2	398
2.3 低维结构子带间级联探测原理	342	2.2 LiNiO_2	399
3 器件结构与特性	343	2.3 LiMnO_2	399
3.1 含铋半导体中红外激光器	343	2.4 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	399
3.2 低维结构带间跃迁级联激光器	344	2.5 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	399
3.3 低维结构子带间跃迁级联激光器	345	2.6 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	399
3.4 量子阱红外探测器	349	2.7 LiMn_2O_4	399
3.5 微带超晶格量子阱红外探测器	351	2.8 橄榄石结构 LiMPO_4	400
3.6 多波长量子阱红外探测器	353	2.9 高容量高电压正极材料	400
3.7 量子点红外探测器	353	3 锂离子电池几种主要的负极材料	401
第3章 热敏红外材料	357	3.1 石墨层间化合物与石墨负极材料	401
1 微测辐射热计和热敏电阻材料	357	3.2 MCMB	402
2 热释电材料和非致冷红外探测	358	3.3 热解碳	403
2.1 热释电探测器工作原理	358	3.4 硬碳球	403
2.2 热释电材料	360	3.5 储锂合金与合金类氧化物	403
2.3 铁电薄膜材料及其在红外探测器中的应用	362	3.6 过渡金属氧化物	404
第4章 红外光学材料	367	3.7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	405
1 红外薄膜光学	367	3.8 过渡金属锂氮化物	405
1.1 增透膜	367	4 电解质材料	405
1.2 分束镜	368	4.1 非水有机液体电解质	405
1.3 高反射膜	369	4.2 聚合物电解质	407
1.4 截止滤光片	370	第4章 高密度化学储氢材料	409
1.5 带通滤光片	370	1 氢的基本物理化学性质	409
2 红外隐身材料	371	2 氢的催化裂解	410
2.1 红外隐身原理	371	3 氮化锂的可逆加氢-脱氢反应	411
2.2 红外隐身材料	372	4 配位铝氢化物的化学储氢反应	411
2.3 红外伪装体系	375	5 硼-氢化合物的化学储氢反应	413
3 部分红外材料的光学特性	375	6 环烃的可逆加氢-脱氢反应	413
参考文献	380	参考文献	415
第16篇 先进储能材料	381	第17篇 一维纳米材料和纳米结构	417
第1章 概述	383	第1章 碳纳米管的制备、表征和性能	419
第2章 金属氢化物和金属氢化物-镍二次电池	385	1 多壁碳纳米管的可控制合成——小直径碳纳米管、连续碳纳米管线	419
1 金属氢化物-镍二次电池简介	385	1.1 小直径碳纳米管	419
1.1 金属氢化物-镍二次电池结构和充放电机理	385	1.2 多壁碳纳米管阵列的可控制合成	424
1.2 金属氢化物-镍二次电池应用	385	2 单壁、双壁纳米碳管的可控制合成	429
2 储氢合金的基本特征	387	2.1 单壁纳米碳管的可控制合成	429
3 储氢合金电极材料	387	2.2 双壁碳纳米管的浮动催化法制备	434
3.1 稀土系 AB_3 型储氢合金电极材料	388	3 碳纳米管的性质研究和应用	440
3.2 Laves 相 AB_2 型储氢合金电极材料	389	3.1 碳纳米管束的拉伸性质研究	441
3.3 钛系 AB 型储氢合金电极材料	389	3.2 单根多壁碳纳米管的径向压缩性质的研究	442
3.4 钒基 BCC 固溶体储氢合金电极材料	389		
3.5 AB_3 型储氢合金电极材料	390		
3.6 镁基储氢合金电极材料	390		

3.3 多层碳纳米管的热学性质研究	442	5.2 显色指数	498
3.4 多层碳纳米管的电输运性质研究	444	6 激发光谱	499
3.5 多层碳纳米管在高压下的行为	445	7 反射光谱及吸收光谱	499
3.6 碳纳米管的场发射性质及其显示应用	448	8 基质化合物的组成与结构	500
3.7 碳纳米管的应用	451	9 发光材料其他一些重要性能表征	501
第2章 纳米线和纳米带的制备、表征	454	第4章 主要发光材料及其应用	502
1 纳米线的气相合成和表征	454	1 无机发光材料	502
1.1 气相法生长纳米线的机理	454	1.1 基质	502
1.2 元素纳米线	454	1.2 激活离子	510
1.3 二元化合物纳米线	455	2 半导体发光材料	530
1.4 多元化合物纳米线	459	2.1 IA - VIIA 族化合物	530
2 同轴纳米电缆的合成与表征	461	2.2 IIA - VIA 族化合物	531
2.1 激光烧蚀法合成同轴纳米电缆	461	2.3 IIB - VIA 族化合物	534
2.2 溶胶-凝胶与碳热还原及蒸发-凝聚法合成 同轴纳米电缆	462	2.4 IIIB - VA 族化合物	539
2.3 化学气相沉积法合成同轴纳米电缆	462	2.5 (Al, Ga, In) (P, As)	540
3 纳米带的合成与表征	463	2.6 GaN, SiC 发光	541
3.1 元素纳米带	463	3 有机发光材料	542
3.2 二元化合物纳米带	465	3.1 有机分子荧光	542
3.3 多元化合物纳米带	467	3.2 有机荧光化合物	543
第3章 纳米结构和纳米阵列的制备、表征	469	第5章 发光材料研究与应用的前景展望	544
1 氧化铝模板的制备技术	469	参考文献	546
1.1 氧化铝模板的制备	469	第19篇 微加工技术	549
1.2 氧化铝模板的结构与表征	470	第1章 概述	551
1.3 氧化铝模板有序通道阵列形成机理的探索	471	1 曝光技术	551
2 大面积有序孔洞材料的制备	471	2 图形转移技术	551
2.1 滴涂法	472	3 其他微纳加工技术	552
2.2 旋涂法	472	第2章 微纳米加工中的光刻技术	553
2.3 垂直提拉法	473	1 光学曝光技术	553
3 有序纳米阵列的合成与表征	473	2 光学曝光的原理及设备	553
3.1 基于氧化铝模板合成的有序纳米阵列	473	3 光刻工艺的基本过程	554
3.2 基于二维胶体晶体模板合成的有序纳米阵列	485	4 光学曝光技术的未来展望	555
参考文献	488	第3章 电子束曝光技术	557
第18篇 发光材料	489	1 电子束曝光简介及发展历史	557
第1章 概述	491	2 电子束曝光系统组成	557
1 物质发光与发光材料	491	3 电子束曝光系统的分类	559
2 发光材料研究与应用发展过程	492	4 电子束抗蚀剂	561
第2章 发光材料的合成	493	5 电子束与固体的相互作用及邻近效应	563
1 固相反应合成法	493	6 电子束曝光技术展望	565
1.1 原料纯制	493	第4章 聚焦离子束加工技术	567
1.2 原料混配	493	1 聚焦离子束	567
1.3 灼烧与固相反应	493	2 FIB 的工作过程	568
1.4 后处理工艺	494	3 FIB 在微/纳加工方面的应用	570
1.5 产物性能的检测	494	4 总结	573
1.6 固相反应合成过程中的几个问题	494	第5章 X射线曝光技术	574
2 发光材料的其他重要合成方法	495	1 X射线曝光原理	574
2.1 溶胶-凝胶法	495	2 LIGA 技术	578
2.2 水热法	495	3 X射线光刻关键技术的研究现状	580
2.3 燃烧法	495	4 X射线曝光的横向尺寸和深度极限	583
第3章 发光材料性能的表征	496	第6章 微纳米加工中的图形转移技术	584
1 发射光谱	496	1 刻蚀技术	584
2 亮度	496	1.1 湿法腐蚀	584
3 寿命	496	1.2 干法刻蚀	584
4 效率	497	2 剥离技术 (lift-off)	585
4.1 光致发光材料	497	2.1 单层抗蚀剂工艺	586
4.2 电子束激发的发光材料	497	2.2 多层抗蚀剂工艺	586
5 色坐标与显色指数	497	2.3 抗蚀剂表面改性工艺	586
5.1 色坐标与色温	497	2.4 负性抗蚀剂工艺	587
		第7章 微纳米加工中的图形复制技术	588

1 纳米压印技术	588
1.1 纳米压印工作原理	588
1.2 纳米压印模板的制作和光刻胶的选择	591
1.3 纳米压印技术的应用	594
2 其他微纳米图形复制技术	597
2.1 弹性微印章复制	597
2.2 微热塑模压复制	598
2.3 微注塑复制	600
2.4 微立体激光成型	602
参考文献	605
第20篇 光子晶体	609
第1章 光子晶体及其特性	611
1 光子晶体的分类	611
2 光子晶体的原理和研究方法	612
3 光子晶体的性质和功能	614
3.1 利用光子晶体控制自发辐射, 提高光电子器件的工作质量	614
3.2 光子晶体光纤	615
3.3 光子晶体的其他应用	616
第2章 光子晶体的构成方法	618
1 概述	618
2 自组织生长	618
2.1 自组织生长方法的研究	618
2.2 Opal 和反 Opal 的制备	620
2.3 核-壳球结构 Opal 和反 Opal 的制备	622
3 微加工技术的利用	622
3.1 二维光子晶体研制	622
3.2 三维光子晶体的制备	626
4 多光束干涉	629
4.1 多光束干涉形成光强周期分布	629
4.2 微粒的周期性排列	630
4.3 三维聚合物光子晶体的全息光刻	630

4.4 双光子聚合直写法	631
第3章 光子晶体的应用	632
1 光波导	632
1.1 光子晶体光波导原理	632
1.2 光子晶体光波导的构造	632
1.3 光子晶体光波导的测量	635
1.4 光子晶体波分复用器件	636
2 光子晶体光纤	638
2.1 光子晶体光纤的传输性质	638
2.2 光子晶体光纤的研究现状	640
2.3 新型光子晶体光纤的设计制作	640
2.4 基于 PCF 的光无源器件	642
2.5 光子晶体光纤激光器	643
2.6 光子晶体光纤的其他应用	643
3 微腔激光器	644
3.1 微腔激光器的特点	644
3.2 光子晶体微腔激光器应用	644
3.3 光子晶体微腔激光器设计	645
3.4 光子晶体激光器微加工	646
3.5 光子晶体激光器特性表征	646
4 光子晶体传感器	650
4.1 光子晶体传感器的研究状况	650
4.2 光子晶体激光器作为微量试剂的传感器	651
5 作为负折射材料的应用	652
5.1 负折射介质的历史和现状	652
5.2 负折射介质的基本物理特征	652
5.3 光子晶体作为人工负折射介质	654
6 光开关	657
6.1 光子晶体全光开关思想的提出	657
6.2 全光开关的理论探索	657
6.3 光开关的实验研究	659
参考文献	661

第 13 篇

超 导 材 料

■ 主 编	陈立泉	靳常青			
■ 编 写	闻海虎	汪京荣	冯 勇	刘向宏	卢亚锋
	张平祥	靳常青	周 放	姚 忻	邱祥冈
	郑东宁	陈仙辉	陈兆甲	赵柏儒	何豫生
	古宏伟	任洪涛	肖立业	林良真	王秋良
	赵彩宏	王银顺	马衍伟	丘 明	李晓航
	彭智慧	林玉宝	李来凤		

第 1 章 概 述

超导现象自 1911 年被发现以来,它就以其独特的魅力持续不断地吸引着广大科学家的关注,这不仅因为它能完美地展示量子力学的一些重要规律,同时又具有很多潜在的应用。实现室温超导是人们梦寐以求的事情。超导领域的研究一直围绕四个主要方面进行,它们是新超导材料的探索 and 材料性质表征,超导机理问题研究,超导体的宏观量子相干特性(包括磁通动力学)研究以及基于超导现象的应用研究。超导研究能够一直保持活力,每当有新的超导材料被发现,总会激起一轮新的研究热潮,如此一波接一波地推动超导材料及科学研究向更高的超导临界转变温度和更多的实质性的应用迈进。尽管人们对 21 世纪什么学科将起主导作用仍然存在争议,然而室温超导的发现无疑会给社会的进步和人类的生活带来革命性的变化,而恰恰是在过去十余年中,人们在对高温超导机理的研究中感悟到发现室温超导并不存在理论上的障碍。

1 常规超导体研究

1908 年,荷兰莱顿大学的卡墨林-昂纳斯(H. Kamerlingh-Onnes)首次实现氦的液化,获得了 4.2 K (-268.8°C) 的低温,通过适当减压降温就可以获得 1.5 K 的温度,为研究低温条件下物质的行为打开了方便之门。当时传统的理论和物理学家的经验都认为,金属的电阻只有到绝对零度时才可能完全消失。对于体内存在一些杂质的样品,电子运动会受到这些杂质的散射,因此即便是在绝对零度,电阻也可能不是零。然而 1911 年,卡墨林-昂纳斯的小组发现将汞冷却到 -268.98°C 时,汞的电阻突然消失,他们称这种处于超导电状态的导体为超导体。超导体电阻突然变为零的温度叫超导临界温度。卡墨林-昂纳斯本人由于发展液氮低温技术和发现超导现象而荣获 1913 年的诺贝尔物理学奖。

从此超导电性为人类所知,超导研究的热潮开始兴起。此后 75 年间,超导研究集中在单元素金属和多元合金中,通常称这些金属或金属合金的超导体为常规超导体。但直到 1986 年,超导转变温度只被提高到 23 K (约 -250°C) 左右。与此同时,常规超导理论研究也在发展,科学家们对于超导电性产生的原因进行了不懈探索,最后揭示出超导电性的形成是由于电子两两配对,而这些电子对发生量子凝聚后其运动发生相位相干的结果。

最初人们把超导态与电导率无穷大的金属态等同起来。1933 年德国物理学家迈斯纳(W. Meissner)和奥辛费尔德(R. Oschenfeld)发现情况并非如此。他们发现超导体同时具有无条件的抗磁能力。也就是说,对于超导体,无论是先让它进入超导态再加磁场,还是加磁场后再让它进入超导态,超导体总是把磁力线排斥在体外。这是电导率无穷大的金属所不具备的。这种现象也不能用当时已经成熟的 Maxwell 理论加以描述。1934 年戈特(C. G. Gorter)和卡西米尔(H. B. G. Casimir)提出二流体模型来解释超导现象。这个模型把超导体中的电子划分为超导电子和常规电子,在绝对零度时,所有传导电子变成超导电子,而只有超导电子对电流传输起作用。这个理论可以半定量地描述金属超导体的一些热力学性质,但它未触及到超导的本质。1935 年伦敦兄弟(F. London, H. London)提出伦敦方程,从而解释超导体的抗磁特性。必须指出的是,伦敦方程是在麦克斯韦方程组之外的一个方程,它是从超导体的抗磁现象中总结出的一个经验方程,仍然没有涉及到超导产生的本质,但它能描述磁场对

超导体的穿透等宏观行为,同时给出磁场穿透深度的重要概念。将伦敦方程推演到微观的情况,发现空间某点的矢势(A)决定了该点的超导电流密度,即所谓定域条件。1950 年皮帕德(A. B. Pippard)注意到某点的超导电流并非由该点的矢势唯一决定,而由某一个相干体积内的所有电子所决定,因此对定域的伦敦方程进行了修正,引入了相干长度的概念。几乎同时,京茨堡(Ginzburg)和朗道(Landau)从朗道的二级相变理论出发,引入超导波函数作为超导态的序参量,建立了描述超导电性的唯象理论(GL 理论),获得巨大成功。1957 年阿布里科索夫(Abrikorsov)基于 GL 理论,对不同种类的超导体性质进行研究,发现根据超导体和正常态的界面能量的不同,可将超导体划分成第 I 类超导体(界面能为正)和第 II 类超导体(界面能为负),并预言了磁通量子化、单根磁通线结构和磁通晶格点阵等重要概念,这些都被后来的实验所证实。这些理论的发展大大促进了对超导机理的研究,尤其是超导序参量和相干态的引入,对电-声超导理论的诞生具有重要影响。另外,后来发现大部分超导体均是 II 类超导体。由于 II 类超导体拥有所谓混合态,即超导区域和量子磁通线可以共存,因此它们的上临界磁场往往可以很高。如果人为制造一些钉扎中心,将这些磁通线很好地钉扎住,结果在混合态超导体仍然可以无损耗或低损耗地承载大电流。可以利用这个特性来制造超导磁体,产生强磁场。目前利用超导磁体能够直接产生 20 T (相当于地球磁场的 40 万倍)的磁场。如果利用常规导体技术想获得如此高的磁场,其技术复杂性和消耗的能量是非常巨大的。利用超导磁体可以制造出核磁成像设备,用于医疗卫生和生物学研究。京茨堡和阿布里科索夫教授因为在 II 类超导体理论方面的杰出工作而获得 2003 年度的诺贝尔物理学奖。

1950 年左右,有人就发现金属超导体的转变温度随着元素质量的增加而下降,这给出重要启示:超导的出现不仅与电子有关,而且与电子和原子晶格的相互作用有关,这就是著名的同位素效应实验。后来,弗洛里希(Frölich)认识到,两个电子可通过晶格阳离子的帮助而出现延时相互吸引,而电子之间通常的库仑排斥作用会由于电子的高移动性被屏蔽掉。由于原子晶格的集体运动模式可用被称为声子的能量激发(或量子)来描述,因此这种电子与原子晶格的相互作用又被称为电子-声子相互作用。1956 年库柏(L. N. Cooper)证明,两个处于金属费米面之上的电子之间有任何微弱的吸引力都会导致费米面失稳,形成电子对的束缚态。1957 年,巴丁(J. Bardeen),库柏(L. N. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)把这个结果推广到多电子系统,发现电子之间由于电子-声子耦合(图 13.1-1)而出现吸引并形成库柏对,原有的费米面塌陷,在费米面附近一定能量(能隙)范围内的电子因为配对而凝聚到一个低能量态。库柏对的运动没有能量耗散,或者说超导凝聚体中的电流载体——库柏对的运动出现相位相干。要从这样的低能系统中打出一个电子需要一个最小的能量来拆散一对库柏对,这个能量通常被称为能隙。这个基于量子力学的理论预言了能隙的存在及其随温度的依赖关系,给出了超导态和正常态之间的能量差。这些都被后续的比热和光反射谱实验所证实。至此,常规超导体(基于电子-声子耦合)的机理问题得以解决。库柏对的存在也被后来的安德列夫反射实验和单根磁通线的磁通量测量实验所证实。由此可见,超导电性的形成是大量电子的运动发生相位相干的结果。迄今为止,在所有超导体中这种量

子相干都是以库柏对的形式来实现的, 尽管库柏对的形成可以有多种原因。巴丁、库柏和施里弗因为创立这个伟大的理论而获得了 1972 年的诺贝尔物理学奖。

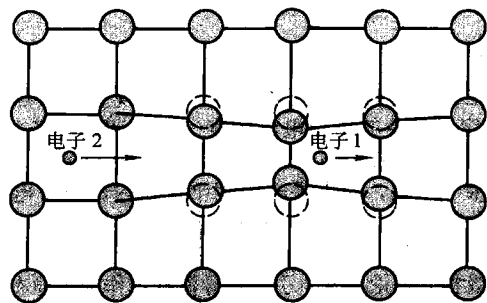


图 13.1-1 电子-声子耦合导致电子配对的示意图

当一个电子经过空间某处时, 晶格因为受到吸引而造成畸变, 而这种晶格畸变恢复时间相对于电子运动来说较长, 因此第二个电子经过此处时会感受到这种晶格畸变。这样两个电子之间发生有效相互吸引作用。存在于电子之间的库仑排斥作用会由于电子的高移动性而被屏蔽掉

到 1986 年之前, 人们在超导材料的探索方面做出了大量的工作, 发现了许许多多的新超导体。这些材料包括从单元到多元合金, 到氧化物, 有机等多种材料形式, 一共有数百种材料被发现具有超导性质。有兴趣的读者可以阅读超导材料方面的参考书, 本书的后面章节也有详细的介绍。在 1930 年以前主要以研究单元素超导体为主。20 世纪 30 ~ 50 年代, 发现了很多的合金超导体, 以及很多的氮化物和碳化物, 这些超导体中的氮和碳提供了很强的键合作用, 同时具有较为合适的声子谱提供电子-声子耦合。从 50 ~ 70 年代, 人们合成出很多 A15 型的超导体 (具有 β -W 结构), 如 Nb_3Sn , $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})$, V_3Si 等, 其中 Nb_3Ge 的温度可以高达 23.2 K。这些新超导体的发现直接带动了超导大规模应用的发展。如人们利用 NbTi 合金超导导线做成超导磁体, 在液氮温度产生 10 T 左右的磁场, 生产出市场需求的核磁共振磁体和超导托卡马克超导磁体。我国的西部超导公司在 NbTi 线材的制造方面具有相当强的能力。利用 Nb_3Sn 超导材料人们可以制备出来新一代的超导磁体, 在液氮温度可以产生 20 T 的磁场, 满足高场核磁共振成像和科学实验方面的需要。在 70 ~ 80 年代, 人们对一大类层状化合物超导体 (S, Se, Te 的化合物) 发生了浓厚的兴趣。这些超导体具有很强的二维特征, 往往超导和电荷密度波序共存, 相互竞争。最为典型的材料包括 2H-NbSe_2 , 2H-TaSe_2 , 2H-TaS_2 等。目前这个系统中的很多问题仍然没有弄清楚, 从竞争序和费米面演变的角度非常值得研究。与之相类似的还有自旋密度波超导体, 如 CeRu_2 , $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 等等, 这里 Ln 代表 La 系的稀土元素, 如 Lu, Er, Ho, Sm 等等。70 年代中后期, 人们注意到一大类超导体, 它们在正常态时候的电子有效质量为自由电子的 100 倍以上, 因此该类材料被成为重费米子超导体。这些材料包括 CeCu_2Si_2 , UPt_3 等 4f 电子元素的化合物和重元素金属化合物。由于重费米子系统中的库珀对有效质量也很重, 因此根据玻色凝聚的一般知识, 我们知道超导温度并不高。然而该类系统中富含新的物理, 甚至有可能其配对是由于磁性配对所致, 其波函数具有 p-波对称性。关于重费米子系统, 近年来又在相图和电子基态特性研究方面出现重要进展, 比如会出现量子基态相变。这是目前凝聚态物理研究中的一个重要方向。同样是在 70 年代中期, 有机导体被发现。在这些材料中经常观察到因为低维特性而导致的各种相变, 造成结构失稳, 在电输运测量中观察到很多奇异现象。1980 年, 法国科学家 Denis Jerome 发现了第一个有机超

导体 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 族化合物。1987 年, Urayama 等发现 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 中具有 11.1 K 的超导电性。最近发现有机超导体具有很多与高温氧化物超导体类似的性质, 如自旋涨落在该类材料中扮演很重要的角色。有关有机超导体的研究将存在很多机会, 无论是在材料方面还是科学角度均可能取得重大突破。

2 氧化物高温超导材料和机理研究

在超导被发现后的 75 年时间里, 超导转变温度仅仅被提高到 23 K 左右, 基本上都是在单元金属和多元合金中实现超导的。1986 年 10 月, 瑞士的科学家缪勒 (K.A. Müller) 和德国科学家柏诺兹 (J.G. Bednorz) 在研究氧化物超导陶瓷材料 LaBaCuO 时发现在 30 K 以上有超导迹象。他们因为这个重要发现而获得 1988 年的诺贝尔物理学奖。随后, 在世界上展开的对高温超导体的追逐中, 科学家们已经制备出多系列近百种超导体。中国科学家 (赵忠贤、陈立泉等) 和美国科学家同时独立地发现了液氮温度 (77.3 K) 以上工作的钇钡铜氧超导体。氧化物超导体的转变温度已经高达 130 K 以上 (高压下可达 160 K), 在某些方面的应用已经崭露头角。有关超导体转变温度与被发现的时间如图 13.1-2 所示。

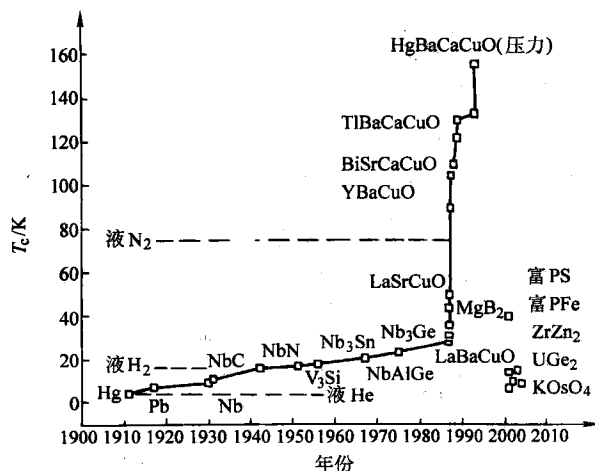


图 13.1-2 超导体转变温度与被发现时间

虚线所示的分别是液氮温度和液氦温度。钇钡铜氧超导体的发现使人类首次突破液氮温度, 使得超导研究变得非常容易

基于不同的化学组成和结构, 铜氧化物超导体被分成所谓铜系超导体 (典型分子式为 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, 或 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$), 钇钡铜氧超导体 (或钇系超导体, 典型分子式为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 或 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$), 铋系超导体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 或 $\text{Bi}-2201$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或 $\text{Bi}-2212$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 或 $\text{Bi}-2223$), 铊系超导体 ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 或 $\text{Tl}-2201$; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或 $\text{Tl}-2212$; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 或 $\text{Tl}-2223$), 汞系超导体 ($\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 或 $\text{Hg}-2201$; $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或 $\text{Hg}-2212$; $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 或 $\text{Hg}-2223$)。在后面章节中, 大家会看见有关这些材料具体的结构和特性, 这里就不再赘述。这里我们就高温超导体机理问题的研究现状作简单的描述。

氧化物超导体的超导机制是摆在凝聚态物理学家面前的最重要课题之一, 这是由于此类材料中电子之间的相互作用很强, 其正常态电子运动行为似乎不能用基于费米液体图像的能带论的知识来理解。超导态尽管仍然是由于库珀对的凝聚而出现的, 但众多实验表明, 它成对的主要诱因仍然不清楚, 可能不是通过电子-声子耦合所致。能带计算表明, 这

种材料的母体应该是一个能带半满填充的导体,然而实验发现此类材料的母体是具有长程反铁磁特性的所谓 Mott 绝缘体。逐渐将空穴或电荷引入系统后,导电性逐渐出现,在一定的掺杂范围内出现超导电性(见图 13.1-3)。由于高温超导电性是来自于对 Mott 绝缘体进行掺杂,因此该系统同时会出现众多其他竞争相,如所谓电子条纹相、电子晶体相、电荷密度波、自旋密度波、反铁磁序等。高温超导体与常规超导体有一个显著的差别是前者在正常态,随着温度的变化,费米面会不断演变,而费米面的态密度会逐渐被压制,出现所谓的赝能隙。有模型认为这种费米面附近电子态密度的压制是由于电子的预配对而造成的,预先配好的库柏对在温度降低到一定的值后发生凝聚而出现超导。这种预配对的图像尽管很直观形象,但是一直缺乏实验证据。目前关于高温超导机理,普遍的观点认为是电子系统在磁背景的作用下出现配对然后发生超导,最具有代表性的理论模型就是 Anderson 的共振价键模型 (Resonating-Valence-Bond, 或简称 RVB 模型)。该模型认为在自旋为 $1/2$ 的系统中,在一定的温度下会出现临近自旋方向相反排列的自旋液态,这些临近的反方向排列的自旋对处于量子涨落中,因此它比纯粹的自旋液态多了一种约束,而描述这种相反排列自旋对的波函数与超导态的自旋单态的波函数类似。当系统中有电荷移动时,这种 RVB 基态就会导致移动电子两两配对,然后发生凝聚。至于移动的电荷怎样配对然后凝聚,是目前关注的焦点。目前已经有一些实验证据说明赝能隙区域具有自旋单态配对。支持磁配对机制实验证据包括超导能隙对称性与赝能隙相类似,即都具有 d-波型的对称性;在非弹性中子散射实验中得到的衍射强度在扣除声子背景之后,在 41 meV 能量能看见 (π, π) 共振吸收,而此现象显著发生在超导态。该吸收一般被认为是电子系统与磁系统的一种集体模的耦合;

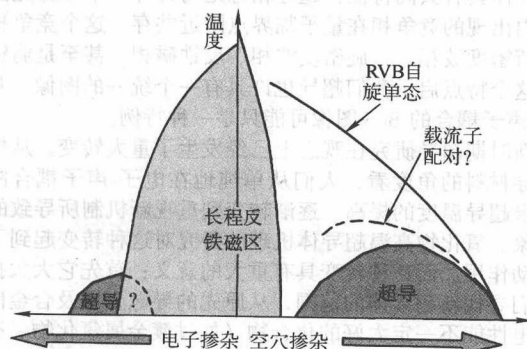


图 13.1-3 高温超导体电子态相图

未掺杂的母体为 Mott 绝缘体,随着往系统中掺入空穴或电子,系统逐渐变成导电,在低温下出现超导。在空穴掺杂一边,超导出现在 $0.05 < p < 0.28$ 区域的一个倒扣的抛物线下面。其超导转变温度可以用经验公式: $T_c/T_c^{\max} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2$ 加以描述,这里 $T_c^{\max}$ 是在最佳掺杂点 $p = 0.16$ 时的临界温度,如 $\text{LaScCuO} - 214$ 系统为 38 K 左右,而 $\text{YBaCuO} - 123$ 系统为 92 K 左右, $\text{Bi} - 2212$ 系统为 86 K 左右。空穴掺杂区域的超导配对对称性已经被很好确认为 d-波形式。当温度低于一定值 T^* 后,在正常态的电子能量谱上看见费米面处存在一个赝能隙,其具体位置随标定的物性不同而移动,但是其对称性与超导对称性相似。有理论认为此赝能隙的出现对应的是 RVB 自旋单态的出现。在另外一个较低的温度 T_1 观察到很强的能斯特信号,此处可能对应运动载流子的预配对。在左边的电子型掺杂一边,反铁磁区域维持的掺杂范围较宽,超导在 0.10 电子/Cu 离子左右才开始出现。在电子型掺杂一边,其超导对称性形式和正常态与是否存在赝能隙仍然没有定论

另外,在赝能隙区域所观察到的强烈的能斯特信号,也可以

被解释成为超导预配对的发生,因此一定程度上支持了 RVB 模型。与此形成对比的是,角分辨光电子能谱上所看见的电子能量色散关系曲线上的强烈拐折 (Kink) 说明电子系统与声子模的耦合也是非常强的,因此有人提出电子-声子耦合导致配对的假说。电子-声子耦合是否是高温超导的起源仍然是一个谜。由此可见理解氧化物超导体的机理并非易事。随着实验和理论工作不断地深入,人们终究判明其超导机制。这是一个历史性的难题,因此强烈呼唤知识的创新。正因为这个原因,世界上一些杰出的物理学家在此领域中不断追求。这种电子强关联效应在其他过渡金属化合物系统中也广泛存在,目前已经逐渐形成一个全新的前沿领域:非常规电子态领域。铜氧化物超导体的发现为此提供了极好的研究对象,构成了目前凝聚态物理领域里的一个核心的问题。

3 高温超导体磁通动力学和混合态物理研究

超导体在进入超导态后由于载流子之间相位相干,因此对外界磁场具有一个排斥作用。当外磁场超过一定值(下临界磁场 H_{d1})后,由于表面处的超导屏蔽电流很大,借助于热激活或量子过程,磁力线可以进入到超导体中而成核。由于超导体的波函数具有单值性的要求,因此超导体环绕的任何面积内的磁通量必须是量子化的。根据超导和正常态之间的界面能的正负性(比较磁场穿透深度内的磁能和相干长度深度内的凝聚能的大小),把超导体分为第 I 类超导体(正界面能)和第 II 类超导体(负界面能)。由于第 II 类超导体的界面能为负,因此超导体内部的磁通量会是一个磁通量子 $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Vs}$ 。这样一根由超导电流环绕的,磁通量为一个磁通量子的特殊结构的线,被称为磁通线或量子涡旋线。这种由超导区和磁通线所构成的态叫做混合态。大部分超导体都是 II 类超导体,具有混合态。在混合态,如果磁通线能够被有效地钉扎住,则可以承载很大的超导电流。Ginzburg 和 Landau 从描述二级相变的 Landau 理论出发,建立了超导体的 Ginzburg-Landau 理论,很好地描述了超导体中配对波函数和磁场的变化行为,给出了涡旋线结构及表征超导混合态的一些重要参量,如超导配对相干长度 ξ , 磁场对超导体的穿透深度 λ (为了与 London 表面穿透深度相区别,称为 G-L 穿透深度),超导体的 G-L 参量 $\kappa (\approx \lambda/\xi)$ 等。当外磁场继续增加到一定值 (H_{d2}) 后,超导体就变成了完全正常态,因此 $H_{d2}(T)$ 被称为超导体的上临界磁场。由于磁通线之间具有相互排斥的作用,距离越近,排斥力越大,因此在热涨落较弱和样品中缺陷较少时,磁通线会形成一定的周期排布,很像原子晶体中的周期格子。后来 Abrikosov 利用 G-L 理论仔细计算了 S-波超导体的磁通格子,发现在上临界磁场 $H_{d2}(T)$ 附近磁通格子应该是一种三角点阵。这些由磁通线所组成的状态称为磁通物质 (Vortex Matter)。如果材料是没有缺陷的,则这样一个有序的磁通格子态不能承载宏观超导电流(假设此时表面势垒不起作用),因为磁通线在电流作用下会运动。庆幸的是材料中一般都是有缺陷的。这些缺陷在超导体中就构成了磁通线的势阱。磁通线会被这些势阱钉扎住,从而超导体即便在混合态也可以承载大的超导电流。这是为什么 II 类超导体可以被制备成产生强大磁场的超导磁体。由于磁通物质态的性质直接关系到一些基本的超导物理和超导体的强电应用,因此研究磁通动力学和混合态相图就变得非常重要。

自从 1986 年底高温超导体被发现以来,磁通动力学作为超导物理研究的一个重要分支得到了迅速的发展。一些新的物理模型被提出来,很多新的现象被观察到,这些都大大丰富了超导物理的内容,同时也为高温超导体在强电方面的应用垫铺了一个很好的理论基础。纵观磁通动力学在这过十余年来的发展,可以用“热闹非凡”几个字来形容。理论和

实验交替领先, 热点不断。尽管目前这门学科仍然在向纵深发展, 但是它的大致轮廓已经形成。超导体中的磁通动力学、静力学在较早的教科书里仅仅作为配合解释 G-L 理论的一章, 但是经过过去十余年的研究, 它已经变成了一个庞大的学科分支, 是超导物理中不可或缺的重要部分。

我们先看看高温超导体与常规超导体相比较, 有哪些本征特点决定了他们在磁通动力学方面的异同。第一, 高温超导体相干长度 ξ 约为 $10 \text{ \AA}$ 左右, 比常规超导体要小约一到两个量级, 而单元钉扎中心对磁通线的钉扎能与 ξ^n ($n = 1 \sim 3$) 成正比, 因此, 高温超导体的单元钉扎能比常规超导体要低很多。第二, 很多高温超导体具有极强的各向异性, 这样一个体系可以用准二维的超导平面和面间的 Josephson 耦合来描述, 而磁通线也可以用超导平面上的涡旋饼 (vortex pancake) 加上其间的 Josephson 链 (Josephson vortex string) 的图像来描述。这样一个图像对极度各向异性的体系, 如 Bi、Tl 或 Hg 的 2212 和 2223 体系或 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 多层膜非常适合。但值得一提的是, 人们对于各向异性度不是很高的 Bi、Tl 或 Hg 的 1212 和 1223 体系, 以及 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体系仍然用具有各向异性的三维连续模型来描述。正由于这些各向异性、高温超导体的混合态相图表现出了非常复杂而有趣的精细结构, 这其中包括很多以前人们没有发现的相变线。第三, 高温超导体工作温度可以很高, 这就意味着可以有强的热涨落, 而强的热涨落会降低集体钉扎势 U_c , 同时大大增强热激活磁通蠕动过程。第四, 高温超导体具有较大的比值 ρ_n/ξ , 大的 ρ_n 对应小的阻尼常数 η (Bardeen-Stephen 常数), 小的 ξ 使得磁通跳跃 (或隧穿) 的体积大大减小, 这些都有利于量子隧穿过程从而导致很大的量子隧穿率和量子涨落的幅度, 这里 ρ_n 代表正常态的电阻。以上四个基本特点中的任何两个或三个结合在一起就会构成高温超导体一个新的特点。

由于以上特点, 高温超导体磁通动力学和混合态相图异常丰富 (图 13.1-4)。高温超导体中的缺陷形式是小尺度缺陷, 因此磁通钉扎是以集体钉扎模式进行的。这样的系统在小电流极限下, 其磁通运动的激活能会发散, 因此理论上预言可能存在所谓无序的磁通固态 (涡旋玻璃态), 耗散为零。涡旋玻璃态的融化过程可以用二级相变标度率加以描述。在二维性非常强时, 融化发生在零温, 已经被实验所证实。同时, 高质量的高温超导体单晶为研究超导体磁通动力学提供了非常好的研究平台。如在纯洁的超导体中观测到磁通格子的一级融化。利用中子辐照造成缺陷后, 样品中出现无序, 磁通系统也会从有序晶格变成无序的玻璃, 而其融化转变也会从一级变成二级。

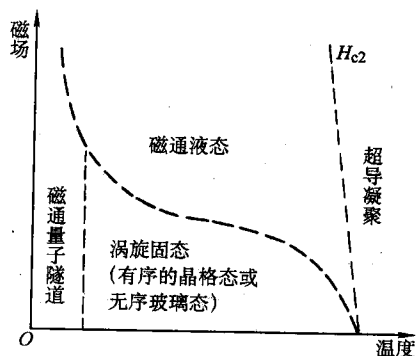


图 13.1-4 高温超导体的磁通态相图

在很大的磁场和温度范围内, 由于强的热涨落, 小的相干长度和层状特性, 混合态处于磁通液态。在低温下可能出现涡旋固态 (有序的晶格态和无序的磁通玻璃态)。低温段会出现明显的磁通量子隧道效应

4 新超导材料探索和新时期超导研究的特点

人们对新超导材料的探索从未停止过。2001 年 3 月, 日本科学家报道二元材料二硼化镁在 39 K 左右表现出超导特性。这个发现迅速激起了全世界范围内新一轮新的研究热潮。对二硼化镁超导体性质的研究进展非常迅速, 对二硼化镁超导体机理的认识也不断深化。研究已经发现二硼化镁超导体与传统超导体具有一些异同。相同的是二硼化镁超导体也是通过电子-声子耦合而出现超导的。不同之处在于它具有两个能隙, 这种差异吸引了大批科学家深入其中进行研究。我们利用双能隙通过掺杂改变散射, 从而提高上临界磁场。因此, 二硼化镁超导体在应用上的契机让人激动, 首先这个超导体在 20 K 左右的温度, 在 10 万倍于地球磁场的情况下可以承载很大的超导电流而且能耗极低, 因此极有可能被开发成医用核磁成像的磁体; 其次, 二硼化镁材料的价格很低, 而且远比陶瓷特性的氧化物高温超导体容易加工成形; 此外, 二硼化镁超导体容易制备出超导量子干涉器件用于微弱电磁信号的检测, 在大地探矿、医疗仪器、环境和军事方面具有广泛的应用前景。

与此同时, 人们也不断地探索具有新超导机制的材料。譬如, 美国普林斯顿大学小组发现新型超导体 MgCNi_3 。这种超导体具有与高温氧化物超导体类似的结构, 即由 C 和 Ni 所构成的八面体。尽管该系统已经被证实是由电子-声子导致的超导, 而且其配对称性为 S-波, 但是因为 Ni 离子具有一定的磁矩, 因此人们相信自旋关联也许起到一定作用。此外, 人们发现在一些弱铁磁性材料中可以发现超导, 这些材料包括 ZrZn_2 、 UGe_2 等一些所谓重费米子材料。另外, 人们在水化的 Co 氧化物中发现超导。一些有机材料中也已经发现高于 10 K 温度的超导体, 其机制也不能简单地用电子-声子耦合机制来理解。观察其相图, 不难看出众多的超导体具有共同特征: 超导相总是与另外一个在更宽温度范围内出现的竞争相在量子临界点附近共存。这个竞争相包括电荷密度波相、自旋密度波相、反铁磁相, 甚至是弱铁磁相。这个特点启示我们超导也许具有一个统一的图像, 基于电子-声子耦合的 BCS 图像可能只是一种特例。

新时期超导研究在观念上已经发生了重大转变。从探索新超导材料的角度看, 人们从单纯地在电子-声子耦合图像下追求超导温度的提高, 逐渐转变到重视新机制所导致的超导现象。氧化物高温超导体机理的研究对这种转变起到了重要推动作用。而这种转变具有重大的意义: 首先它大大拓展了人们寻找新超导体的范围, 从原先的导电金属及合金向其他导电性能不一定太好的化合物 (如过渡金属氧化物、有机材料、重电子材料、有机导体等) 延伸, 而且从理论上说, 没有理由寻找不到室温超导体。因此在具有强关联特性的材料中进行探索, 完全可能发现意想不到的高温超导体。另外, 对新型超导机制和非常规电子态的理解将拓展固体物理的知识范畴, 促进科学的发展。伴随着高温超导机理研究的深入, 展现在人们面前的是前所未有的丰富的固体物理新现象, 新概念和新知识。如果说 20 世纪末所发现的氧化物高温超导体和巨磁电阻材料是对凝聚态物理的重要贡献, 那么笔者认为这还仅仅是冰山一角。更多的宝藏有待我们去开发。应该说, 全球在新型超导体探索方面的追逐已经慢慢拉开了序幕。目前人们正按照不同的思路去寻找新型超导体, 如从轻元素化合物 (如硼、碳、氮等化合物) 的角度, 从电子强关联的角度 (过渡金属化合物), 从有机高分子的角度, 等等。可以预期, 科学家会在不久的将来找到新型超导体。

5 对超导应用的展望

超导技术被认为是当代凝聚态物理中最重要的研究领域