

二维胶体晶体刻蚀法及其应用*

李越 蔡伟平[†] 孙丰强 张立德

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

摘要 二维胶体晶体刻蚀法合成二维有序纳米颗粒阵列具有操作简单、成本低、易于实现规模化的优点. 它可方便地控制纳米颗粒阵列的形态(即颗粒的间距、尺寸、形状甚至成分等), 从而实现阵列性质的大范围调制. 而二维胶体晶体的合成是这种刻蚀技术的关键, 文章着重介绍其形成的基本过程、影响因素及其合成技术, 概述胶体晶体刻蚀技术的应用, 并对此进行展望.

关键词 二维胶体晶体 刻蚀法 纳米颗粒阵列

TWO-DIMENSIONAL COLLOID CRYSTAL LITHOGRAPHY AND ITS APPLICATIONS

LI Yue CAI Wei-Ping[†] SUN Feng-Qiang ZHANG Li-De

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Two-dimensional(2D)colloid crystal lithography possesses many merits in the synthesis of 2D ordered nanoparticle arrays, such as easy operation, low cost and high output. It can conveniently control the morphology of the arrays, including size, shape, spacing and even composition of the nanoparticles, and thus can realize tunability of the arrays properties over a large region. In this method, the synthesis of the 2D colloid crystal is crucial. We review the formation mechanism influence factors and synthesis of such crystals summarize the applications of this lithography technology and future prospects.

Key words two-dimensional colloid crystal, lithography, nanoparticle array

1 引言

纳米材料和纳米结构是纳米科技的基础. 在纳米结构中, 二维有序纳米颗粒阵列日益受到人们的关注. 所谓二维有序纳米颗粒阵列, 是指纳米颗粒在二维方向上按照一定的规律有序排列的结构. 人们可通过颗粒大小、间距乃至成分来大范围地控制其特性. 这种有序颗粒阵列有着广泛的应用前景. 在超高密度数据存储介质^[1]、光电池^[2]、化学和生物传感器^[3]等, 以及在微电子^[4]、磁学^[5]、催化^[6]和纳米光子学^[7]等方面有着重要的应用前景. 合成二维有序纳米颗粒阵列有颗粒的自组织排列、模板法和刻蚀等方法, 自组织难以实现颗粒间距及排列方式的控制^[8], 模板法(如有序孔氧化铝)难以实现大尺度

有序排列^[9]. 刻蚀法主要有光刻蚀法^[10]、电子束刻蚀法^[11]、X射线刻蚀法^[12]、STM刻蚀法^[13]、AFM刻蚀法^[14]等等. 光刻蚀法是到目前为止应用最为广泛的一种刻蚀方法, 但由于受到衍射的限制, 其分辨率为 $\lambda/2$ (λ 为光波长), 难以用于合成纳米结构. X射线刻蚀受到光电子范围及衍射影响, 其限制分辨率为20—50nm. 电子束刻蚀分辨率可达到1—2nm, STM、AFM刻蚀分辨率可达到原子尺度. 这些刻蚀方法原则上是可行的, 但由于设备昂贵、生产效率低、生产成本高, 难以实现规模化. 近来, 国际上兴起的二维胶体晶体刻蚀法可望克服上述缺点. 这种方

* 国家自然科学基金(批准号 50271069)资助项目

2002-07-31 收到初稿 2002-11-18 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: wpcail@mail.issp.ac.cn

法首先在衬底上自组装形成二维胶体晶体,即胶体球在二维方向按照一定规律有序排列形成的结构,并以此为掩膜,在其上沉积所需的材料,最后,去掉掩膜,得到沉积在衬底上的纳米颗粒(三角锥形)的二维有序阵列,图1示意了这一过程.由掩膜中胶体球的大小可控制纳米颗粒的间距,而这种胶体球(一般为聚苯乙烯球)在尺寸50 nm至5000nm范围内可直接从有关公司廉价买到,其尺寸分散性在5%以下.所以,人们可在很大范围控制纳米颗粒阵列中的颗粒间距.此外,通过沉积不同量的元素可控制纳米颗粒的体积(即尺寸),通过后续热处理或激光处理可控制颗粒形态.显然这种技术操作简单,成本低,几乎可在任何实验室中实现,并且易于形成规模.二维胶体晶体即掩膜的合成是这种刻蚀技术的关键,本文将着重介绍其形成的基本原理、物理过程、影响因素和具体的合成技术,概述胶体晶体刻蚀技术的用途,并对此进行展望.

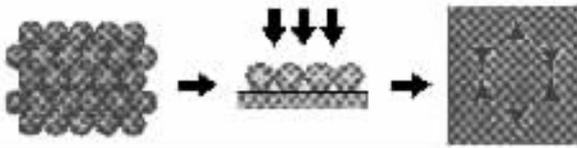


图1 二维胶体晶体刻蚀法过程示意图

(a)掩膜合成 (b)元素沉积 (c)掩膜去除后规则排列的颗粒阵列

2 二维胶体晶体

二维胶体晶体最早可以追溯到1981年Fischer和Zingsheim^[15]利用自然组装聚苯乙烯胶体球作为可见光接触成像(contact imaging)掩膜的应用,这也是最早有关二维胶体晶体的报道.1982年,Deckman等扩展了Fischer方法的应用范围,通过自组装方法合成了单层胶体晶体刻蚀掩膜,并称之为“自然刻蚀法”^[15,16](natural lithography).在以后的研究工作中,Deckman小组又继续探索了合成二维胶体晶体过程中参数的控制和自然刻蚀法的应用,但他们的研究一直都采用单层胶体晶体作为刻蚀掩膜^[16,18,19],并且胶体晶体的尺度较小,实用价值不大.直到1995年, Van Duyne等^[17]把自然刻蚀法进一步发展,获得了平方厘米量级的二维胶体晶体,还合成出二维双层胶体晶体,以此为掩膜刻蚀合成二维有序纳米颗粒阵列,并把利用这种单层、多层胶体晶体掩膜的刻蚀称之为纳米球刻蚀法(nanosphere lithography).

从此,引起人们的广泛兴趣,许多研究小组,如:Leiderer^[20,21]小组、Nagayama小组^[23,25,26,30,31]等也对二维胶体晶体形成的机理做了大量的研究工作.至今,二维胶体晶体形成的物理过程已非常清楚.原则上,只要控制相应的参数就能很容易获得大尺度(平方厘米)的二维胶体晶体.

2.1 形成过程及影响因素

2.1.1 形成过程

二维胶体晶体的形成是一个自组织过程^[26,28].如在亲水性衬底上的一滴胶体球悬浮液,随着溶剂的不断蒸发,胶体球之间溶剂将逐渐形成凹月面,从而在溶剂表面张力作用下使胶体球相互靠拢,当溶剂完全蒸发后,胶体球成致密有序排列,图2示意了单层胶体晶体的形成过程.由于液滴在边沿处的溶剂少,所以,在边沿先形核,尔后,随着溶剂的挥发,将向内顺序生长,在生长过程中,涉及在溶剂表面张力作用下的胶体球对流运输过程.

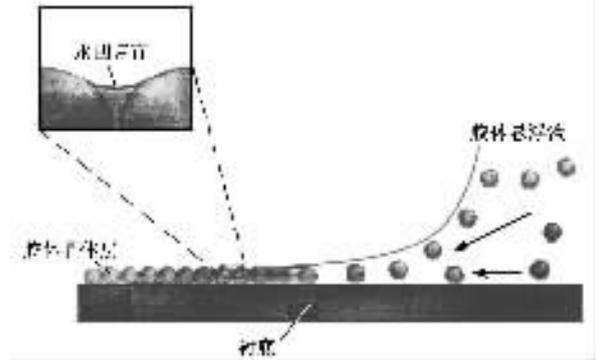


图2 二维有序胶体晶体形成示意图

2.1.2 影响因素

(1) 溶剂的蒸发速率

在胶体晶体形成过程中,溶剂的蒸发速率对胶体晶体的生长有很大影响.因为在晶体生长过程中,位于胶体晶体生长边沿的胶体球需要自由移动,以便新形成的微晶重新取向而使自身加入到已经形成的较大晶体中.低的蒸发速率,使边沿的胶体球有足够时间移动,有利于形成大的晶体^[29];如果蒸发速率高,就会阻止新形成微晶的重新取向,阻止胶体晶体的继续长大,甚至会引起胶体球膜的不稳定性,使膜破裂,形成条带状^[21].

(2) 衬底的物理化学性质

要获得大尺度的二维胶体晶体,选择一个理想的衬底尤为重要.衬底表面要洁净、平坦(起伏应比颗粒直径小得多)、化学成分均一、有好的亲水性^[23,25,30,31].

如果衬底表面不洁净,如存在有机物质,会导致衬底表面水膜的不稳定和破裂,表面起伏太大,会影响到胶体球在衬底表面的输运和胶体晶体的生长。衬底表面化学成分不均一,就会导致润湿性的不均一、衬底表面和胶体球之间作用的不均一,不利于胶体晶体的生长,衬底表面良好的亲水性,可以保证衬底表面水膜的稳定性,有利于胶体晶体的自组织生长。

胶体悬浮液中添加表面活性剂可以改善衬底表面的润湿性,使衬底表面具有较强的亲水性。对于疏水性衬底,可先在亲水性的玻璃衬底上生成单层胶体晶体,然后使其从玻璃衬底上逐渐整体剥离,并使其保持在水面上,最后水平地从上向下接触转移到疏水性的衬底上,这种方法称为漂移法(floating off method)。采用这种方法,几乎可以应用到任何表面衬底,包括亲水性的、疏水性的,甚至是弯曲表面^[20]。

(3) 胶体球和衬底之间的相互作用

在胶体晶体的形成过程中,需要胶体球在衬底表面能自由滑动,以便使相邻球之间在溶剂凹月面的表面张力下沿晶体生长的方向继续生长。一般处理方法是使衬底和胶体球表面带同种电荷,在静电排斥作用下,胶体球可以在液膜中保持好的流动性,易于胶体晶体的长大。如果衬底和胶体球之间带异种电荷,由于异性电荷相吸,使得在表面张力下的形核和靠对流输送胶体球过程难以进行,阻止了晶体的生长,形成随机排列的胶体球薄膜,而不是二维有序胶体晶体^[16,18,21]。要使衬底和胶体球带同种电荷,一般可对二者进行物理化学预处理^[16,21]。例如,聚苯乙烯胶体球经处理所得到的硫酸盐化的胶体球带负电荷,胶体球用脒基团处理后可带正电荷,玻璃衬底用乙醇/NaOH 溶液处理后,在水溶液中带负电荷,给衬底沉积 10nm 的 Al₂O₃,衬底表面在水溶液中带正电。

(4) 胶体球尺寸均匀性的影响

胶体球径越均匀,越有利于获得大尺度的二维胶体晶体。否则,易于产生多种缺陷,如:位错、空位等,甚至严重干扰胶体晶体的生长,在许多情况下会导致多层膜的产生。所以胶体悬浮液在使用前要过滤,除掉胶体球的凝聚体,例如可采用醋酸纤维膜过滤器对胶体球过滤,去除胶体球凝聚体,对于粒径在 1μm 以上的胶体球,使用前还要很好地分散,防止其沉降。若胶体球尺寸偏差小于 5%,可望获得由 10⁵—10⁶ 个胶体球构成的无缺陷二维单晶^[26]。

2.2 合成方法

二维胶体晶体的具体合成方法很多,归纳起来主要有以下几种。

2.2.1 滴涂法

该方法首先由 Micheletto^[22,23]等人提出来的。将一小滴胶体球悬浮液滴在衬底上,然后将它固定在一个可以控温的器件上,并置入密闭的箱子中,箱子相对于水平位置略微倾斜一个角度(同时衬底也倾斜同样的角度),如 3—15°(使小液滴保持在倾斜的衬底表面而不致滑落);控温器件使衬底温度高于外界温度大约 1°C,如图 3 所示。衬底略微倾斜的目的是使胶体球悬浮液滴产生一个形变,以致小液滴较高的一端由于最先蒸发完溶剂而形核,随着溶剂的不断蒸发,晶体的长大将自上向下进行。控温和密闭的作用是使胶体球溶剂有一个较低的蒸发速率,确保自上向下顺序干燥。图 4 为我们用该方法合成的二维胶体晶体。

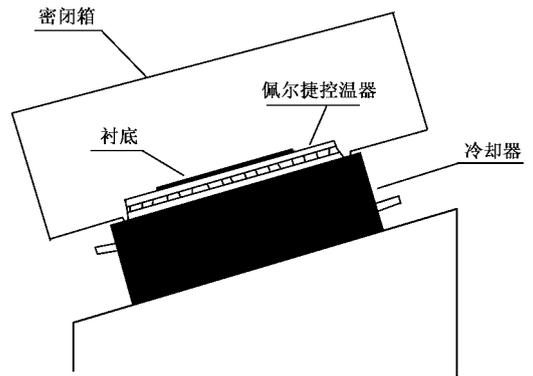


图 3 滴涂法合成二维胶体晶体装置示意图

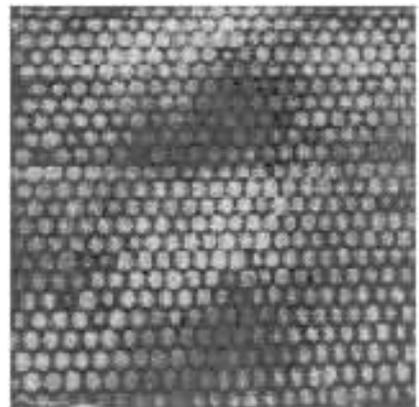


图 4 滴涂法合成的单层胶体晶体的 AFM 像(胶体球直径 200 nm)

2.2.2 旋涂法

旋涂法^[16,18,19,24]是将一滴胶体悬浮液滴在水平放置的衬底上(如图 5),然后以一定的角速度旋

转,液滴在离心力和流体剪切力的作用下铺展开,随着溶剂的蒸发,胶体球就会在衬底自组织生成单层或多层晶体.一般胶体球尺寸的最低限为 50nm,低于此限时,由于尺寸的分散性和较高的电荷密度使其难以有效地自组织形成二维胶体晶体^[19].悬浮液的浓度与旋转速度应适中,浓度太高或旋转速度太低会形成双层甚至多层结构,反之会使二维胶体晶体中形成空位.通常胶体球尺寸大时可用较小的角速度,反之,可用较大的角速度.胶体球尺寸较大时,悬浮液的浓度可适当大些,反之亦然^[24].

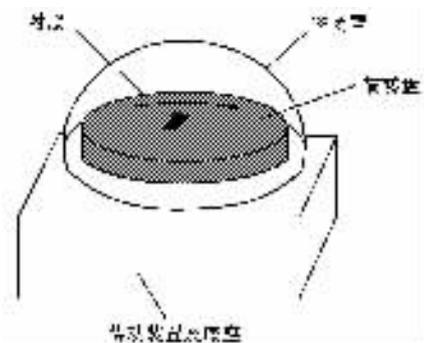


图5 旋转涂布法合成二维胶体晶体装置示意图

2.2.3 垂直提拉法

垂直提拉法^[26]是将洁净、亲水性的衬底浸在胶体悬浮液中,然后以一定的速率垂直提拉衬底,如图6所示.衬底上端(露出液面部分)由于溶剂蒸发而自发形成胶体晶体,随着衬底的不断上拉,胶体晶体将不断向下长大.

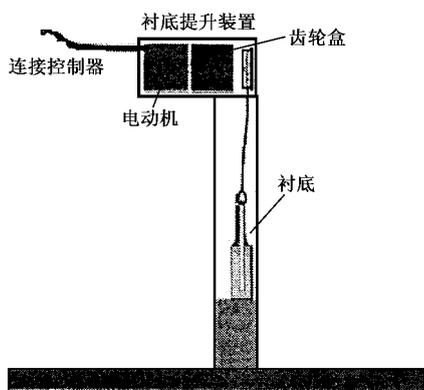


图6 垂直提拉法合成二维胶体晶体装置示意图

显然,衬底的提拉速率应等于胶体晶体沿衬底的生长速率,而生长速率与胶体球悬浮液的浓度、溶剂的蒸发速率、胶体球直径等有关^[26].浓度、蒸发速率越小,胶体球直径越大,胶体晶体的生长速率也越小,衬底的提拉速率也相应越慢.

要获得大尺度二维胶体晶体,除了合理控制上述参数外,还应要求^[26](1)衬底对胶体悬浮液应具有好的润湿性,要能形成平行于衬底表面,厚度大约相当于胶体球直径的润湿膜;(2)悬浮液必须具有稳定的性质.

二维胶体晶体的合成方法还有LB方法^[27],肥皂膜自组合法^[34]等.

3 胶体晶体刻蚀法的应用

利用二维胶体晶体刻蚀法可获得不同结构的二维纳米颗粒阵列.

利用二维单层胶体晶体作为刻蚀掩膜可以合成六方结构的二维纳米颗粒阵列^[24].阵列中的纳米颗粒呈三角锥或削顶的三角锥形状,如图7(a)所示.利用双层胶体晶体作为刻蚀掩膜可以合成面心六方结构的纳米颗粒阵列^[24].阵列中的纳米颗粒呈六方柱形状.双层胶体晶体刻蚀合成的阵列中纳米颗粒的体积比单层胶体晶体刻蚀法所获得的颗粒小,颗粒密度是后者的1/2,如图7(b)所示.

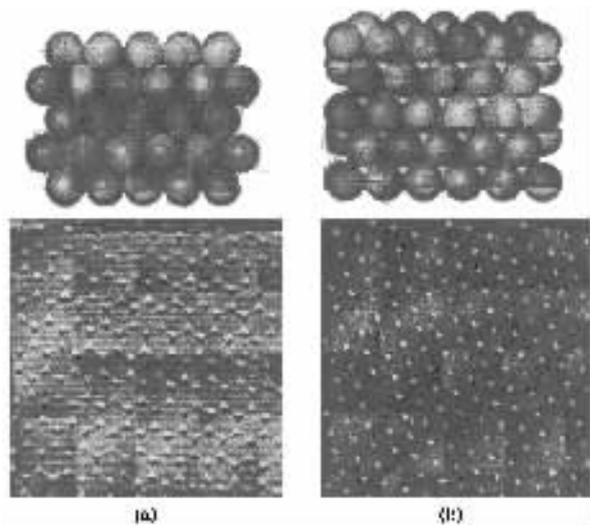


图7 二维胶体晶体刻蚀法合成的纳米颗粒阵列^[24]

- (a)单层胶体晶体刻蚀合成的六方结构纳米颗粒阵列;
- (b)双层胶体晶体刻蚀合成的面心六方结构纳米颗粒阵列

此外,还可获得一系列具有特殊结构的阵列,包括纳米环(nanorings)、纳米点(nanodots)、纳米重叠结构(nanooverlaps)、纳米隙结构(nanogaps)以及纳米链结构(nanochains)等阵列.

Winzer和Kleiber等人首先报道了纳米球刻蚀法可以形成纳米环^[32],并认为纳米环的形成源于胶态球下面沉积物质的扩散,而Duyne小组^[33]在胶

体晶体刻蚀过程中发现由沉积的金属或金属氧化物形成了纳米环,如图8所示.纳米环可以用作光学陷阱、纳米机器的组件等.

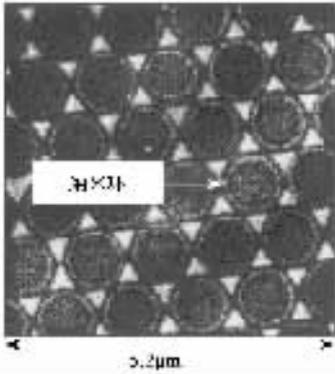


图8 胶体晶体刻蚀法合成的纳米环结构^[33]

纳米重叠结构、纳米隙结构和纳米链结构阵列是在胶体晶体刻蚀过程中通过改变衬底和蒸发束之间的角度及分阶段沉积金属来合成的^[33].当衬底法线与蒸发束之间的角度 θ 较小时,可以形成纳米重叠结构的阵列,当 θ 较大时,可以形成纳米隙结构,如图9(a)所示.纳米链结构是改变三次衬底和蒸发束之间的角度 θ 三次沉积金属而合成的特殊纳米结构阵,如图9(b)所示.这三种特殊结构的合成可以人工操作,能够促进纳米器件制作,如:纳米重叠增加了粒子的纵横比,其光学特性特别敏感,可以用作化学传感器、生物传感器、信息存储等;纳米隙可以用来测量单个分子或纳米粒子的电子导电性;纳米链由于其高的纵横比也可以用作化学、生物传感器,还可以用作波导管,制作纳米线(nanowire)等.

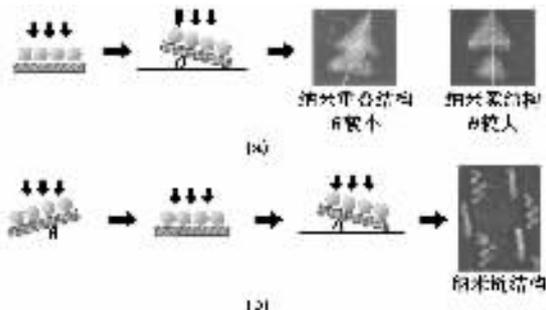


图9 胶体晶体刻蚀法合成纳米重叠结构、纳米隙结构和纳米链结构阵列示意图^[33]

- (a)胶体晶体刻蚀法合成纳米重叠结构和纳米隙结构;
(b)胶体晶体刻蚀法合成纳米链结构

4 展望

美国加利福尼亚大学洛伦兹伯克利国家实验室的科学家在 Nature 上发表论文,指出纳米尺度的图案材料是现代材料化学和物理学的重要前沿课题.二维有序纳米阵列结构作为一个新的研究热点,不仅是材料科学研究的前沿主导方向之一,而且在光学、光电子学、磁学、信息科学、催化等方面有着广泛的应用前景,如半导体颗粒阵列可以用于激光器的研究,磁性纳米颗粒阵列可以用作超高密度磁存储介质,具有荧光特性的颗粒阵列可以用于制作平板显示器,双金属纳米颗粒阵列通过激光诱导合金化可以用作光存储介质等等.可见二维胶体晶体刻蚀法合成二维有序纳米阵列是促进材料的小型化、智能化,元件的高度集成、高密度存储、超快传输的一种有效途径,而且这一技术成本低、设备简单,易于规模化生产.目前,世界各国的科学家在这一研究领域做了大量的工作,并取得可喜的进展.目前存在的问题主要是如何合成无缺陷、无位错的大尺度(平方厘米级)二维胶体晶体,并对胶体晶体刻蚀合成的纳米颗粒阵列的物性进行详细研究,为这种材料体系的实际应用奠定基础.

参 考 文 献

- [1] Chou S Y, Krauss P R, Zhang W. J. Vac. Sci. Technol. B, 1997, 15: 28977
- [2] Yablonovich E, Cody G. IEEE Trans. Electron Devices, 1982, ED-29: 300
- [3] Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C *et al.* Science, 1997, 277: 1078
- [4] Hayashi S, Kumamoto Y, Suzuki T *et al.* J. Colloid Interface Sci., 1991, 144: 538
- [5] New R M H, Pease R F W, White R L. J. Vac. Sci. Technol. B, 1995, 13: 1089
- [6] Haglund R F Jr, Yang L, Magruder R H III *et al.* Opt. Lett., 1993, 18: 373
- [7] Shen Y Z, Christopher S F, Jiang Y *et al.* J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 7577
- [8] Beomseok K, Steven L, Alexander Wei. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 7955
- [9] Bonadeo N H, Gammon J E D *et al.* Science, 1998, 282: 1473
- [10] Wallraff G M, Hinsberg W D. Chem. Rev., 1999, 99: 1801
- [11] Craighead H G, Mankiewich P M. J. Appl. Phys., 1982, 53: 7186
- [12] Smith H I, Schattensburg M L. IBM J. Res. Dev., 1993, 37: 319
- [13] Strosio J A, Eigler D M. Science, 1991, 254: 1319
- [14] Piner R D, Zhu J, Xu F *et al.* Science, 1999, 283: 661
- [15] Fischer U C, Zingsheim H P. J. Vac. Sci. Technol., 1981, 19: 881

- [16] Deckman H W , Dunsmuir J H. Appl. Phys. Lett. , 1982 , 41 377
- [17] Hultheen J C , Van Duyne R P. J. Vac. Sci. Technol. A , 1995 ,13 :1553
- [18] Deckman H W , Dunsmuir J H. J. Vac. Sci. Technol. B , 1983 ,1 :1109
- [19] Deckman H W , Dunsmuir J H , Garoff S *et al.* J. Vac. Sci. Technol. B , 1988 ,6 333
- [20] Frank Burmeister , Claudia Chäfle , Thomas Matthès *et al.* Langmuir , 1997 ,13 2983
- [21] Burmeister F ,Badowsky W ,Braun T *et al.* Applied Surface Science , 1999 ,144—145 #61
- [22] Micheletto R , Fukuda H , Ohtsu M. Langmuir , 1995 ,11 : 3333
- [23] Denkov N D , Velev O D , Kralchevsky P A *et al.* Langmuir , 1992 ,8 3183
- [24] John C H , David A T , Matthew T S *et al.* J. Phys. Chem. B , 1999 ,103 3854
- [25] Dimitrov A S , Dushkin C D , Yoshimura H *et al.* Langmuir , 1994 ,10 #32
- [26] Dimitrov A S , Nagayama K. Langmuir , 1996 ,12 :1303
- [27] Blodgett K B , Langmuir I. Phys. Rev. , 1937 ,51 964
- [28] Denkov N D , Velev O D , Kralchevsky P A *et al.* Nature , 1993 ,361 26
- [29] Rakers S , Chi L F , Fuchs H. Langmuir , 1997 ,13 7121
- [30] Vu P D , Olson J R , Pohl R O. Ann. Phys. , 1995 ,# 9
- [31] Kralchevsky P A , Nagayama K. Langmuir , 1994 ,10 23
- [32] Winzer M , Kleiber M , Wiesendanger R. Appl. Phys. A , 1996 ,#3 617
- [33] Haynes C L , Van Duyne R P. J. Phys. Chem. B , 2001 , 105 5599
- [34] Wei Q-H , Cupid D M , Wu X L. Phys. Rev. Lett. 2000 , 77 :1641

· 物理新闻与动态 ·

MgB₂ 超导体中的双能隙

MgB₂ 的超导机制不同于传统的金属超导体. 最近,来自美国加州大学(Berkeley)的 Choi 等采用从头计算的理论方法,研究了 MgB₂ 的超导能隙,即电荷载流子配对的形成能. 研究结果表明, MgB₂ 是一个双能隙超导体. 在此基础上,一些可测量物理参数的理论结果被给出,从而解释了 MgB₂ 反常的超导特性,这包括:高的超导转变温度 T_c , 比热对温度的依赖关系,以及角分辨光发射谱和隧穿实验所给出的多能隙证据(小能隙 $\Delta \approx 1.5\text{--}3.5\text{meV}$, 大能隙 $\Delta \approx 5.5\text{--}8\text{meV}$).

MgB₂ 晶体由 B 原子层和 Mg 原子层交替堆叠而成,具有六方对称性. B 层的结构类似于石墨片,呈蜂窝状;从 Mg 原子出发,沿晶体 c 轴方向的投影,正好落在 6 个 B 原子围成的六方中心. 能带计算表明,在费米能级附近, MgB₂ 的电子态主要有两方面的贡献,即与 B 原子 P_{xy} 轨道相应的 σ 键态和与 B 原子 P_z 轨道相应的 π 键态. B 原子在平面内的振动引起了 B-B 键的伸缩,特定振动模式与 σ 态强烈的耦合产生了对电子的吸引(当键缩短时)或排斥(当键伸长时). 另一方面, π 态与上述振动模式的耦合却弱得多. Choi 等的计算表明, B 平面内振动与 σ 态的强耦合导致了 σ 电子库珀对的形成,与之相应的平均能隙高达 6.8meV ;然而, π 态只能形成弱得多的库珀对,其平均能隙仅 1.8meV .

Choi 等的计算是基于 Eliashberg 强耦合超导理论. 通过迭代,求解非线性方程组,研究者分别求得了两个能隙对温度的依赖关系. 在 MgB₂ 中,费米面分为 4 片,其中 2 片与 σ 态相对应,另 2 片与 π 态相对应. 按照费米面的形貌,可以导出能隙对晶体动量 k 度的依赖性. Choi 等指出,能隙具有广义的 s 波对称性,即在费米面的任何位置能隙均非零(但幅值可变),并且具有相同的符号. 在实空间,大能隙出现在 B 原子平面,而小能隙出现在 B 平面的两侧. 因此,小能隙在 c 轴隧穿的实验中容易被观察到. 大能隙和小能隙在同样的转变温度($T_c = 39.4\text{K}$)趋于零,但大能隙在 T_c 附近下跌更快.

库珀对被拆散后产生的准粒子,其能量 ω 应等于或大于超导能隙. 在 $1.8\text{meV} < \omega < 6.8\text{meV}$ 的能量范围内,原则上只能看到 π 态准粒子. 在 $\omega > 6.8\text{meV}$ 范围, π 态和 σ 态两种准粒子都能被激发. 在 $T = 0\text{K}$ 时,作准粒子态密度对能量 ω 的关系曲线 $N = N(\omega)$,我们可以见到两个尖峰, $\omega \approx 1.8\text{meV}$ 峰对应 π 准粒子的大量激发, $\omega \approx 6.8\text{meV}$ 峰对应 σ 准粒子的大量激发. 此外,在双能隙理论结果的基础上, Choi 等又计算了 MgB₂ 超导态的自由能,从而成功地解释了 MgB₂ 比热在 $T \approx 10\text{K}$ 附近表现出来的圆丘.

(戴闻编译自 Nature 2002 418 :758)