

ZnO 一维纳米线及其异质结构的外延生长*

刘益春^{1,2,†} 陈艳伟^{1,2} 申德振²

(1 东北师范大学先进光电子功能材料研究中心 长春 130024)

(2 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室 长春 130021)

摘要 一维纳米结构因其优异的光、电特性,在纳米电子学、光电子学器件等方面有重要的应用价值而倍受关注.在一维半导体纳米材料中,ZnO 因激子束缚能大(60 meV),可在室温获得高效的紫外发光而成为近年来继 GaN 材料后的又一研究热点.外延生长一维纳米结构 ZnO 及其量子阱材料除因量子尺寸效应更适宜做室温紫外发光、激光材料与器件外,还因界面和量子限制效应而具有许多新奇的光、电、和力学特性,可应用于纳米光电子学器件、传感器及存储器件、纳米尺度共振隧道结型器件和场效应晶体管的研制和开发.文章着重介绍了目前 ZnO 一维纳米结构制备,一维 ZnO 纳米异质结构和一维 ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO 多量子阱结构的外延生长和研究进展.

关键词 ZnO 一维纳米结构,异质结,多量子阱

Growth of epitaxial one-dimensional nanowires and heterostructures of ZnO

LIU Yi-Chun^{1,2,†} CHEN Yan-Wei^{1,2} SHEN De-Zhen²

(1 Centre for Advanced Optoelectronic Functional Material Research, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

(2 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract One-dimensional nanostructures have attracted considerable attention due to their exceptional properties and potentially unique applications in nanoscale electronics and optoelectronics. Among the variety of one-dimensional semiconductor nanometer materials, ZnO, with a large exciton binding energy of 60meV, attracts special attention because of its room temperature high-efficiency ultraviolet luminescence and many other novel electrical, optical, and mechanical properties. These attributes are produced by the surface and quantum confinement effects. We review the newest advances in the fabrication of one-dimensional nanostructured ZnO materials, ZnO nanosized heterojunctions, and ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO multiple quantum well nanorods.

Keywords ZnO nanowires, heterostructures, multiple quantum well, quantum confinement

1 引言

纳米结构是指三维体材料至少在一个维度上具有 1—100nm 的尺寸结构,因其具有优于体材料的奇特性质和潜在而重要的实际应用,引起人们广泛的研究兴趣.近年来,一维纳米结构如纳米线、棒、带和管在载流子的注入与传输方面具有明显的优势,

更适于纳米尺度器件的制备而受到越来越多的关注^[1].合成、表征和研究一维纳米材料有利于研究低维系统的维度与量子限制效应对系统的电学、热学和机械性质的影响,有助于研究纳米尺度电子学、光电子学单元器件的功能性质,有益于开发出高性能

* 国家自然科学基金(批准号 60376009 60336020)资助项目

2004-08-25 收到初稿 2005-05-27 修回

† 通讯联系人. Email:ycliu@nenu.edu.cn

能的新一代纳米器件. 与零维量子点和二维量子阱相比, 合成尺寸均匀的一维纳米结构对维度控制、形貌、相纯度和化学组分均有较高的要求, 虽然已发展了多种制备技术, 但获得生长速率快、产率大、成本低廉、可实用化的各种一维纳米材料生长技术, 还需要大量创造性的工作.

在各种一维纳米结构中, 具有六角纤锌矿结构(室温下晶格常数 $a = 0.32496\text{nm}$, $c = 0.52065\text{nm}$)的直接宽带隙 ZnO 材料($E_g = 3.37\text{eV}$)引起人们格外关注. 由于 ZnO 具有较高的激子束缚能(60meV), 远大于室温热离化能(26meV), 在室温下可以获得高效的激子发光, 是实现室温紫外发光与激光的重要材料. 由于 ZnO 低维结构可增强激子的紫外发射, 因而成为目前 ZnO 研究的热点之一. 此外在光波导、透明导电薄膜、声光器件和表面声波传感器等方面也具有重要的应用. 美国加利福尼亚大学的杨培东研究组于 2001 年用气相运输方法(通过催化外延生长方法)制备出 ZnO 一维纳米线阵列, 并在室温下获得光泵紫外激光^[2]. 其制备的 ZnO 一维纳米线因量子尺寸效应及具有较大的带边态密度, 载流子辐射复合增强, 具有较低的光泵阈值. 同年 Johnson 等报道了单根 ZnO 纳米线近带边发射峰为 380nm 的室温光泵紫外激光^[3]. 此外, 近年来已发展了多种 ZnO 一维纳米线、纳米棒的制备技术. 例如, 气液固(vapor-liquid-solid)(VLS)机制催化生长^[4], 化学气相沉积^[5], 气相运输^[2,6], 金属有机气相外延(MOVPE)^[7], 溶胶-凝胶^[8,9]等方法, 制备出的产物平均直径通常为 $20\text{--}200\text{nm}$, 长度从几微米到 $10\text{ }\mu\text{m}$, 长度和直径之比约为 $50\text{--}500$.

2 ZnO 纳米线及纳米壁的外延生长

虽然制备尺寸均一的 ZnO 纳米线有一定的困难, 但研究还是取得了积极的进展. 2003 年美国加利福尼亚 NASA Ames 研究中心的 Hou Tee Ng 小组和美国加利福尼亚大学的杨培东小组采取自下而上(bottom-up)的生长方法, 用碳热还原过程和金催化外延生长^[2,6], 在控制催化剂位置间距或催化剂薄膜厚度的条件下, 在导电、高度取向的热解石墨(HOPG)和绝缘的(100)和(110)取向的蓝宝石单晶衬底上重复制备出层次分明、排列有序、垂直取向良好的二维和一维 ZnO 纳米结构^[10]. 在利用 Au 催化外延生长 ZnO 纳米线技术中, Au 膜厚度对 ZnO 纳米结构有重要的影响. 当 Au 膜厚度超过 1.5nm

限度时, 得到准三维纳米结构[图 1(a)和插图], 这种结构由纳米壁及纳米壁一维网络顶端垂直生长的一维纳米线阵列组成. 扫描电子显微镜(SEM)照片进一步说明 ZnO 纳米壁为随机蜂巢状结构, 与阳极氧化铝薄膜的典型结构相似. 纳米线从纳米壁的节点处开始外延生长, 其平均直径和纳米壁的厚度在同一量级($\sim 80\text{nm}$), 从 SEM 图中可以清晰看到纳米线(0001)六角晶面^[2]. ZnO 纳米壁在衬底上自组装外延生长, 其 c 轴晶面平行于衬底, 侧壁垂直于衬底. 通过控制生长条件与时间, 可以在一维纳米线开始生长之前得到二维纳米壁[图 1(b)]. 如果催化剂厚度保持在 1.5nm 以内, 可以得到离散的单个独立的一维纳米线[图 1(c)].

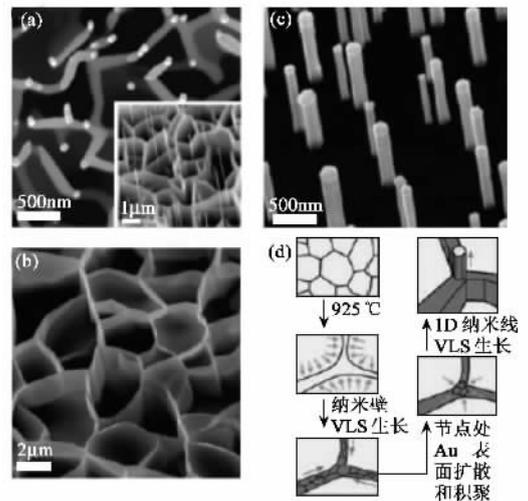


图1 ZnO 纳米壁和纳米线 (a) 以 $\sim 4\text{--}5\text{nm}$ 厚 Au 薄膜为催化剂, 在蓝宝石衬底上生长的准三维 ZnO 纳米结构 SEM 照片. 插图为 SEM 透视图 (b) 蓝宝石衬底上生长的二维 ZnO 纳米壁, 高 $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ (c) 以 $\sim 1.5\text{nm}$ 厚 Au 超薄膜为催化剂, 在 HOPG 衬底上生长的一维 ZnO 纳米线阵列 (d) ZnO 纳米壁和纳米线生长机制示意图

ZnO 纳米结构之所以能垂直衬底生长, 是因为 ZnO c 晶面与 HOPG 的六角形底面以及蓝宝石的(11 $\bar{2}$ 0)晶面晶格匹配, 有利于外延生长. 当衬底温度升高时, 衬底和金膜间有限的浸润性促进 Au 网络模板的形成, 不同于完全不相容性而形成的完全孤立的晶粒或因完全浸润性而形成的连续膜.

原子力显微镜(AFM)的检测结果表明, 在有凹缝的类似二维纳米壁图形的 Au 网络内, Au 纳米晶的聚集形成较大的具有狭窄晶界的晶粒, 如图 1(d) 所示. 因为这些晶粒边界是 Zn 原子浸润和析出热力学上最活跃的位点, 所以随着对衬底浸润性的提高,

ZnO 沿晶粒边界开始外延生长. 通过 VLS 机制, ZnO 纳米壁不断长大, 合成的 Au 原子在节点扩散和积聚, 节点处表面能增加, 在临界饱和点, 一维纳米线在节点优先生长. 在生长过程中, 因 Au 纳米粒子分离很好, 通过表面扩散不足以使其形成连续网络, 所以获得了离散性很好的一维纳米线阵列.

纳米线在许多电子和光电子学方面的应用为人所熟知, 但这种纳米壁和高比表面积的一维纳米结构可能在能量存储与转换, 数据存储与记忆器件方面有重要的应用.

3 一维 ZnO 异质结材料的外延

3.1 ZnO/GaN 异质结的外延生长

实现电泵浦条件下 ZnO 材料发光和激光的关键是制备高质量的 p-ZnO. 然而制备 p-ZnO 的困难阻碍了 ZnO p-n 结器件的发展. 能带结构的理论计算表明, N 是在 ZnO 中产生浅受主能级的最理想元素, 通过受主和活性施主共掺杂可能使 N 在 ZnO 中易于激活^[11]. 但宽禁带 ZnO 中存在大量的深能级缺陷, 自补偿效应严重, 难于获得高掺杂浓度的 p-ZnO, 研究进展缓慢. 但可以选择 n-ZnO 与 p-GaN 接触形成异质 p-n 结^[12, 13]. 因为 GaN 与 ZnO 的带隙相近($\sim 3.37\text{eV}$), 同为纤锌矿结构, 晶格失配小(1.9%), 可以通过外延方法制备出异质 p-n 结器件. 韩国 POSTECH 大学的 Yi Gyu-Chul 和 Park Won Il 用无催化金属有机气相外延(MOVPE)技术在 p-GaN(0001)衬底上制备出界面清晰、垂直取向良好的 n-ZnO 纳米棒阵列, 并研究了这种异质结构的电致发光性质^[7].

n-ZnO/p-GaN 纳米棒异质结阵列示意图如图 2 (a)所示. 在 p-GaN 和 n-ZnO 上分别镀 Pt/Au 和 Ti/Au 做为电极, 通过快速热退火得到良好的欧姆接触. 场发射扫描电镜(FESEM)图 2(b)表明 ZnO 纳米棒阵列垂直于 GaN 表面生长, 取向良好. 纳米棒平均长度和直径分别为 $1\mu\text{m}$ 和 40nm , 密度为 $10^8/\text{mm}^2$.

图 3 为不同反偏压下电致发光(EL)光谱. 反偏压为 3V 时有宽的黄色发射带位于 2.2eV 处. 随着电压的增加, EL 发射迅速增强, 随之出现蓝色发光峰(2.8eV)和紫外发光峰(3.35eV).

在反偏压为 3V 时, 电流和发光强度随偏压增大而迅速增加(图 4). 而且 $I-V$ 曲线的开关电压与 EL 曲线几乎相同, 表明 EL 发射过程与通过结区载流子输运复合. 图 4 中插图为 n-ZnO/p-GaN 异质结

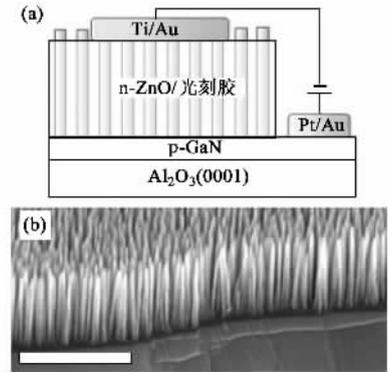


图 2 (a) n-ZnO/p-GaN 纳米棒异质结器件示意图; (b) p-GaN 上生长的 ZnO 纳米棒阵列 FESEM 图

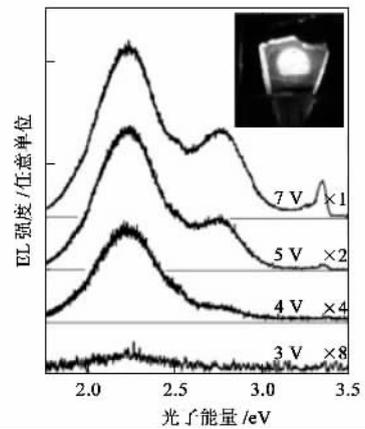


图 3 n-ZnO/p-GaN 异质结器件室温 EL 光谱, 插图为偏压为 5V 时的发光照片, 肉眼可观察到清晰的发光

的能带图. 其价带偏移 ΔE_v 平均值为 1.6eV , 该偏移值与界面构形相关^[14]. 在 n-ZnO/p-GaN 异质结中, 大的能带偏移降低了 n-ZnO 导带, 或者说升高了 p-GaN 价带, 界面隧道势垒很薄. 在较小反偏压下, n-ZnO 导带底低于 p-GaN 价带顶, 所以可以发生载流子的隧穿. 随反向偏压的增加, 隧穿几率增大. 实验表明, 即使在较低反向偏压(3V)下, 异质 p-n 结电致发光器件就表现出很高的电流密度和强的电致发光. 这为制备纳米阵列光电子器件提供了可能.

3.2 ZnO/ZnMgO 异质结的外延生长

半导体双异质结构可实现对光和载流子的双重限制, 是光电子器件的重要结构. 带隙可调 and 界面晶格常数匹配是获得高质量异质结的必要条件. 构造具有高效紫外发射的 ZnO 基异质结、超晶格结构, 需要找到比 ZnO 能隙宽, 且与 ZnO 有相同晶体结构和相近晶格常数的宽带隙材料, 而 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x <$

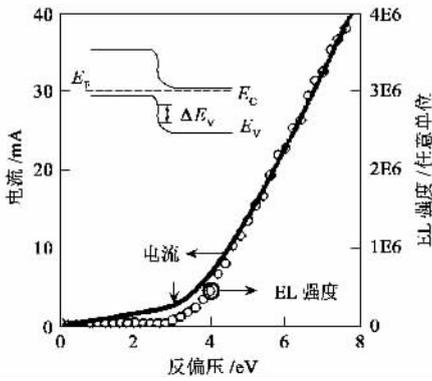


图4 $I-V$ 特性及 560nm 黄光发射带的电流 - EL 强度, 插图为 n-ZnO/p-GaN 异质结器件能带图

0.49 at. % }^[15]合金与 ZnO 同为六方纤锌矿结构, 随着 Mg 含量的不同 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 的禁带宽度可以由 3.3 变化到 4.3eV 而不出现分相^[15]. 因而会得到不同波长的紫外发射和吸收, 在紫外发射与探测方面具有广阔的应用前景. 此外, Zn^{2+} 与 Mg^{2+} 离子半径接近, 分别为 0.060, 0.057nm^[16], Mg 原子取代 Zn 原子形成合金后对晶格常数无显著的影响, 所以 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 与 ZnO 的晶格失配很小 (<1.34%)^[15], 从而保证了 ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ 异质结构的界面晶格匹配. 由 ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ 异质结构构造的量子阱与超晶格, 其量子限制效应和能带工程在光电子器件中有重要的作用.

如果在一维 ZnO 单纳米棒中实现 ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ 纳米尺度的交替生长, 将实现量子限制效应和通过改变势阱厚度得到光谱波长的连续调谐. 可调谐量子阱异质结构纳米棒能极大地增强其作为纳米尺度光子和电子器件的功能和性能. 最近通过 VLS 生长过程^[17-19]合成组分调制的纳米线超晶格, 但在异质结构纳米线或纳米棒上还没有清楚地观察到量子限域效应. 这可能源于凝聚 - 沉淀生长过程中, 在金属催化剂中, 反应物交替发生合金化导致了相对宽的异质界面结构. 然而, 用非催化生长技术可以减少混合界面层的形成^[20], 也就是利用纳米棒顶面原子的直接吸附成键, 得到突变清晰的界面. 这样, 利用已经发展起来的薄膜生长技术, 可直接外延生长纳米尺度的异质结构. 2002 年, 韩国 POSTECH 大学的 Yi Gyu-Chul 和 Park Won Il 研究组利用金属有机气相外延 (MOVPE) 方法在 $Al_2O_3(001)$ 衬底上制备出 ZnO 纳米棒^[20], 提供了制备纳米尺寸异质结构的理想方法. 2003 年, 他们又报道了用无催化技术, 在单个一维纳米棒中生长厚度可精确控制到单原子层

水平的多量子阱 (MQW) 结构, 其异质结构展现出原子突变界面和由阱宽调制的发光蓝移^[21].

以二甲基锌和氧气作为反应物, 氩气为载气, 衬底上未沉积任何催化剂, 生长 ZnO 纳米棒, 在其尖端外延生长 $Zn_{1-x}Mg_xO$, 以二茂镁 (Cp_2Mg) 做为 Mg 前驱体, 通过改变 Mg 分压以控制 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 层成分^[15]. 通过控制反应气体的流向制备 ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ 超晶格纳米棒. 图 5 (a) 给出了在 ZnO 纳米棒上生长的 10 个周期的 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O/ZnO$ 异质结构示意图. $ZnMgO$ 势垒层生长时间固定为 36s, 通过调节 ZnO 势阱层生长时间, 得到的阱宽分别为 1.1, 1.7 和 2.5nm. 异质结构和超晶格纳米棒中 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 层的 x 平均值为 0.2.

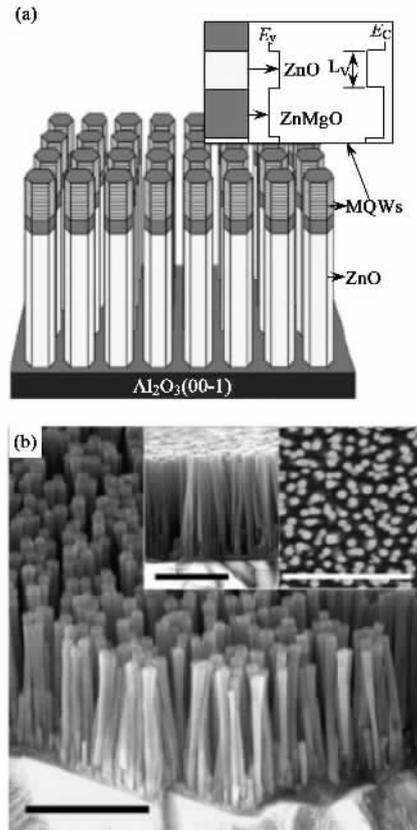


图5 (a) 在 ZnO 纳米棒顶端生长的 10 个周期的 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O/ZnO$ 多量子阱纳米棒示意图, 插图为 MQW 能带图 (b) MQW 纳米棒 FE-SEM 照片, 标尺 0.5 μ m

MQW 纳米棒的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 照片 [图 5 (b)] 表明, 纳米棒垂直取向排列良好, 长度及直径分布相似. 平均直径和长度分别在 20—70nm 和 0.5—2 μ m 范围内. XRD 结果表明, 纳米棒异质结构是外延生长, 近似在同一平面内排列, c 轴取向沿衬底法线方向.

势阱宽为 1.1 和 2.5nm 样品的 TEM 照片[图 6 (a) (b)],均呈现出 MQW 中的明亮层和暗暗层,亮层和暗层分别对应于 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 层和 ZnO 层,界面清晰.图 6(c)为阱宽 2.5nm 样品的高分辨 TEM 照片.纳米棒除少数边缘位错以外,几乎没有缺陷.ZnO 和 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 间的界面如 ZnO 层一样清晰,可能是由于晶格失配小而未观察到界面位错.由于纳米棒横向尺寸较小,纳米棒边缘附近的生长表面略呈微圆形[图 6(a)箭头所示],导致界面在 1nm 量级内模糊.

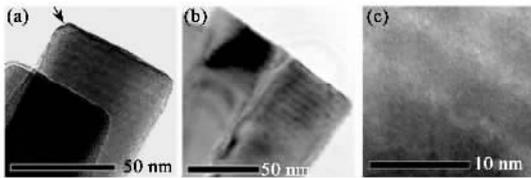


图 6 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O/ZnO$ MQW 纳米棒 TEM 照片 (a) (b) 阱宽为 1.1 和 2.5nm 样品的低放大倍数的 TEM 照片,重复的暗层和亮层为 MQW 区域 (c)阱宽 2.5nm 样品的高分辨 TEM 照片

10K 下单根异质结构纳米棒光致发光(PL)光谱(图 7)的主要 PL 发光峰在 3.360eV 处,对应于 ZnO 中性施主能级中束缚激子 (D^0, X) 的跃迁^[22].因其横向尺寸较大($\sim 40nm$),没有观察到 ZnO 纳米棒的 PL 谱蓝移.除主要的 PL 发光峰外,另一个弱 PL 发光峰出现在 3.58eV 处,归因于单层 $Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 激子发射^[15].但在 $ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ MQW 纳米棒的 PL 谱中,则呈现出发射能量依赖于势阱宽的新峰.阱宽为 2.5, 1.7 和 1.1nm MQW 纳米棒的 PL 发光分别蓝移到 3.478, 3.496 和 3.515eV,如箭头所示.蓝移随阱宽增大而下降.当势阱宽为 110Å 时,其蓝移可以忽略.这与有限深周期方势阱能带理论预测结果一致.

在 ZnO 纳米棒上的异质外延生长 $ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$ MQW 结构,提供了在单根一维单纳米棒上制备量子阱结构器件的可能性.这些量子结构单元可被用做纳米尺度共振隧道结型器件,场效应晶体管 and 光发射器件的重要组件.简单的自下而上(bottom-up)外延方法可能易于生长其他半导体纳米棒的异质结构.

4 结论

ZnO 一维纳米结构材料具有优异的性质,在半导体纳米器件的研制与开发中具有重要的应用,如纳米尺度电子,光电子、传感器及能量存储与转换器

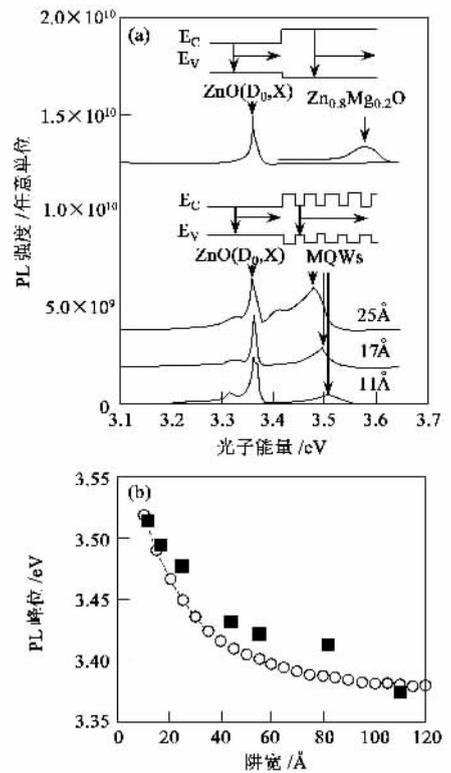


图 7 (a) $ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ 异质结构纳米棒和 $ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ MQW 纳米棒在 10K 下的 PL 光谱,插图是其能带图 (b) 实际制备的 10 个周期的 $ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O$ MQW 纳米棒的 PL 峰位与阱宽的依赖关系曲线(方块)和一维方势阱理论计算的 PL 峰位与阱宽关系曲线(圆圈).计算中采用参数:电子和空穴的有效质量分别是 $0.28m_0, 1.8m_0$, 导带和价带偏移比($\Delta E_c/\Delta E_v$)是 9, 带隙偏移(ΔE_g)是 250meV

件,纳米共振隧道器件,场效应晶体管和光发射器件等.其功能设计要求一维纳米材料尺寸可控,组分均匀,阵列有序和取向性好,这就对材料的合成与外延生长提出了更高的要求.目前在 ZnO 一维纳米材料制备、表征及器件研究方面已经取得了可喜的进展.如低阈值 ZnO 纳米线室温光泵紫外激光;在 p-GaN 上生长 n-ZnO 纳米棒制备一维异质结阵列;制备一维 $ZnO/Zn_{1-x}Mg_xO$ 量子阱纳米棒阵列,并成功观测到阱宽对发光的影响.相信随着 ZnO 材料生长技术的发展和广大科研人员的创造性工作,在不久的将来,一定会制备出可应用的高质量一维 ZnO 异质结阵列纳米电子学和光电子学器件.

参考文献

[1] Wang Z L. Adv. Mater., 2000, 12(17): 1295
 [2] Huang M H, Mao S, Yang P D et al. Science, 2001, 292: 1897

[3] Johnson J C , Yan H , Schaller R D *et al.* J. Phys. Chem. B , 2001 , 105(46) : 11387

[4] Huang M H , Wu Y , Feick H *et al.* Adv. Mater. , 2001 , 13 (2) : 113

[5] Wu J J , Liu S C. Adv. Mater. , 2002 , 14(3) : 215

[6] Ng H T , Chen B , Li J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2003 , 82 (13) : 2023

[7] Park W I , Yi G C. Adv. Mater. , 2004 , 16(1) : 87

[8] Vayssieres L. Adv. Mater. , 2003 , 15(5) : 464

[9] Ahn S E , Lee J S , Kim H *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2004 , 84 (24) : 5022

[10] Ng H T , Li J , Smith M K *et al.* Science , 2003 , 300 : 1249

[11] Yamamoto T , Yoshida H K. Physica B , 2001 , 302 - 303 : 155

[12] Vispute R D , Talyansky V , Choooun S *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 73(3) : 348

[13] Hong S K , Hanada T , Makino H *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 78(21) : 3349

[14] Nakayama T , Murayama M. J. Cryst. Growth , 2000 , 214 : 299

[15] Park W I , Yi G C , Jang H M. Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 (13) : 2022

[16] Shannon R D. Acta Crystallogr. , Sect. A : Cryst. Phys. , Diff. , Theor. Gen. Crystallogr. 1976 , 32 : 751

[17] Gudixsen M S , Lauhon L J , Lieber C M *et al.* Nature , 2002 , 415 : 617

[18] Wu Y , Fan R , Yang P *et al.* Nano Lett. , 2002 , 2(2) : 83

[19] Bjork M T , Ohlsson B J , Sass T *et al.* Nano Lett. , 2002 , 2 (2) : 87

[20] Park W I , Kim D H , Yi G C *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2002 , 80(22) : 4232

[21] Park W I , Yi G C , Kim M *et al.* Adv. Mater. , 2003 , 15(6) : 526

[22] Reynolds D C , Look D C , Jogai B *et al.* Phys. Rev. B , 1998 , 57(19) : 12151



· 物理新闻和动态 ·

室温下的液态钠

最近美国 Carnegie 研究所的 E. Gregoryanz 博士和他的同事们在 100 万大气压和室温的条件下获得了液态钠。固体的融化现象是很奇妙的，其原子在剧烈的热振动下能克服原子间的键束缚而形成融溶状态。通常对固体样品加压会起到消除剧烈热振动的效应，所以融化点的温度是随着压强的增加而升高的，但也有少量的固态物质会发生加压反而使融化温度下降的现象，这类现象称为“负融化曲线”现象。

Carnegie 研究所的科学家们一直研究着这类“负融化曲线”现象。他们将最简单的金属钠作为样品进行研究，实验发现：当钠样品在不加压的情况下，它的融化温度是 371 K，若对它加压到 30 GPa（或 30 万大气压）时，它的融化点温度是 1000 K。如果对它继续加压到 118 GPa 后，它的融化点温度会下降到 300 K 的奇异现象。按过去的材料显示，这种奇异的“负融化曲线”现象都发生在偏离压强和温度只有几 GPa 和几 K 的范围内，而这次钠的现象很奇特，它的“负融化曲线”现象出现的范围可达到 700 K 和 80 GPa 大小。这种在 100 万大气压和室温下得到的液态钠，它的密度较高，且具有很强的可塑性和流变性。研究组认为，这种材料在一定条件下可能是一种超导电材料。

（云中客 摘自 Physics Review Letters , 13 May 2005）

高温超导体中涡旋线的绞合

在极弱的磁场下，当 $T < T_c$ 高温超导体处于完全抗磁的 Meissner 态，在较高的外场下，磁场将部分地穿透材料，这表现为一根根平行于外场方向的涡旋线。涡旋线的芯部是正常态，而线的周围是超导环流。当温度较低时，涡旋线因相互排斥而形成 Abrikosov 涡旋晶格（见阎守胜. 物理 2004(3) : 198）。然而，当温度升高，晶格将熔化成涡旋液体。在涡旋晶格和涡旋液体之间，是一条很窄的二相共存区。

以往，对涡旋相图的研究一般是通过宏观实验，如：电阻率、磁熵、磁化率、比热以及中子衍射等[见物理 2001(2) : 125]。最近，在 Phy. Rev. Lett. 2004 92 : 157002 上，Olson Reichhardt C J 等提出了一个相关的实验设计。对此，权威学者认为，它将有助于从微观角度阐明涡旋液体中涡旋线绞合和纠缠的物理。

当超导体被通以电流，将有洛伦兹力施加于磁通涡旋线。另一方面，超导体中的缺陷（如氧空位、颗粒边界或其他杂质原子）将可能钉扎住磁通而保持涡旋晶格不动，结果避免了焦耳耗散。当涡旋晶格熔化，原本是直线的涡旋线将容易产生剪切形变，这使得磁通钉扎变得困难。但如果二条磁通线绞合成辫子，它们相应的涡旋量子将从原来的值（ $\Phi_0 = h/2e$ ）加倍。在这种情况下，大量类似于 DNA 双螺旋的辫子交织在一起，将使涡旋线熔化态的粘度变大，并将有助于超流的维持。按照 Olson Reichhardt 的提议，可以用磁力显微镜测量一对涡旋的绞合能：用显微镜的磁性探针吸住某根涡旋线在样品表面的一端，令探针带着这根涡旋绕浅另一根涡旋线转动，从而产生一对涡旋线“双螺旋”。在这过程中，测量所施外力的大小以及针尖的位移，直到涡旋线断裂，绞合松弛，弹性势能的积累中止。

（戴闻 编译自 Nature 2004 430 839）