

效率低和不易做到重复脉冲运转的缺点,使引发装置体积大为缩小。国外至今只有光解引发的脉冲氧碘化学激光,化学效率只有15%,电效率为0.67%。他们的试验结果引起国外同行的瞩目。此项成果获中国科学院1989年科技进步一等奖。

2. 理论与模型计算

任何器件的设计都离不开理论的指导,十年来,大连化物所培养了一批理论与模型计算人员,为理论指导实验准备了条件。以光引发脉冲氧碘化学激光器研究为例,在器件设计之前,首先请理论家进行数学模型计算。模型包括35个化学动力学过程、采用闪光灯光解碘化物RI得到碘原子、再与 $O_2(^1\Delta)$ 传能产生脉冲氧碘化学激光输出。通过这样的模型以及采用Runge-Kutta-Gill积分法在计算机上求解,计算表明这种光解引发的脉冲氧碘化学激光的 $O_2(^1\Delta)$ 化学能利用效率达60%,在一定工作条件下可获得 $10\sim 150\mu s$ 的激光脉宽。

1984年他们用 $O_2(^1\Delta)-CF_3I-Ar$ 体系进行实验验证,首次获得了光解引发的脉冲氧碘化学激光。激光脉宽随腔压可在 $10\sim 130\mu s$ 调节。这与理论计算符合。

3. 诊断测试技术

他们建立了用于测定 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度的红外辐射量热法、测定低增益系数的小信号增益测试技术、可测 $1.315\mu m$ 激光光束质量测定仪以及低压下微量水分和氯的测定方法。以小信号增益的测试诊断为例,由于氧碘化学激光器为一低增益激光器,因此测定低增益脉冲氧碘化学激光器的增益系数是一重要而又困难的工作。他们首先研制成一台近衍射极限的光解脉冲碘激光器,作为探测激光束(激光输出能量 $40\sim 50mJ$),供测增益使用,克服了同步识别、激波振动和多次折叠腔损耗等困难,测得脉冲氧碘激光器的增益系数为 $2\times 10^{-3}cm^{-1}$ 。这在国际上还是第一次获得的数据。

总之,经过多年的努力,我国的氧碘化学激光器的研究工作已脱颖而出。

- [1] W.E. McDermott et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978), 469.
- [2] R.G. Dervent and B. A. Thrush, *Chem. Phys. Lett.*, **9** (1971), 591;
R.G. Dervent and B.A. Thrush, *Farad. Soc.*, **53** (1972), 162.

高温氧化物超导材料奇特的输运性质

阎守胜

(北京大学物理系,北京 100871)

高温氧化物超导材料有很多不同寻常的物理性质,其最奇特的部分是正常态的输运性质。

Abstract

High temperature oxide superconductors possess many abnormal physical properties, the most remarkable one is the transport property, found in the normal state above the transition temperature.

在临界温度 T_c 以上,高温超导材料处于正常态。正常态的输运性质与载流子的种类、浓

度、能带结构和散射机制联系在一起。这一点对了解高温超导材料的微观机制至关重要。在

正常态输运性质中,研究得最多的是电阻率,其次是霍尔效应以及热电势。

一、直流电阻率

1. 令人惊奇的线性温度关系

高温超导材料发现之初,人们就注意到其正常态电阻率 ρ 在很宽的温度范围内有线性的温度关系。例如, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的线性关系可从 T_c 附近($\sim 40\text{K}$)延伸到 1100K 。很快,人们发现这是在高温超导材料中作为结构主体的 Cu-O 平面内电阻率 ρ_{ab} 行为的特征。 ρ_{ab} 一般可写成

$$\rho_{ab} = \rho_0 + \alpha T.$$

这是材料的本征行为吗? 如果是,那么 ρ_0 和 α 的本征值应该是多少?

为回答这一问题,实验上主要从两方面努力。一方面,要提高样品的质量。目前 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (简称为 YBCO) 材料是人们了解得最多,控制得最好的,实验上多用高质量 YBCO 单晶和外延膜。另一方面,由于高质量的单晶尺寸很小,在垂直于 Cu-O 面的 c 轴方向仅约几个到几十 μm ,而且材料有很强的各向异性,所以在测量上要很仔细、小心,并且要有一些特殊的考虑,才能得到正确的结果。

目前已有的实验结果是, ρ_{ab} 随温度的上升

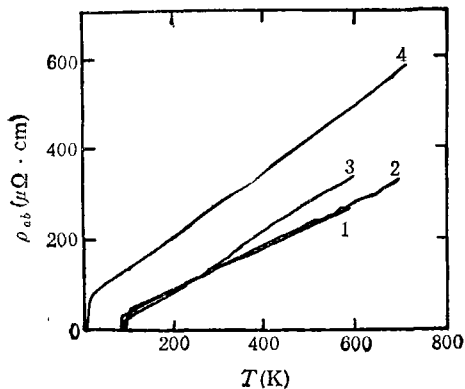


图1 几种不同的高温超导材料中 ρ_{ab} 随温度的变化
1— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123); 2— $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212);
3— $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (124); 4— $\text{Bi}_1\text{Sr}_2\text{CuO}_4$ (Bi 2201)

物理

而增加,在很宽的温度范围内有线性行为(图1)。对不同系列的高温超导材料,此种线性行为令人吃惊地相似,即对高质量的样品 $\rho_0 \approx 0$, α 值 ($d\rho_{ab}/dT$) 约为 $0.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}$ 。

2. 电声子散射机制受到怀疑

对一般的导体材料,电阻随温度 T 的变化来源于电子-声子的散射。温度较高时,即 $T \geq \Theta_D$ (德拜温度) 时,由于声子数比例于温度变化, ρ 和 T 有线性关系。例如纯铜,约在 200K 以上 $\rho(T)$ 趋于线性。有杂质时,由于附加了不随温度变化的剩余电阻,线性区要更宽一些,向下延伸到 77K 附近。又如金属 Re (铼), Θ_D 约 420K , $\rho(T)$ 线性的温度范围也很宽,约从 75K 开始。因此,从液体氮温度 (77K) 开始的 $\rho(T)$ 线性行为似乎不足为奇。但是,如果电阻确实来源于电声子散射,温度降到足够低时, $\rho(T)$ 曲线最终将会变弯,总要过渡到非线性行为。因此,对于判断氧化物超导体中线性行为是否反常,关键性的实验是设法找到一个 T_c 很低的样品,使正常态的 $\rho(T)$ 行为可测到比液氮温度低得多的温度,看看行为是否仍为线性。肖钢等人在 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ 系统中发现线性行为可向下延伸到 $T_c \sim 7\text{K}$ 附近(图2)。这排除了电声子散射是产生电阻的主要原因的看法,说明高温氧化物超导材料中 $\rho(T)$ 线性行为从物理上讲是很特殊的。

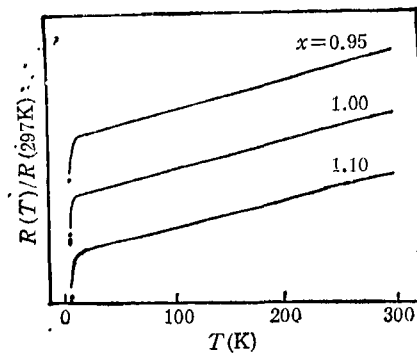


图2 在 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ 中 $\rho(T)$ 线性向下延伸到 $T_c \sim 7\text{K}$ 附近

3. 平均自由程似乎很长

在传统的 A15 结构的超导材料(如 Nb_3Sn)

中,不管超导电性的好坏,总有一个规律:随着温度上升,电阻率增加到一定程度时出现饱和行为,并趋于一常数高温值 $\rho_{\infty} \sim 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$,此时载流子平均自由程大约为 3 \AA 。一般解释为平均自由程已小到近似和晶格中原子间距相当,不会再小了,因此电阻也不会进一步增加。

人们在掺杂的高温超导材料 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\cdot\text{Ga}_x)_3\text{O}_7$ 中,当 $x = 0.07$ 时,看到了温度升高时 $\rho(T)$ 曲线斜率减小的近饱和现象,这时载流子的平均自由程约为 10 \AA 。从电阻率大小的比较可推断室温 YBCO 中载流子平均自由程约为 30 \AA ,相当长,这也和一直到 800K 仍观察不到饱和现象一致。

在高温氧化物超导材料中,线性行为延续到很高的温度,或不表现出饱和行为,说明载流子有长的平均自由程。这是令人惊奇的,因为一般认为电子的配对总是来源于与某种准粒子的相互作用, T_c 高意味着相互作用强,这样散射应较剧烈,平均自由程应短一些才对。

4. 强的各向异性

在高温氧化物超导材料中, c 轴方向的电阻率 ρ_c 的数值一般要比 ρ_{ab} 大二至五个数量级; ρ_c 的温度行为也和 ρ_{ab} 很不相同,温度升高时 ρ_c 下降,呈“半导体型”。目前大多数实验表明其行为并非在半导体中常见的用指数规律描述的热激活形式,而是反比于温度变化, $\rho_c \sim \frac{1}{T}$ 。由于高质量单晶在 c 方向尺度很小,且 $\rho_c \gg \rho_{ab}$,结构缺陷造成的低阻通路很容易对结果产生影响。 ρ_c 的行为的最终确定还有待进一步的实验证明。不过,无论如何,在一个材料的不同方向,电阻率行为有如此大的差别,还是极为特别的。

二、霍耳效应

按照最简单的单带模型,霍耳系数 $R_H = 1/(ne)$,其中 n 是载流子的浓度, e 是其电荷。 R_H 与温度无关与散射机制无关。尽管实际情况要复杂得多,由于霍耳系数随成分等参数的

变化往往有明确的意义,因此仍属测量较多的正常态输运性质。

最引人注意的实验事实是 R_H 随温度的变化,这在 YBCO 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223) 中尤为突出,随着 T 的降低, R_H 单调增加,大体可用 $R_H \propto \frac{1}{T + T_0}$ 描述,其中 $T_0 \ll T$ 。结果也常用霍耳数 $n_H = 1/(R_H e)$ 表达, n_H 随温度的增加线性地增加,如图 3 所示。在其他系列中温度关系要弱一些。另外,实验上似乎表明,通过掺杂或成分变化等使 T_c 下降, R_H 对温度的依赖性也减弱,这种反常的温度依赖关系似乎与材料高 T_c 有关的载流子的状态密切联系。

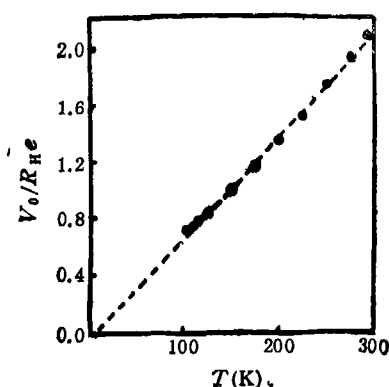


图 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 单晶样品,磁场垂直于 ab 平面 (Cu-O 面)时,每个单胞霍耳数随温度的变化 (V_0 为单胞体积)

目前,这种随温度线性变化的关系还难于解释。最简单的解释办法是用多带模型。假如两个带中载流子散射的弛豫时间随温度变化的快慢程度不同,就会导致霍耳系数随温度的变化。假如要得到线性的温度关系,则两个带的贡献要近似抵消才行。如果 R_H 对温度的依赖对不同系列的氧化物超导材料是一种共性,那么很难让人相信其依据是如此特殊的一种模型。

其他模型也有一定的困难。

霍耳系数的测量要比电阻率难一些,总的讲,在高质量单晶上的研究工作还较少。 R_H 反常的温度依赖是否属于共性仍有争论。例如 P.W. Anderson 认为,尽管 R_H 与 T 的依赖有

强有弱,但 $\frac{d}{dT}(R_H)$ 的相对变化对不同的系统很相近,这是一种共性。P. A. Lee 则认为,在 YBCO 中看到的 R_H 与 T 的依赖是一种例外。

三、热 电 势

在样品上建立温差,样品两端会出现热电势。按照近自由电子模型,材料的扩散热电势 $S_d = \pi^2 k_B^2 T / (e \epsilon_F)$, 其中 k_B 为波耳兹曼常数, ϵ_F 是费米能量。由 S_d 的符号亦可定出载流子的类别。实际情况与霍尔系数相同,显然要复杂得多。

从实验规律的清晰程度讲,热电势的要比霍尔系数的更差。文献上报道过一些 YBCO 单晶的测量结果,不同的小组不仅所得数值相差甚远,甚至在符号及变化趋势上,定性的也不相同。首要的问题还是从实验上找出材料热电势的本征行为。

实验数据的分散,除因样品质量不同外,从测量角度讲,可能还和单晶样品尺寸太小,样品两端温差难于测准有关。为克服这一困难,北京大学研究组用高质量 YBCO 外延膜作样品进行了测量,结果如图 4 所示。在 Cu-O 面方向, S_{ab} 数值很小,随温度变化缓慢,在 c 方向数值较大,随温度线性变化,在 T_c 以上均有一来源于声子曳引的峰。也许这比较接近材料的本

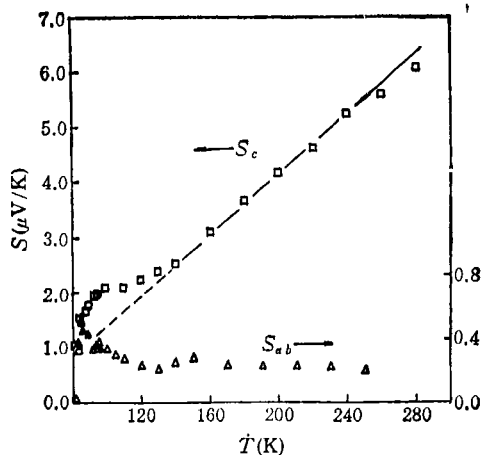


图 4 用取向 YBCO 外延膜测得的 S_{ab} 及 S_c (北京大学小组)

征行为。

我们对不同系列的氧化物超导材料进行了测量,发现扩散热电势大体可写成

$$S_d = A + BT,$$

其中 A 和 B 为常数(依赖于材料)。对这一规律作比较自然的解释是:线性项来源于自由的载流子的扩散热电势,而常数项是局域载流子关联跳跃的贡献。这种解释是否正确,两种载流子实际的对应物是什么,都还不清楚。

高温超导材料有许多不同寻常的物理性质,其正常态的输运性质尤为突出。对电阻率、霍尔系数以及热电势行为表现出来的共性的认

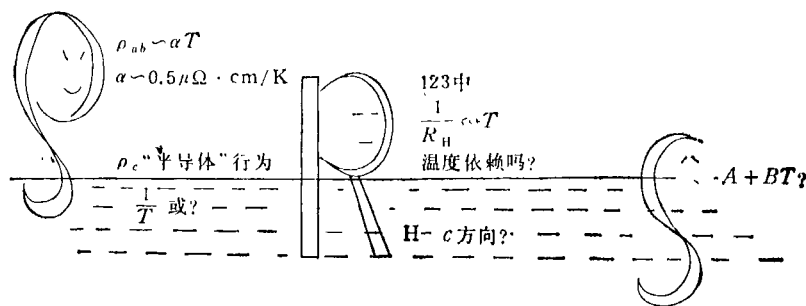


图 5 高温氧化物超导材料正常态输运性质研究的实验状况

识,无疑对高温超导材料的了解至关重要。笔者曾把目前高温超导材料正常态输运性质研究的状况用图表示(图 5)。图 5 中露出水面的多

个表示清晰的程度。有兴趣作更深入了解的读者,可阅读最近发表的一些很好的评述性文章^[4-6]。

氮元素与磁性

刘英烈

(中国科学院北京三环新材料高技术公司,北京 100080)

介绍了 Fe_{16}N_2 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 发现的经过,说明了N元素在磁学中的重要性。在所有的磁性材料中, Fe_{16}N_2 具有最高的饱和磁化强度, $\mu_0 M_s = 2.9\text{T}$; $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 具有作为永磁材料的优秀的内禀磁性。 Fe_{16}N_2 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的发现无论是在磁性物理方面还是在磁性材料方面都具有重要意义。

Abstract

The discovery of Fe_{16}N_2 and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ is reviewed. It is emphasised that nitrogen plays a major role in the magnetization. Fe_{16}N_2 has the highest saturation magnetization $\mu_0 M_s = 2.9\text{T}$ of all magnetic materials and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ has excellent intrinsic magnetic properties for permanent magnet applications. Their discovery is of great importance not only to the study of magnetism but also to the development of magnetic materials.

人类对物质磁性的研究和对磁性材料的研究已经有一百多年的历史了。尽管在公元前七世纪以前,人类就利用永磁体具有指向性做成了指南车,但是真正对磁性和磁性材料进行研究大约是从1870年开始的。最初研究的对象是3d过渡族金属Fe,Co,Ni及其合金,并开发了Fe-Ni合金、Fe-Si合金和Al-Ni-Co永磁等实用的磁性材料。大约在1970年前后,人们研究的兴趣逐渐地转向了稀土元素(4f金属元素),并先后开发出 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等稀土永磁材料。近年来开始注意到N,B,C,P等元素对磁性材料的重要性。特别是N元素,几乎在整个磁性和磁性材料研究历史上一一直被看成是对磁性材料有害的杂质元素,曾被人们用种种方法从磁性材料中除去。直到最近几年才彻底改变了这种状态。1989年,日本杉田领导的研究组用分子束外延的方法制成 Fe_{16}N_2 单

晶膜,确认 Fe_{16}N_2 在全部磁性材料中具有最大的饱和磁化强度2.9T。1990年初爱尔兰科伊领导的研究组发现了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 。具有作为永磁材料必备的优秀的内禀磁性,其居里温度和各向异性场都大大地优于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。这两个重要的发现,使从事磁性物理的和磁性材料的研究人员对N元素产生了极大的兴趣。目前有关的研究工作正在中国、欧洲、日本和美国的一些实验室积极地进行着。

回顾磁性材料发展的历史,按人们兴趣集中的元素来分,大致可分为三个时期:3d金属时期(Fe,Co,Ni...),4f金属时期(稀土元素)和N,B,C,P...新时期。新时期的开始是以 Fe_{16}N_2 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 的发现为标志的。

本文将向读者介绍 Fe_{16}N_2 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ 这两个重要发现的有关情况和意义。

- [1] 邢定钰、刘 娟,物理学进展,10(1990),470.
[2] P. B. Allen, in Physical Properties of High Temperature Superconductors, ed. D. M. Ginzberg, World Scientific Publishing Company, vol. 1(1989), 213.

- [3] N. P. Ong, *ibid.*, vol. 2(1990), 459.
[4] B. Batlogg, in High Temperature Superconductivity, Proceedings, ed. K. S. Bedell et al, Addison-Wesley Publishing Company, (1990), 46.