

# A-15 型化合物的超导性经验规律\*

罗 焱 光

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文给出一张既能考虑 A-15 结构型变,又能描述 A-15 型化合物  $T_c$  (超导临界温度)变化规律的图。从而预言:所述 A-15 系列中大概不会存在  $T_c$  很高 ( $>25\text{K}$ ) 的化合物; 铌系列中  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  的  $T_c$  可能是最高的; 钒系列中  $T_c$  可望还能提高 ( $>17.1\text{K}$ ),  $\text{V}_3\text{Ge}$  可望提高到  $12\text{K}$  以上。检查  $\text{Nb}_3\text{Si}$ , 得不到 Geller 那样的乐观估计, 并认为: 以新工艺得到的 A-15 相  $\text{Nb}_3\text{Si}$ , 是以牺牲正当化学配比或改变正常原子体积为代价而获得的非理想结构。从  $T_c$  与半径比关系及理想 A-15 结构对半径比的要求来看, 笔者认为文献上关于  $\text{Nb}_3\text{Si}$  有较高  $T_c$  ( $>23\text{K}$ ) 的种种预言, 都是缺乏充分依据而不足置信的。

## 一、引 言

探索高临界温度超导体的深远意义和迫切需要已有详细论述<sup>[1]</sup>。许多作者预言<sup>[2-9]</sup>, 假如存在理想  $\text{A}_3\text{B}$  型 A-15 结构  $\text{Nb}_3\text{Si}$ , 其超导临界温度将较高。其中, 如 Geller 认为<sup>[6]</sup>:  $\text{Nb}_3\text{Si}$  的超导临界温度很可能在  $31$  到  $35\text{K}$  之间。不少研究者为试图实现这个目标已付出或仍在付出许多代价和努力, 但所取得的进展却是令人失望的。至今人们测量得到的<sup>1)</sup>  $\text{Nb}_3\text{Si}$  的超导临界温度只达  $9.3\text{K}$ <sup>[10]</sup>。到底是技术上的困难未能克服, 还是客观规律上不容许, 原因究竟何在? 是很值得我们认真考虑和深入探讨的。

## 二、结构稳定性与原子半径比的关系

笔者早已注意到, 科学地判断那种想像中的 A-15 理想结构是否真正的客观存在, 将有助于我们直接地揭露某些关于高  $T_c$  的预言的客观真实性及其可信程度。

A-15 化合物原子半径比与选择结构的关系虽已有不少报道<sup>[11-15]</sup>, 但似乎都考虑得过于简单, 特别是用以判断如  $\text{Nb}_3\text{Si}$  等那种被预言有较高的超导临界温度的合金系时, 缺乏充分的说服力。笔者在 1963 年所作的概括分析, 现今看来仍有较合理的内核和结果。

笔者在从前的研究报告里得到的几点简要结论是:

\* 1977 年 6 月 21 日收到。

1) 文献 [24] 报道: 用电阻法测量了以爆炸高压法获得的  $\text{Nb}_3\text{Si}$  样品,  $T_c$  开始于  $18.5-19\text{K}$ , 中部在  $15-16\text{K}$ , 尾端为  $13-14\text{K}$ , 但生成 A-15 相的含量不超过 5%, 晶格参数值也只是估算的。

1. A-15 化合物和其它的晶态物质一样,在选择结构方面遵从一定的客观规律,这个客观规律就是 Goldschmidt 结晶化学定律<sup>[16]</sup>.

2. 依据这一定律考察 A-15 化合物时,得到的结果是,多数情况下组成者的数量关系落在  $A_3B$  附近的一个窄小相区内. 组元 A 一般是由 IV B 到 VI B 族过渡元素来充任,而组元 B 则是以 VIII 至 VA 族元素担当. 满足这些条件后, A-15 选择结构的主要根据就是组成者的大小关系了.

3. 考察晶态物质选择结构的大小关系时,采用何种原子半径不应是任意的,要作分析考虑与正确选取. 对 A-15 化合物而言,应当选用的是 Pauling 早先所给出的单键半径值<sup>[18]</sup>.

4. 以惯常的制备手段合成 A-15 结构化合物,当组元 A 为第三周期的过渡元素时,要求满足的单键半径比 ( $R_A/R_B$ ) 为 0.87 至 1.07,当组元 A 为第四、五周期的过渡元素时,则为 0.95 至 1.10.

5. 半径比范围的端界值是结构性质由量变到质变的一个不变的重要客观标准. 某些特殊情况下, A-15 化合物的原子半径比可以越出要求范围,但其折合半径比<sup>1)</sup>则仍将很好地落在要求范围内或相当接近这个范围.

6. A-15 化合物半径比的大小,一定程度上反映了该化合物的结构稳定性,位居比值范围端界上的化合物通常呈现出某种结构上的不稳定性及一些特殊的物理化学性能.

以上有关 A-15 化合物的这些结构型变规律,对于分析它们的客观存在及高的超导临界温度的可能性都将是值得注意的.

### 三、超导临界温度与原子半径比的关系

其后,笔者又观察到 A-15 化合物原子半径比与超导临界温度尚有如下关系:

1. 除组元 B 为过渡族元素外,在生成 A-15 结构的原子半径比范围内, A-15 化合物的超导临界温度有随原子半径比的增大而升高的大致趋向.

2. 当考察 A-15 化合物超导临界温度与原子半径比的关系时,应同时考虑结构型变规律对半径比取值范围的制约,也就是对这类 A-15 化合物超导临界温度的限制,应在  $T_c \sim$  半径比的曲线图上引进前节关于结构型变的种种影响.

3. 这样,在  $T_c$  函数图上可以看到有清楚确定的“函数定义域”. 变量  $R_A/R_B$  的可取值范围就是生成 A-15 结构所要求的半径比范围,即组元 A 为第三周期的过渡元素时是 0.87

1) 过去人们考察金属间化合物的结构型变时,常武断地把原子半径看作是个一成不变的数量. 笔者在 1963 年的工作中对此作了必要考虑,引入了“折合半径比”这个概念. 例如可以根据高压下制取的样品的实际晶格参数值<sup>[27]</sup>( $Nb_3In$  5.303Å;  $Nb_3Pb$  5.270Å;  $V_3Pb$  4.937Å 等等)及 Geller<sup>[28]</sup>关于 A-15 有效原子半径的定义,考虑到这些化合物中组元 A, B 在压缩率上的巨大差异<sup>[29]</sup>与忽略了组元 A 相对于组元 B 的微小压缩量,就能近似得到“压力淬火”样品中组元 B 的实际 A-15 半径,再由我们从前得到的 Geller A-15 半径与 Pauling 单键半径的线性关系图,就能得到“压力淬火”后组元 B 的折合单键半径值( $Nb_3In$  的  $R'_{In}=1.454Å$ ,  $Nb_3Pb$  的  $R'_{Pb}=1.436Å$ ,  $V_3Pb$  的  $R'_{Pb}=1.450Å$  等等)及这些化合物的折合半径比( $Nb_3In$  为 0.95;  $Nb_3Pb$  为 0.97;  $V_3Pb$  为 0.87).

高温快速淬火与组成严重偏离理想式等等其它非平衡条件所遗留的影响,都可仿照上述方法计算折合半径与折合半径比.

至 1.07; 组元 A 为第四、五周期的过渡元素时是 0.95 至 1.10。

4. 半径比超出上述范围而用特殊方法合成出来的那些 A-15 化合物, 其超导临界温度则是取决于折合的原子半径比, 而不取决于通常条件下的原子半径比, 如  $Nb_3In$ ,  $Nb_3Bi$  与  $V_3Pb$  等。

5. 综上所述, 我们得到一张既能考虑结构型变, 又能描述 A-15 化合物  $T_c$  变化规律的关系图(见图 1)。从图 1 可以看到: 所述这种组元 B 为非过渡元素的 A-15 的大块样品中, 大概不会存在  $T_c$  很高 ( $>25K$ ) 的超导化合物; 铌系列中,  $Nb_3Ge$  的  $T_c$  可能就是最高的; 但钒系列中,  $T_c$  尚可指望能够进一步提高 ( $>17.1K$ );  $V_3Ge$  的  $T_c$  可望能提高到 12K 以上。

6. 图 1 里, A-15 化合物半径比的域外线段(虚线), 既然难望得到相应结构的化合物, 因此没有客观存在的实际意义。那种仅仅根据某些只与超导性相关的经验关系或理论所预言的域外化合物的高温超导性, 如文献上对  $Nb_3Si$  的种种预言<sup>[2-9]</sup>, 均如同我们只使用图 1  $T_c-R_A/R_B$  曲线去预言 A-15 的  $Nb_3Si$  有高达 27.4 至 28.9 K 的超导临界温度一样, 是片面和虚假的, 因而是难以置信的。

图 1 里,  $Nb_3Sn$  和  $Ta_3Sn$  都偏离规律较远, 其原因仍不十分清楚。很可能, 是某些因素改变了铌、钽和锡的原子相对尺寸, 导致有数值较高的折合半径比的缘故。

A-15 化合物超导临界温度随其半径比增大而升高的这种趋向究竟内涵着怎样的物理化学图象, 是引人发生兴趣并望能够进一步探讨的问题。考查这一问题时, Nevitt 的著作<sup>[15]</sup>向我们提供了较有价值的启发。Nevitt 指出, 组元 A 由纯金属态结构过渡到 A-15 结构时, A-A 原子最近距离的收缩量  $\Delta d_{A-A}$ , 即  $D_A-d_A$ , 也有随 Goldschmidt 12 配位半径比的增加而变大的一般倾向, 图 2 转引自 Nevitt 的著作。这里,  $D_A$  表示原子 A 的 Goldschmidt 12 配位原子直径, 而  $d_A$  是 A-15 结构中 A-A 原子的最近距离。笔者引用了更多和更新的数据来计算 A-A 原子最近距离的收缩量  $\Delta d_{A-A}$  及采用了 Pauling 单键半径比对 IVB, VB 和 VIB 族的组元 A 分别作图, 得到更加明确而肯定的变化图象(见图 3)。这表明: Nevitt 指出的  $D_A-d_A$  的变化图象也适合于采用 Pauling 单键半径比的情况。

从而笔者认为:  $\Delta d_{A-A} > 0$  及该值随半径比增加而变大的这种倾向, 反映了原子 A 的变形性与原子 B 的极化作用对原子 A 外电子壳层的变形所产生的一种影响<sup>[18]</sup>, 对具有相

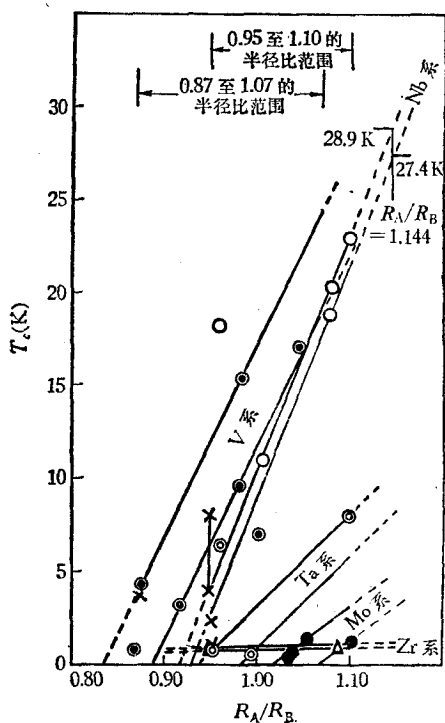


图 1 A-15 化合物  $T_c-R_A/R_B$  图 图中“x”表示半径比数据采用折舍值, 其点皆很好地落在相应的系列上; “o”表示铌系化合物; “o”表示钒系化合物; “o”表示钽系化合物; “o”表示钼系化合物; “o”表示锆系化合物。全部  $T_c$  数据均取自文献 [7];  $R_A/R_B$  值由 Pauling 早先给出的单键半径数据计算<sup>[17]</sup>

同或类似结构的离子(原子 A),其变形性将按它们半径的增大而迅速增加;而离子(原子 B)的极化作用则按其半径之减小而迅速增大,因而原子 A 在链方向上的这种收缩可认为是,在变形和极化的综合作用下,原子 A 有部分电荷由链方向向非链方向转移,因而原子 A 在链方向上有更高的正电性,体现了有更大的共享电子的能力. 这从化学键的观点看,就是意味着:元素 A 由纯金属态结构向 A-15 结构过渡时, A-A 原子间的键合有进一步向共价型过渡的表现. 已观察到 A-15 结构中,沿互相垂直的 A 原子链上,存在较强的方向键,键级达 1 至 1.7 之间<sup>[19,20]</sup>.而在多数合金里,键级通常只有二分之一左右. 可见,在某种

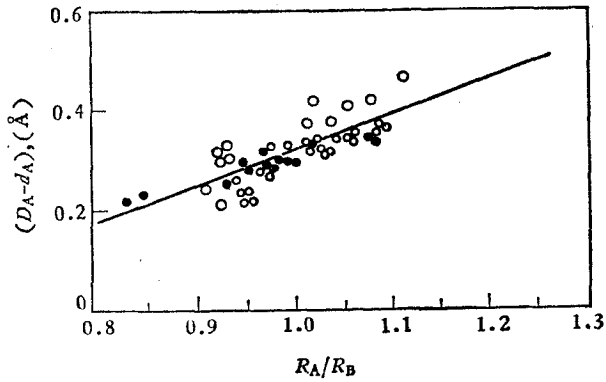


图2 A-15 相的  $\Delta d_{A-A}$ (即  $D_A - d_A$ )— $R_A/R_B$  图 图中“●”表示铁系的点,  $R_A$  或  $R_B$  采用 Goldschmidt CN 12 半径,该图引自文献[15]

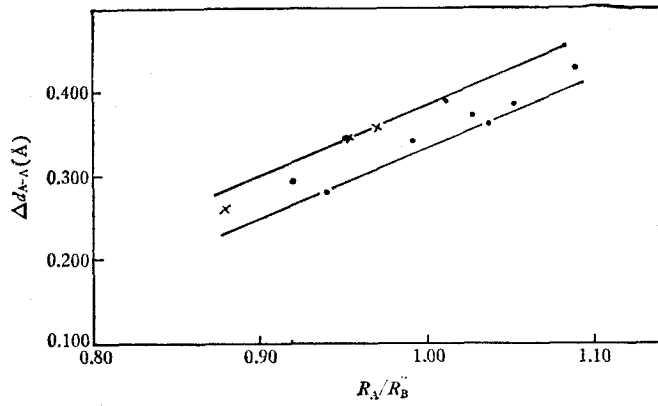
程度上,如链内原子键的明显方向性及其高的键合强度,确实已体现出了共价键型的若干特征,并随半径比的增大而显著. 这些特点正是构成 A-15 结构特别有利于超导以及超导临界温度随半径比增大而升高的原因<sup>[20]</sup>.

从物理意义方面分析<sup>[21]</sup>,上述倾向亦与现行超导微观理论中的某些物理图象存在若干呼应与联系.  $\Delta d_{A-A}$  的变化也即意味着,随 A-15 化合物原子半径比的递增,在 A-A 原子链的方向上, A 原子的收缩变形也依次加剧了,结果导致在链方向上,电子与晶格离子的耦合作用也递次加强. 因之,亦即导致电-声子相互作用也随 A-15 化合物原子半径比的递增而加强,这就是 A-15 化合物超导临界温度随半径比增大而升高的缘故.

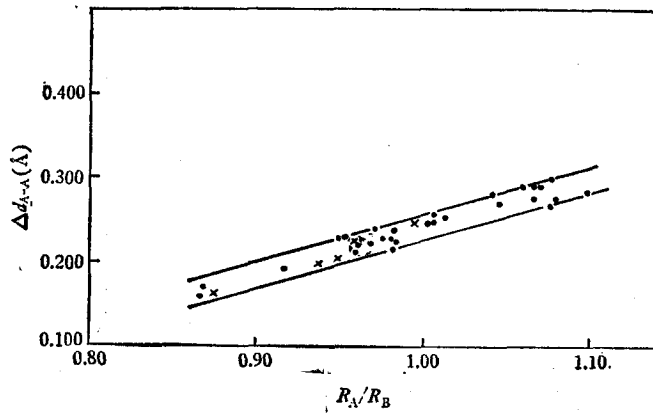
按 Allen 和 Dynes 的观点,在保持弹性不过分软化的条件下,通过增加  $\eta$  来使  $\lambda$  变大是提高  $T_c$  的主要途径.  $\eta$  实质上是反映晶体中一个原子的定域“化学”性质.  $\eta$  变大,反映生成共价键的可能性亦增大. 当  $\eta$  在某种体系中达到它的上限时,体系就出现一个相变,变为更共价的非金属结构. 因此,作为同一类体系中的各种材料,究竟是中耦合或强耦合以及  $T_c$  的高低主要是由共价不稳定性决定的. 这与我们前面所描绘过的图象是一致的.

当了解 McMillan 理论中关于限制  $T_c$  提高的所谓“ $\lambda = 2$  的极限”的虚假性之后,提高  $T_c$  虽然原则上已不存在限制,但是电子、离子相互作用在强化到一定程度之后,电子将从公有化的能带态转化成局域化的原子间的共价键态. 此时,晶体将成为非金属因而也限制了  $T_c$  的提高. 只有在将要而又尚未成为非金属时,才是最有利于超导的. 前者对应于我们前面所述的  $T_c$  随半径比增大而线性增加的趋向,后者则对应于结构型变对  $T_c$  带来的客观限制.

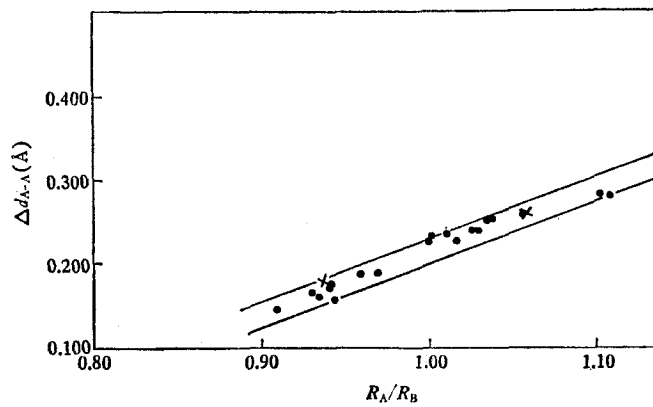
对强耦合超导性理论的深入研究也表明, McMillan 关于“弹性软化”可以提高  $T_c$  的推论也是片面的.“弹性软化”既可使  $T_c$  上升也可使  $T_c$  下降,要视具体情况而定. 这里有趣的是,我们关于 A-15 结构不稳定性的论述中,也存在两个不同的结构型变的走向.



(a) A-15 结构中 IV 族组元 A 在链方向上的收缩量  $\Delta d_{A-A}$  对 Pauling 单键半径比的关系 “×” 表示半径比数据采用折合值



(b) A-15 结构中 V 族组元 A 在链方向上的收缩量  $\Delta d_{A-A}$  对 Pauling 单键半径比的关系 “×” 表示半径比数据采用折合值



(c) A-15 结构中 VI 族组元 A 在链方向上的收缩量  $\Delta d_{A-A}$  对 Pauling 单键半径比的关系 “×” 表示半径比数据采用折合值

图 3

其一是,随 A-15 化合物原子半径比的增加,结构趋于不稳定,同时  $T_c$  上升. 半径比增大到临界值后,将发生结构和超导性的质变. 另一种情形则是,随半径比的减小结构亦趋于不稳定,但  $T_c$  下降. 可见,在我们给出的图象中,也反映了结构的不稳定性对  $T_c$  影响的两重性,需视半径比值的走向而定.

由于  $\Delta d_{A-A}$  有随原子半径比的增加而变大的倾向,因此,亦可预期:准一维链模型理论对于那些半径比值较大亦即同一系列中  $T_c$  相对地较高的那部分化合物,如钒系中的  $V_3Si$ ; 铌系中的  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Ga$ ,  $Nb_3Al$  及钽系中的  $Ta_3Ge$  等等,都将有较高的准确性. 反之,半径比值较小亦即同一系列中  $T_c$  相对地较低的那部分化合物,如钒系中的  $V_3Sb$ ; 铌系中的  $Nb_3Sb$ ,  $Nb_3Pb$ ,  $Nb_3Bi$  及钽系中的  $Ta_3Sb$  等等,准一维链模型理论的精确性可能稍差<sup>D</sup>.

#### 四、 $Nb_3Si$ 超导临界温度的探讨

据上述的分析判断,  $Nb_3Si$  的  $T_c$  并不像 Geller 所估计的那样乐观<sup>[6]</sup>.  $Nb_3Si$  单键半径比 1.144, 已越出结构质变的客观标志, 其理想结构是不会存在的. 最近, 用电子束蒸发<sup>[10]</sup>、溅射<sup>[22]</sup>, 气相淀积<sup>[23]</sup>和爆炸高压合成<sup>[24]</sup>等工艺制得的 A-15 结构  $Nb_3Si$ , 乃是以牺牲其正当化学配比或改变其正常原子体积为代价而获得的非理想结构. 由于  $T_c$  与半径比或折合半径比的关系及生成理想 A-15 结构对半径比的要求, 可以断定, 即使设想在极为理想的条件下,  $Nb_3Si$  的  $T_c$  最多也只能达到  $Nb_3Ge$  的  $T_c$  值或稍微再高一点, 但那种设想中的条件往往也是难于实现的. 因此, 笔者认为文献上关于  $Nb_3Si$  有较高超导临界温度的种种预言都是缺乏充分依据而不足置信的. 目前实验事实正是这样一幅图象.

我们与长沙矿冶研究所<sup>[25]</sup>首次用悬浮熔炼法制得具有 A-15 结构的铌硅化合物. 样品的名义成分为: Nb77at%; Si23at%. 悬熔后试样在 750°C 下热处理 100 小时, 然后进行结构分析和低温检测. 结构分析数据 ( $a^0 = 5.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) 与文献 [10] 中采用电子束蒸发技术所得的基本相同. 然而, 我们的样品的超导转变却发生在 7K 以下.

可能也有人认为<sup>[4, 21]</sup>引入第三组元或物理缺陷, 通过牺牲一点有序度亦即压低一点  $T_c$  的办法来稳定  $Nb_3Si$  的 A-15 结构; 因为人们预期  $Nb_3Si$  的超导临界温度应相当高, 这样即使扣除了为稳定 A-15 结构需要付出的那一点牺牲后, 仍能希望获得较高的超导临界温度. 这是一种主观设想, 其实也是行不通的. 本文第一、二节中已指出, 那些半径比值超出 A-15 结构要求范围而采用了特殊方法才合成出来的 A-15 化合物, 其折合半径比仍要落在 A-15 的要求范围内, 因为这是不变的重要客观标志. 而超导临界温度则又取决于折合半径比, 因此想要稳定住一切域外化合物的 A-15 结构, 需要付出的牺牲就不能很少一点而必须大到足以使其半径比折合回到 A-15 的要求范围内. 因之其  $T_c$  也将被压回到这

1) M. Weger 等 [H. Ehrenreich *et al.* ed., *Solid State Physics*, 28 (1973), 169-170, Academic Press - New York and London] 列举了各方面的实验同 A-15 准一维链所应导出的一些结果作了比较. 有些化合物同时存在正反两方面的结果, 如  $Nb_3Al$ ,  $V_3Si$  等. 可见目前对此问题的认识仍很不够, 有待理论和实验作进一步探讨.

个半径比值范围所对应的  $T_c$  值,亦不能是很少一点。因而  $Nb_3Si$  的  $T_c$  值也就不会高于  $Nb_3Ge$ <sup>2)</sup>。但如果条件未能掌握在最佳情况上,其折合半径比还会落在更为稳定的即更小数值上。那时,  $T_c$  值也就更低了。这和已知的实验结果<sup>[22-26]</sup>是一致的。

校后注:付印期间,又看到了不少新的实验结果,均和本文给出的经验规律以及一些预言符合得很好,拟以后另文介绍。现只先对参考文献部分的一些原来未发表的引文给了补充。

在工作中得到北京大学唐有祺教授的许多帮助与指导,并和本所潘少华同志及北京大学刘福绥同志就某些理论问题讨论过。刘振兴同志帮助在 1976 年 11 月的全国高温超导体会议上摘要宣读过本文,笔者在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 赵忠贤,物理, **6**(1977), 211.
- [2] F. Galasso and J. Pyle, *Acta Cryst.*, **16** (1963), 228.
- [3] L. Gold, *Phys. Stat. Sol.*, **4** (1964), 261.
- [4] B. A. Hatt *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **10** (1973), 285.
- [5] D. Dew-Hughes and V. G. Rivlin, *Nature*, **250** (1974), 723.
- [6] D. Dew-Hughes, *Bull. Am. Phys. Soc.*, Ser. II, **20** (1975), 342.
- [7] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, **15** (1975), 435.
- [8] S. Geller, *Appl. Phys.*, **7** (1975), 321.
- [9] 朱宰万、徐济安,物理学报, **27**(1978),112.
- [10] R. H. Hammond, *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-11 (1975), 201.
- [11] F. Laves, "In Theory of Alloy Phases", p. 183 (ASM, Cleveland, 1956).
- [12] L. D. Hartsough, *J. Phys. Chem. Solids*, **35** (1974), 1691.
- [13] 工藤实弘,应用物理, **49**(1975),1110.
- [14] J.-M. Leger and H. T. Hall, *J. Less-Common. Metals*, **34** (1974), 17.
- [15] M. V. Nevitt, "In Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Metal" (Edited by P. A. Beck), pp. 123—127 (Interscience New York 1963).
- [16] 唐有祺编,结晶化学,高等教育出版社, 158 页 (1957).
- [17] L. Pauling, *J. A. C. S.*, **69** (1947), 542; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A196** (1949), 343.
- [18] B. B. 涅克拉索夫著(北京大学无机化学教研室等译),普通化学教程(下册), pp. 745—747 (1955 年 3 月北京第一版).
- [19] T. Millner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **292** (1957), 25.
- [20] F. L. Carter, *J. Metals*, **16** (1964), 98.
- [21] 尹道乐,物理, **4**(1975), 31.
- [22] G. R. Johnson and D. H. Douglass, *J. Low Temp. Phys.*, **14** (1974), 575.
- [23] H. Kawamanra and K. Tachikawa, *Phys. Lett.*, **55A** (1975), 65.
- [24] B. M. Пан и Дру., *ЖЭТФ, Письмо*, **21** (1975), 494.
- [25] 长沙矿冶研究所材料室、中国科学院物理研究所低温室  $Nb_3Si$  组,物理学报, **27**(1978), 613.
- [26] F. Galasso *et al.*, *Nature*, **198** (1963), 984.
- [27] M. D. Banus *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**(1962), 971; H. Holleck *et al.*, *Monatsh.*, **94**(1963), 473.
- [28] S. Geller, *Acta Cryst.*, **9** (1956), 885.
- [29] W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, "The Structure of Metals and Alloys" 3rd. ed. (London 1954), pp. 74—75 and American Institute of Physics Handbook 2ed (1963), Coordinating editor Dwight E. Gray.

1) 即使考虑到图 1 数据有误差,从最乐观的角度估计,  $Nb_3Si$  的  $T_c$  值至多也只能比  $Nb_3Ge$  略高一点。

## AN EMPIRICAL RULE FOR SUPERCONDUCTING A-15 TYPE COMPOUNDS

LUO QI-GUANG

*(Institute of Physics, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

A diagram which not only considers the transition of the structural type but also describes the rule of change of  $T_c$  in the A-15 compounds is given in this paper. From this diagram it can be seen that compounds with very high  $T_c$  ( $>25$  K) are not likely to exist in the A-15 series considered. In the Nb series, Nb<sub>3</sub>Ge probably has the highest  $T_c$ ; in V series, the  $T_c$  can still be expected to be raised ( $>17.1$  K), the  $T_c$  of V<sub>3</sub>Ge is likely to be raised to above 12 K. Examining the case of Nb<sub>3</sub>Si, one can not get the optimistic estimation as that of Geller. It is considered that Nb<sub>3</sub>Si of A-15 type obtained by present new technology is a non-ideal structure formed at the expense of the normal stoichiometric ratio or by a change of the ordinary atomic volume. On the basis of the relationship between  $T_c$  and radii ratio and on consideration of the radii ratio required by the ideal A-15 structure, the point of view presented in this paper does not agree with the various predictions that the Nb<sub>3</sub>Si might have a high  $T_c$  ( $>23$  K).