

Nb 对 C-15 相 V_2Zr 和 $V_2(HfZr)$ 系列 声子性能的影响

李际周 李竹起 叶春堂 吴善令 何 敏

(中国科学院原子能研究所)

徐云辉 郑志涛 周 立 尹道乐

(有色金属研究总院)

(北京大学物理系)

1983年3月28日收到

提 要

本文用中子飞行时间方法对 C-15 相的超导物质 V_2Zr , $V_2Zr_{0.9}$, $Nb_{0.05}$ 及 $V_2Hf_{0.5}$, $Zr_{0.5}$, $V_2Hf_{0.5}$, $Zr_{0.5}$, $Nb_{0.5}$ 的热中子非弹性散射谱作了测量,发现 Nb 的添加对 V_2Zr 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 系列的作用不同, V_2Zr 添加第三组元 Nb 后,超导临界温度 T_c 增加,声子频率“软化”,而 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 系列添加第四组元 Nb 后, T_c 略有下降,声子频率则“硬化”. $V_2Zr_{0.9}Nb_{0.05}$ 声子频率比 V_2Zr “软化”的结果与以前磁化率下降几何平均声子频率上升的结果^[1-4]不一致. 对于 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 加 Nb 后声子频率“硬化”的现象用角动量分波表象的能带论方法分析电-声作用得出的杂化理论作了解释^[5]

一、引 言

C-15 结构超导材料是很有前途的高场超导体. 关于 C-15 结构超导材料的超导机理有人作过一些研究^[1-5],他们主要是通过通过对低温下的晶格结构相变、比热异常、磁化率和电阻率等物性的研究来进行探索. 他们发现超导转变温度 T_c 与电-声耦合的强弱、声子频率的移动以及结构不稳定性等之间有着密切的联系,认为 C-15 相潜在的晶格不稳定性与高温超导电性紧密相关,低温结构转变的实际发生往往伴随着费密面附近电子态密度的下降和声子频率的上升,要起降低 T_c 的作用. 因此,抑制结构相变有可能提高 T_c .

Hafstrom 等人^[1], Kimura^[2], Марченко 等人^[3]和井上廉等人^[4]分别测定了 $V_2Hf_{1-x}Ta_x$, $V_2Zr_{1-x}Nb_x$ 和 $V_2Zr_{1-x}Hf_x$ 系列的磁化率和比热. 他们指出,磁化率 χ 主要由轨道项 χ_{orb} 和 Pauli 顺磁项 χ_p 组成. 忽略轨道项贡献随温度的变化后, $\chi(T)$ 随温度变化主要由 $\chi_p(T)$ 决定,而 χ_p 与费密面附近电子态密度 $N(E_F)$ 成正比,因而可以近似地认为磁化率的大小相对地表征着 $N(E_F)$ 的大小. 其所测 C-15 结构系列磁化率曲线有共同的趋势: $\chi(T)$ 随温度下降而上升,在结构转变温度 T_L 附近, $\chi(T)$ 达到极大值,然后随温度降低而陡降.

从比热异常的测量来看,当各系列分别随着 Ta, Nb, Hf 浓度 x 增大,比热异常逐渐减小,其跃变温度 T_L 也向低温方向移动,这时 T_c 普遍有所增加. 从比热及磁化率数据

直接计算的几何平均声子频率 $\omega_g(T)$ 开始随温度降低而下降, 到 T_L 处达极小值, 在发生结构相变后急速上升. 总括起来大致有这样的关系: 随着新添组分 x 的增加, T_c 单调上升, 比热异常和低温相变转换温度 T_L 逐渐减小, 常温下的磁化率 $\chi(300K)$ 单调下降, 从比热和磁化率数据计算出的常温下的几何平均声子频率 $\omega_g(300K)$ 单调上升 (个别点除外).

本文的目的之一是想通过热中子非弹性散射实验对有关系列的声子频率作直接测量, 以验证这些推测的可靠程度, 从而对 C-15 相超导机制作进一步的研究. 不久前发表的文献 [6] 已就 Nb 对 C-15 结构 V_2Zr 和 $V_2(HfZr)$ 系列的超导临界温度 T_c 的影响作了介绍, 本文的另一目的就是想要从新组元 Nb 的添加对声子频率分布的影响来进一步判断 V_2Zr 和 $V_2(HfZr)$ 系列的差异, 并对运用角动量分波表象的能带论方法得出的加强导带中 d-f 杂化可以提高 T_c 的理论作进一步的探讨.

二、实验方法和结果

1. 样品制备和鉴定

以纯度 99.9% 以上的 V, Hf, Zr, Nb 为原料, 精确配制挤压成型后, 在充氩非自耗电弧炉内反复熔炼 5—6 次, 以保证结构均匀, 然后在真空度 10^{-5} Torr 石英管中, 保持 $1200^\circ C$ 高温热处理 60h, 最后随炉冷却. 样品经过化学分析, X 射线衍射分析, 金相分析和电子探针显微分析, 证明含量与配比数一致, 相结构中 C-15 相占绝对优势 [6]. 所测定的晶格点阵常数列于表 1.

样品制成后首先用电感法中的频率法对其作了测量, 结果见表 1. 详见文献 [6].

表 1 超导临界温度 T_c 和晶体点阵常数 a_0

样 品	$T_c(K)$	$a_0(\text{\AA})$
V_2Zr	7.3	7.440
$V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$	8.7	
$V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$	10.0	7.406
$V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$	9.9	7.402

2. 热中子非弹性散射实验

热中子非弹性散射技术是研究晶格动力学特性的有效实验手段之一. 由于热中子所携带的能量与点阵元激发 (如声子) 的能量相当, 因此它与点阵原子碰撞时能激励点阵的元激发, 可用于测量元激发的能谱如声子谱. 初始能量为 E_0 的中子在样品上发生非弹性散射时, 由于产生或者湮灭声子, 散射后中子的能量等于 E_0 减去或者加上声子的能量, 这样我们从散射后不同能量的中子的强度分布可以得到声子能量的相对分布. 经过适当的计算, 可以推出声子的态密度.

实验工作是在原子能研究所重水反应堆旁的旋转晶体中子飞行时间谱仪上完成的, Ge(111) 单色器给出的单能中子初始能量 $E_0 = 54meV$, 测量方法和实验装置详见文献 [7].

C-15 结构的 V_2Zr , $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ 和 $V_2Hf_{1.5}Zr_{0.5}$, $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ 粉末样品重量各在 30g 左右,分别装在 0.2mm 厚的铝盒中,样品盒体积为 $5 \times 30 \times 50\text{mm}^3$. 样品对 54meV 中子的透射率分别为 80% 和 65% (含 Hf 样品). 为了减少中子的多次散射影响,在样品盒中每隔 7mm 横放一层 0.1mm 厚的铜片,把粉末样品隔开. 样品放置与中子入射方向成 45° ,在 90° 散射角附近记录散射中子. 样品到探测器之间的距离为 2m. 中子飞行时间谱的时间道宽为 $5\mu\text{s}$,中子弹性散射峰的半宽度 (FWHM 值)约为 $40\mu\text{s}$.

实验测量安排为有样品时测效应,空样品盒时测本底. 效应除要扣除空盒本底外,还要扣除与时间无关的本底. 在从中子飞行时间谱转换到散射中子能谱后,对探测器效率进行了修正. 最后对所得的弹性散射中子峰用高斯函数进行拟合,以便从非弹性散射中子谱的相应部分中扣除弹性散射“本底”. 由于弹性峰计数比非弹计数大得多,扣除后得到的小于 6meV 的能谱部分误差比较大,弃而不用.

四种样品的测量分别重复两次或两次以上,同一样品各次测量得到的峰位和谱的整个结构基本重复,并且每次实验所得到的向上散射 (声子湮灭) 和向下散射 (产生声子) 谱的峰位与结构也基本一致. 根据各轮的测量时间进行加权平均得到最后结果. 为了便于比较, V_2Zr 和 $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ 结果归一后示于图 1. $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ 结果归一后示于图 2. 没有对结果作分辨率和多次散射修正以及多声子修正. 图中横坐标为声子能量,三角表示该处的能量分辨,纵坐标为散射中子相对强度,所标误差棒为统计误差.

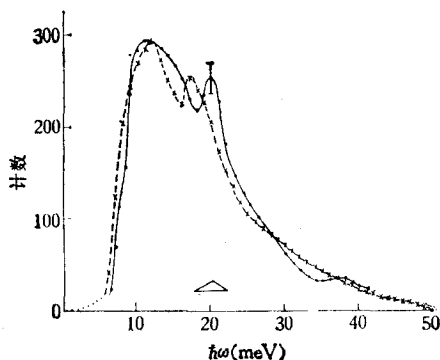


图 1 V_2Zr 和 $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ 非弹性散射中子谱的比较

—●—为 V_2Zr ; ---×---为 $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$

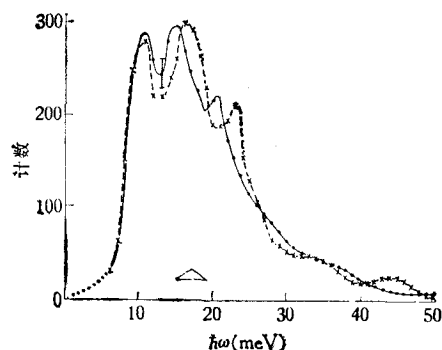


图 2 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ 非弹性散射中子谱的比较

—●—为 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$; ---×---为 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$

从图 1 可以看出, V_2Zr 系列的主峰可以看成两个,从两峰之间的谷和第二峰来看, $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ 比 V_2Zr 的谱“软化”约 2.5meV. 从图 2 可以看出, $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 系列的主峰可以看成三个,在添加第四组元 Nb 代替部分 Zr 原子后,第一峰和谷变化不明显,从第二峰、第三峰以及两峰之间的谷来看, $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ 比 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ “硬化”约 1.5—2.5meV.

三、结果讨论

C-15 结构的 V_2Hf 和 V_2Zr 系列在添加少量的第三组元 Ta, Nb, Hf 后, T_c 都有

增加^[1-4]。根据文献中报道的实验结果,在这种情况下,比热异常减小,结构转变温度 T_L 向低温方向移动,常温下的磁化率 $\chi(300\text{K})$ 减小,从而常温下的几何平均声子频率 $\omega_g(300\text{K})$ 应随之升高。即第三组元的添加削弱了电声相互作用,使声子硬化,从而抑制结构相变。这样, $N(E_F)$ 不致发生陡变,才使 T_c 有可能提高。但是就我们对 V_2Zr 和 $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ 的对比测量结果看来,在添加第三组元 Nb 后,与所预期的相反,声子频率不但没有硬化,反而略软。

对于 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$, 加入第四组元 Nb 后,我们确实发现了声子谱略有变硬的趋向。与 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 相比, $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ 的 T_c 并不是升高,而是略有下降。这个现象在 $V_2Zr_{0.5}Hf_{0.5}$ 加 Ta 后也同样发生, T_c 没有升高,而是有所下降^[8]。从低温电阻和比热实验结果来看, $V_2Zr_{0.5}Hf_{0.5}$ 加 Ta 后没有发现相变^[8],这说明低温结构相变虽被抑制,但 T_c 并没有上升。

以上结果说明,笼统地认为在 V_2Zr 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 中另一组元的添加必然导致声子硬化,从而可抑制晶格转变并提高 T_c 的观点至少无法全面解释我们的实验结果。

从所测样品的声子谱看出,在添加 Nb 后 T_c 有所增加的,声子谱则有所软化; T_c 减小的,声子谱则随之硬化。这表明,在目前情况下,弹性软化在一定程度上对提高 T_c 起了作用。从物理上说,弹性软化是电声子相互作用的体现,它表示晶格离子间相互作用势受到电子和离子相互作用的屏蔽,致使声子谱发生软化。被电子-晶格相互作用重正化后声子的频率可近似表示为^[10]

$$\langle\omega^2\rangle\cong\langle Q_0^2\rangle-\frac{4}{5}E_F N(E_F)\eta/M,$$

其中 Q_0 为裸声子频率, E_F 为费密能, η 为表征电声子耦合强度的 Mc Millan-Hopfield 参量, M 为离子质量。因此,无论是 $N(E_F)$ 的增加,或者是 η 增加,都会使声子频率软化。

如文献[6]所分析的那样,从 Matthias 价电子经验规律来看, $T_c \propto f(e/a)$ 。对 C-15 结构化合物来说,函数 $f(e/a)$ 同样在价电子原子比 $e/a = 4.7$ 和 6.5 处有极大值。当 V_2Zr 中的 Zr 被 Nb 取代一些, e/a 值便由 4.67 向最佳值 4.7 靠近,有利于 T_c 的提高。因此,可以认为 V_2Zr 添加 Nb 以后声子谱的软化来自价电子浓度的改变,使声子谱变软。

当然,在 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 中加 Nb 后, e/a 值也同样由 4.67 向最佳值 4.7 靠近,但 T_c 却不但未增加反而减小。这并不是因为 Matthias 规律被破坏了,实际上, Nb 的添加也可能使它的价电子浓度有所增大,但是 Nb 的添加也同时削弱了 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 中的 $4d-5d$ 原子间的相互作用,因而掩盖了它提高价电子浓度给 T_c 带来的好处^[6]。基于同样的缘故,我们可以认为由于 $4d-5d$ 原子间相互作用的削弱, $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 的 $4d-4f$ 能带杂化效应被削弱,以致 η 的减小起了主导作用,从而导致了声子的硬化。

这样,借助于应用角动量分波表象能带论方法所导出的 η 的近似公式^[9],我们从声子频率的角度解释了本实验所观察到的声子频率与 T_c 的关系。

参 考 文 献

- [1] J. Hafstrom, G. S. Knapp, A. T. Aldred, *Phys. Rev. B*, **17** (1978), 2892.

- [2] Y. Kimura, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **43** (1977), K 141; *Japan. J. Appl. Phys.*, **16**(1977), 517.
- [3] B. A. Марченко, B. M. Половов, *ЖЭТФ*, **78** (1980), 1062.
- [4] 井上廉, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, **39**(1975), 1266.
- [5] B. M. Пан, *ФТТ* **20** (1978), 2487; **21** (1979), 1875.
- [6] 徐云辉、周立、尹道乐, 物理学报, **31**(1982), 1183.
- [7] 李竹起等, 物理学报 **29**(1980), 1462.
- [8] 郑志涛、陈凌孚、周立、尹道乐, 低温物理, **4**(1982), 114.
- [9] 尹道乐、章立源、戴远东, 物理学报, **28**(1979), 841.
- [10] Gromesall, Gyorffy, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1286.

THE EFFECT OF Nb ON PHONONS OF SUPERCONDUCTORS C-15 V_2Zr AND $V_2(HfZr)$

LI JI-ZHOU LI ZHU-QI YE CHUN-TANG WU SHAN-LING HE MIN

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

XU YUN-HUI ZHENG ZHI-TAO ZHOU LI

(General Research Institute of Nonferrous Metals)

YIN DAO-LE

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

Inelastic neutron scattering spectra from superconducting material C-15 V_2Zr , $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ and $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$, $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ were measured by neutron time-of-flight method. It was found that the additional content of Nb influenced the superconducting transition temperature T_c and phonon frequencies of $V_2Zr_{1-x}Nb_x$ in a way different from that of $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5-x}Nb_x$. The T_c increases and the phonon frequencies "soften" with increasing x for the former, while the T_c slightly decreases and the phonon frequencies "harden" for the latter. The result that the phonon frequencies of $V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$ are softer than that of V_2Zr is somewhat in contradiction with the previous results, which show that the magnetic susceptibilities decrease and the geometric mean phonon frequencies increase^[1-4]. The result that the phonon frequencies of $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.3}Nb_{0.2}$ are harder than that of $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ can be considered as the result of hybridization of conduction band, which is studied for close-packed compounds by means of LMTO (linear combination of muffin-tin orbitals) method^[5].