

La₄Au 亚稳超导相的高压合成

王文魁 何寿安 刘志毅 徐小平

(中国科学院物理研究所)

王守证 黄新明

(北京大学物理系)

1983年3月3日收到

提 要

本文报道了利用非晶合金的高压变态,合成新亚稳超导相 La₄Au 的结果,非晶 La₈₀Au₂₀ 合金是用液态超急冷法制备的,合成条件为 80kbar、250℃,该相具有正交结构,晶格参数为 $a = 6.54 \text{ \AA}$, $b = 7.71 \text{ \AA}$, $c = 11.32 \text{ \AA}$,超导临界温度 T_c 达 5.5K,高于所有已知 La-Au 相的值。

镧在高压下显示特殊的超导电性^[1,2],它又是我国的富有元素,因此,关于镧系合金的高压研究是很有意义的。超导相的临界特性与其组成及结构有关,有关液态急冷及气相沉积 La-Au 合金的超导临界温度 T_c 与成分的关系的研究表明^[3-5], T_c 随 La 含量的增加而增加。急冷法所得到的是非晶及部分结晶相,气相沉积样品基本是非晶。平衡态 La-Au 系存在着 LaAu_{3.6}, LaAu₂, LaAu 及 La₂Au 等多种金属间化合物相^[6],此外,Johnson 等人^[3]在 726at% Au 的液态急冷 La-Au 合金中曾得到未知结构的亚稳相,但是,这些金属间化合物的 T_c 都不超过 3K。因此,如果能够合成富 La 的金属间化合物,无论从超导研究及晶体学角度都有价值。作者曾指出,利用非晶合金的高压变态,是合成新亚稳相的有效方法^[7-9], La-Au 系富 La 边具有组成为 84at% La 的共晶成分^[10],在此成分附近的合金,通过超急冷的方法很容易形成非晶态,本文报道从非晶 La₈₀Au₂₀ 合金出发,进行高温高压合成,得到新亚稳超导相的结果。

一、实验方法

液态淬火所用合金原料,是用电弧炉熔炼的,制取非晶合金时,使用单辊液态急冷装置,紫铜辊的直径为 320mm,转速为 2700min^{-1} ,所得样品为厚约 $18\mu\text{m}$ 、宽约 3mm 的薄带。淬态样品的 X 射线衍射花样为漫散环,说明其主要成分为非晶。高压实验采用 Belt 型高压容器,非晶样品装在特制的 BN 样品盒中,以防污染,有关高压装置及具体高压实验方法可见文献[11]。为与高压实验结果相比较,还进行了常压下的晶化热处理,为防止样品氧化,实验时将其封在真空石英管中。对高压及常压下各种热处理的样品,进行 X 射线结构分析,确定相的结构,所用装置为岛津 GX-3B 型衍射仪,使用 $\text{CuK}\alpha$ 线。 T_c 的测

定采用频率法,测量误差不大于 $\pm 0.1\text{K}$ 。

二、实验结果

实验得到该非晶合金常压下的晶化温度为 150°C 左右,估计高压下的晶化温度会略有提高,因此在高于 150°C 进行高压合成实验。

在 80 kbar , 250°C 附近,通过高温高压合成,得到了新的亚稳相,如图 1。所有可见的衍射峰都可以用正交结构来指标化,其晶格参数为 $a = 6.54\text{ \AA}$, $b = 7.71\text{ \AA}$, $c = 11.32\text{ \AA}$,它不同于任何已知的 La-Au 系的相,并且和镧的结构也不同,不可能是它的固溶体,因而,所形成的是新的单相金属间化合物。表 1 为指标化数据。它表明计算值与实验测定值符合得很好。

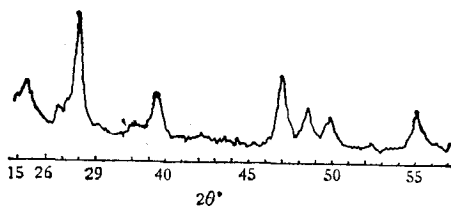


图 1 经 80 kbar , 250°C , 10 min 热处理的非晶 $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ 合金的 X 射线衍射线条 CuK_α 。

超导临界温度测定表明,以上正交相是个超导化合物,图 2 所得 T_c 为 5.5K , 转变宽度 $\Delta T_c = 0.3\text{K}$ 。转变宽度窄,说明被测样品的单相性好。

以上结果,与非晶态及常压下各种晶化处理的样品的数据,形成显著对比。图 3 的曲

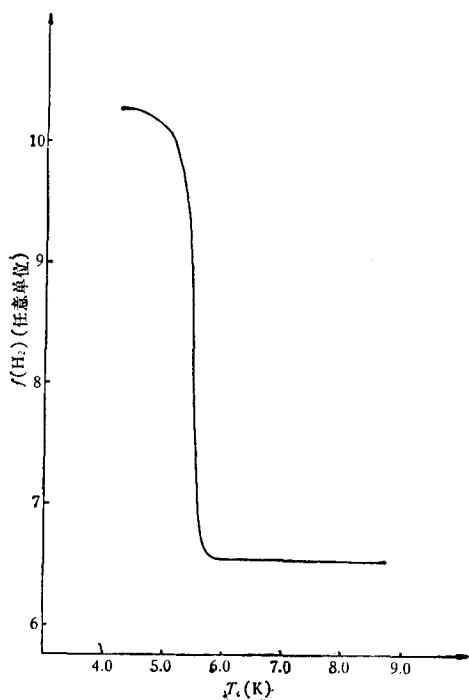


图 2 经 80 kbar , 250°C , 10 min 热处理的非晶 $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ 合金的 T_c 测定曲线

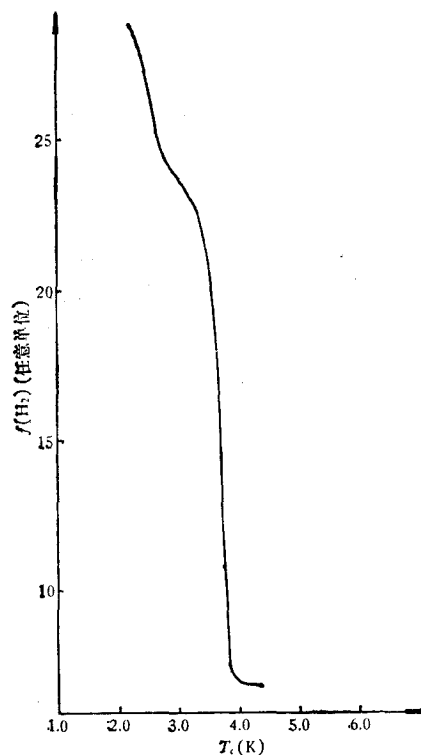
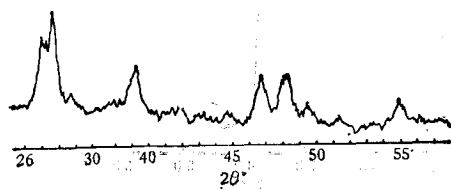
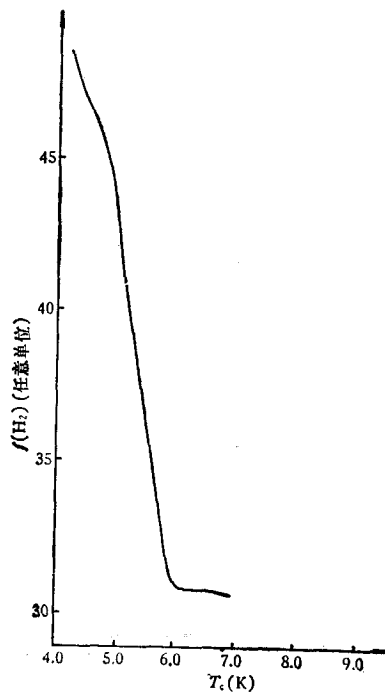


图 3 淬态超急冷 $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ 合金的 T_c 测定曲线

表 1 $a = 6.54 \text{ \AA}$, $b = 7.71 \text{ \AA}$, $c = 11.32 \text{ \AA}$

No	hkl	I/I_0	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$
1	101 002	m	0.0185	0.0185 0.0185
2	200	m	0.0556	0.0555
3	121 022	vs	0.0584	0.0585 0.0585
4	213	w	0.1072	0.1071
5	222 024	s	0.1140	0.1140 0.1140
6	040	s	0.1594	0.1598
7	321 224 125	s	0.1691	0.1694 0.1695 0.1696
8	042	m	0.1786	0.1784
9	143	m	0.2154	0.2154
10	161 062	w	0.3786	0.3787 0.3782
11	514	w	0.4306	0.4308
12	262	w	0.4340	0.4336
13	1110	w	0.4870	0.4870

线中有两个超导转变, 其 T_c 分别为 2.5K 及 3.7K, 后者相当于非晶态的临界温度^[3], 2.5K 的 T_c 来自杂相的超导转变, 从测定曲线上看, 它的含量很少. 图 4 和图 5 分别为样品的 X 射线衍射结果及 T_c 测量曲线, X 射线分析指出该样品是由 α -La 及未知相构成的多相物, 它的超导转变范围很宽, 具有明显的多相物超导转变的特征.

图 4 常压下经 250℃, 10min 热处理的非晶 $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ 合金的 X 射线衍射线条 $\text{CuK}\alpha$ 图 5 常压下经 250℃, 10min 热处理的非晶 $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ 合金的 T_c 测定曲线

三、讨 论

从非晶合金变态的角度,常压及高压下变态的首要差别是:常压下的变态是分解型的,非晶母体在晶化时,分解为多相混合物,但在 80kbar 压力下,非晶合金不分解,转变为单相金属间化合物相。在压力作用下,非晶合金的变态由分解型转变为非分解型,符合作者以前关于其它非晶合金的研究结果,但该合金在较低压力下就不分解,这可能同镧的压缩率比较大有关,在 80kbar 压力下,非晶合金已处于较高的压缩状态,原子的长距离迁移受到抑制,因而晶化时不发生多相分解^[7-9]。

80kbar 压力下非晶母体转变为单相正交结构相,因而可以认为该相的成分是 La_4Au 。

图 6 为作者所做的 La-Au 合金系已知相的平均原子体积随 Au 含量的变化曲线,它们大体成直线关系。高压合成所得正交相的晶胞体积为 $570.61 \text{ \AA}^3$,不难估计它含有 20 个原子,这样得到的平均原子体积为 $28.53 \text{ \AA}^3$,在图 6 中用圆圈给出,它小于直线关系的外推值,说明它的平均原子体积较小,因此可能是真实的高压相。

淬态样品中杂相的 T_c 为 2.5K,这与 Shull 等人所得非晶中杂相的 T_c ^[4] 相近。淬态 $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ 合金中存在 $\sim 2\text{K}$ 的未知结晶相,而高压下在同成分合金中形成的正交结构相的 T_c 提高到 5.5K,说明高压有利于获得 T_c 较高的超导相。

图 7 归纳了不同作者所得出的 La-Au 合金系 T_c 随 Au 含量的变化曲线^[4,5], T_c 随 Au 含量的增加而降低,实线为非晶态的结果,其转变宽度比较小,转变范围比较大的点是同时含有非晶及结晶相的点, La 含量较高的液态急冷合金的超导转变与纯 La 的相同,说明它是 La 的转变,而不是真实合金的超导转变^[3],在图中与 La 相同,用点线表示。粗实线为高压相的结果,高于合金超导相 T_c 曲线上相应点的值。章立源等人^[2]提出,在镧系化合物中, $d \leftrightarrow f$ 散射对平均电声矩阵元有重要贡献。加压使 d, f 带杂化效应增强及使原子平均体积缩小,均有利于超导,因此高压合成的亚稳相具有较高的 T_c 。Willer 等人^[12]

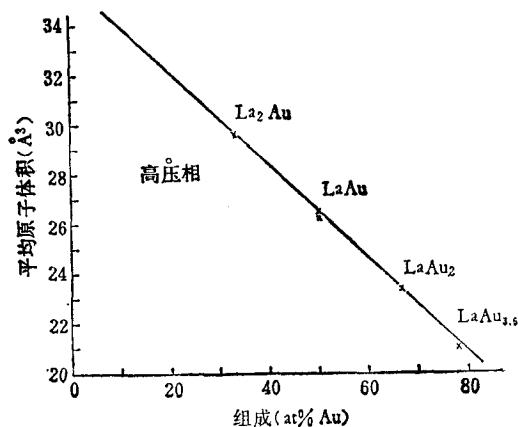


图 6

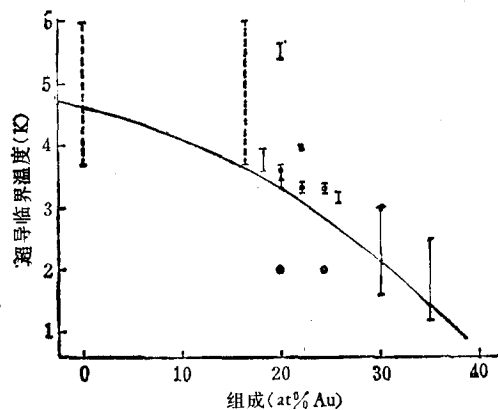


图 7 ●, ×, △, ○ 为文献 [4] 和 [5] 中的数据;
——为文献 [5] 的曲线; T. 为文献 [3] 的数据;
I 为本实验结果

认为非晶 La 系合金的 T_c 与电子浓度有关, 如果可以合成不同成分的高压相, 它们的 T_c 可能也随 Au 含量减小而增加, 并且其变化曲线将在图 7 的曲线之上。这样, 如能合成低含 Au 量的亚稳相, 其超导临界温度可能高于纯镧。

参 考 文 献

- [1] J. Wittig, *Comments Solid State Phys.* B, **1** (1974), 13.
- [2] 章立源、韩汝珊、张玉林, 低温物理, **4**(1982), 269.
- [3] W. L. Johnson, S. J. Poon and P. Duwez, *Phys. Rev. B*, **11** (1975), 150.
- [4] W. H. Shull and D. G. Naugle, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977), 1580.
- [5] J. S. Manning and C. V. Briscoe, *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 1177.
- [6] O. D. McMastevs and K. A. Gshneider, JR., *J. Less-Common. Met.*, **25** (1971), 135.
- [7] 王文魁, 日本东北大学博士学位论文, (1982), 仙台.
- [8] W. K. Wang (王文魁), H. Iwasaki, C. Suryanarayana, T. Masomoto, K. Fukamichi, Y. Syono and T. Goto, Proc. 4th Int. Conf. On Rapidly Quenched Metals, Ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (1981), Sendai, 663.
- [9] H. Iwasaki and W. K. Wang (王文魁) *Sci. Rep. RITU*, **A 29**(1981), 195.
- [10] G. Canneri, *Metallurgia ital.*, **23** (1931), 819.
- [11] 赵有祥、徐小平、陈红、王文魁, 物理, **8**(1978), 489.
- [12] J. Willer, C. Fritsch and E. Lüscher, *J. Less-Common Met.*, **77**(1981), 191.

HIGH PRESSURE SYNTHESIS OF La_4Au METASTABLE SUPERCONDUCTING PHASE

WANG WEN-KUI HE SHOU-AN LIU ZHI-YI XU XIAO-PING

(Institute of Physics, Academia Sinica)

WANG SHOU-ZHENG HUANG XIN-MING

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

In this paper, we report the synthesis of a new metastable phase La_4Au by means of high pressure high temperature treatment of an amorphous alloy. As starting material, the $\text{La}_{80}\text{Au}_{20}$ amorphous ribbons were prepared from melt by rapid quenching method. Synthesis conditions were found to be at about 80kbar and 250°C. This new phase has a orthorhombic structure with lattice parameters $a = 6.54 \text{ \AA}$, $b = 7.71 \text{ \AA}$ and $c = 11.32 \text{ \AA}$, and exhibits superconducting transition at $T_c = 5.5 \text{ K}$ which is higher than that of any known La-Au phases.