

低温高压及高温高压对 $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 非晶态 结构及超导性的影响

刘志毅 赵有祥 刘振兴
陈桂玉 王朝果 王守证¹⁾

(中国科学院物理研究所)

1982年3月2日收到

提 要

用X射线衍射照相、X射线衍射仪及透射电子显微镜分析了用液相淬火技术制备的 $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 合金样品,结果表明样品是非晶态结构. 差热分析(DTA)结果表明,非晶态样品的晶化温度 T_c 为 280°C 左右,玻璃温度 T_g 为 242°C 左右. 非晶态样品低温高压(流体静压法)试验结果表明:压力从 0 至 4.77 kbar, T_c 从 3.87 K 提高到 4.18 K. 高压下,超导前的剩余电阻与常压下相比较有明显下降. 非晶态样品经高温高压(25 kbar, $\sim 160^\circ\text{C}$, 40 min) 处理后, X 射线衍射仪分析结果表明:发生了由非晶态 $\rightarrow$ 晶态的结构相变. 相变产物由平衡相 α -La 和新的亚稳过渡相组成. 其 T_c 从 ~ 3.9 K 提高到 5.7 K, 该亚稳相结构与化学成分尚不清楚. 本文并对所获得的实验结果进行了讨论.

一、引 言

压力对稀土金属 La 及其化合物超导电性影响的研究,是人们感兴趣的问题之一. 因为纯 La 在低温高压下获得了纯元素中最高的超导转变温度,在低温、压力为 230 kbar, T_c 达 12.9 K^[1] 其理论研究也极为活跃^[2-7]. α -La 及 β -La 在常压下的超导电性研究已有很多报道^[8-12]. α -La 及 β -La 在低温高压(压力从 0—230 kbar) 下的超导电性研究则更为详细^[13-15]. 也有人^[16,17] 研究了某些稀土化合物在低温高压下的物性问题. 近年来,对稀土非晶态合金的超导电性开展了较深入的研究^[18-22]. 但 La 系非晶态材料在高压下的研究,目前报道不多. 这是一个有潜在价值的较为广阔的领域.

高压下,特别是高温高压下,稀土非晶态材料将发生结构相变,并随之而可能产生新的亚稳过渡相. 这显然为探索具有新性能的亚稳过渡相开辟一条可能途径. 与此同时,研究高压下非晶态的物性变化规律,对进一步了解非晶态结构会有帮助. 为此,作者用稀土非晶态 $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 在低于晶化温度 T_c 下进行了高温高压试验,观察了它所发生的非晶态相 $\rightarrow$ 晶态相的结构相变. 研究了相变产物的结构及超导电性,并研究了低温(液氮温度)下压力对非晶态合金超导电性及超导前剩余电阻的影响.

1) 现在北京大学物理系.

二、实验方法

1. 非晶态样品制备

将浸于矿物油中纯度为 99.9% La 块, 表面清洁处理后, 锯成边长为 1cm 正方体, 放入无坩埚悬浮熔炼液相淬火装置^[23]的加热线圈中, 在真空度为 $\sim 10^{-5}$ Torr 时, 充以高纯氩, 按文献[23]的方法将 La 淬火成厚度为 0.1mm 的有明亮金属光泽的薄带, 与表面处理过的 $\phi 1$ mm、纯度为 99.99% 铝丝, 按 4:1 原子配比称样, 并随即压成 $\phi 12 \times 12$ 圆柱体, 再进行悬浮熔炼, 真空度为 $\sim 10^{-5}$ Torr, 高纯氩保护, 浇成 $\phi 8$ 的圆棒, 再用带石英喷嘴的真空单辊法淬火, 真空度为 $\sim 10^{-5}$ Torr, 高纯氩保护, 紫铜单辊直径 $\phi 320$ mm, 转速 3300 rpm, 氩气压力 1.5—2.0 大气压, 淬火产物为厚 15—20 μm 、宽为 ~ 2.8 mm、长数米的薄带。

2. 结构分析

对淬火样品分别进行了 X 射线衍射照相、X 射线衍射仪及透射电子显微镜分析。

以 X 射线衍射作物相鉴定时, 用 Guinier-de Wolff 单色聚焦透射式粉末照相机拍照。相机分散常数为 4mm/ 1° 布拉格角, 用 Cu 靶和石英单色器产生 $\text{Cu } K_\alpha$ 辐射, 拍照条件: 管压 30kV, 管流 10mA 曝光时间为 24hr。

用 X 射线衍射仪对淬火样品进行结构分析, 采用 $\text{Cu } K_\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, Ni 滤光片滤光, 将待测薄带样品剪成条, 均匀地平置于玻璃板上, 用醋酸正戊脂稀释过的火棉胶一滴, 滴在样品上, 使之固定, 待干后即可进行实验。对用高温高压处理过的淬火样品同样用 X 射线衍射仪进行了分析。试验条件与上述相同。待测试样被研成细粉后, 均匀地置于玻璃样品板上, 用上述火棉胶一滴, 使样品固定后即可进行实验。

3. 差热分析 (DTA)

对淬火样品用国产 CR-G 型微差热分析仪进行了差热分析。当真空度为 10^{-2} — 10^{-3} 时充以高纯氩气。用 Pt-RhPt 热电偶测温。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为中性体, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用 99.999% 高纯铜作标样进行温度校正。此外, 还用国产 CDR-1 型差动热分析仪对淬火样品进行了扫描热分析, 扫描速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4. 超导转变温度 T_c 测试

用频率法^[24]测量了高温高压处理过的淬火样品的 T_c 。 T_c 定义为样品超导转变曲线中点所对应的温度。转变宽度定义为样品发生转变的 10% 和 90% 处所对应的温度之差。温度测量使用 AuFe-NiCr 热电偶, 温区为 $\geq 4.2\text{K}$ 。 T_c 的测量精度和重复性好于 0.1 K。

淬火薄带样品的低温电阻是用四引线法测量的。截取一段样品进行常压下的直流 T_c 测试, 然后在该段样品上取其一小段放入盒式高压装置内进行常压下的交流测试。同样使用四引线法, 通过频率为 37Hz, I 为 100 μA 的交流电, 常压下直流与交流测试结果相

差小于 0.05K, 说明测试结果是一致的. 样品经精确测试后再进行高压试验.

5. 低温高压试验

样品在装入盒式高压装置进行常压下的交流测试后, 再进行加高压试验. 样品压力是通过盒式高压装置, 采用静水压法获得的. 高压盒内的传压介质为煤油-扩散泵油的混合液. 压力测量是通过对纯铅块超导临界温度 T_c 随压力的变化而换算得到的. 电阻测量采用四引线法, 通过频率为 37 Hz 的交流电, I 为 100 μ A.

6. 高温高压试验

将 $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 非晶态带叠放入内径为 4mm、长 6mm 的氮化硼管中, 随后将其放入环状高温高压设备^[25] (高压锥形压头、容器外箍通水冷却) 中, 施以高压 (25kbar)、高温 ($\sim 160^\circ\text{C}$), 保温 40 min, 然后断电淬火. 待数分钟后, 将压力降至常压, 并从氮化硼管中剥离出试样. 高温高压设备中的压力, 是在室温下用 Bi I-II, BaI-II 和 Bi V-VI 的压力-电阻相变点标定的. 高压室中的温度是用石墨加热器所消耗的功率与石墨管中的温度之经验关系^[25]来调节的.

三、实验结果

1. 对淬火样品 X 射线衍射照相以及透射电子显微镜的观察表明. 样品均为非晶态结构.

2. 对淬火样品的 X 射线衍射仪分析结果表明, 淬火产物为典型的非晶态结构特征, 见图 1. 高温高压处理前后样品 X 射线衍射图分别见图 2 和 3. 由图 2 可见, 处理前的样

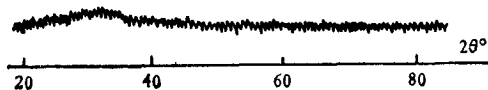


图 1

$\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

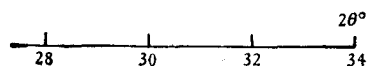


图 2

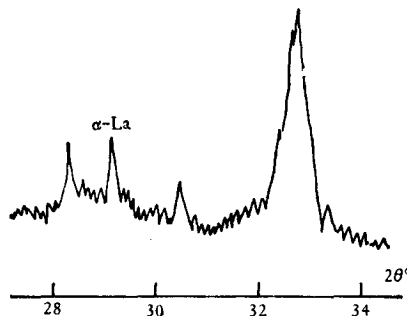


图 3

25kbar, $\sim 160^\circ\text{C}$ 处理 40min $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

品为典型的非晶态结构. 由图 3 可见, 非晶样品经高温高压处理后已发生了明显的由非晶态 $\rightarrow$ 晶态的结构相变. 对相变产物的结构分析表明: 晶态相中含有 $\alpha\text{-La}$ (HCP) 和未知相. 在二元 La-Al 系平衡相图^[26]中 (见图(6)) 存在着 La_3Al , LaAl , LaAl_2 , LaAl_3 和 LaAl_4 等五个金属间化合物. 相变产物中的未知相结构均不属于上述所有金属间化合物, 其结构、成分待定.

3. 热分析的结果表明: $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 非晶态的玻璃转变温度 T_g 为 242°C 左右, 其晶化温度 $T_{cr} \approx 280^\circ\text{C}$, 晶化过程呈现宽的缓慢放热峰, 晶化速度最大的温度 T_{cr} 为 498°C . 在升温过程通过玻璃转变温度后热分析曲线上呈现出多个小的放热峰. 并有吸热峰叠加在宽的缓慢放热峰上. 这表明在晶化过程中, 结构相变现象较为明显. 并伴随有 $\alpha\text{-La} \rightleftharpoons \beta\text{-La}$ 的转化吸热效应. 其晶化过程为一复杂的相变过程.

4. $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 非晶态经高温高压处理后的样品超导转变温度测试 (频率法) 结果见图 4.

$\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 非晶态常压下及低温高压下的超导转变温度电阻测量结果见图 5. 随着压力 P 从 1bar $\rightarrow$ 4.8kbar 增加, T_c 由 3.87K 提高到 4.18 K, 而样品超导前的剩余电阻率高压下 (4.8kbar), 与常压下比较, 有明显下降.

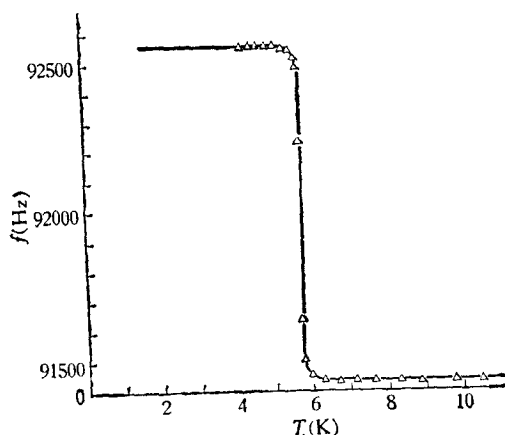


图 4

$T_c = 5.7\text{K}$, $\Delta T = 0.15\text{ K}$

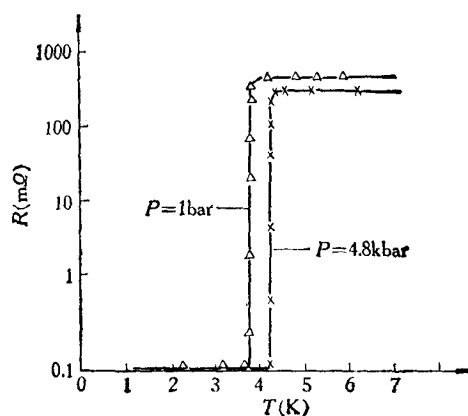


图 5

四、讨 论

对稀土合金 $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 用液相高速淬火技术获得的淬火样品, 经 X 射线衍射照相、X 射线衍射仪及透射电子显微镜分析的结果表明样品是较典型的非晶态结构. 其非晶态样品的 T_c 测试结果与最近其他作者报道的结果^[22]一致. 对 $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ 非晶态差热分析的结果表明其晶化温度 T_{cr} 为 280°C 左右. 玻璃转变温度 T_g 为 242°C 左右. 晶化后由 ($\alpha\text{-La} + \text{La}_3\text{Al}$) 两相组成. 由图 6 可见与平衡相图中相应成分的结晶相是相同的. 且非晶态 $\rightarrow$ 晶态的相变过程甚为复杂, 这可能与晶化过程的相变与 $\alpha\text{-La} \rightleftharpoons \beta\text{-La}$ 同素异构相变同处于这一温度附近有关.

低温高压实验结果,表明 $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}$ 非晶态超导转变温度 T_c 随压力增加而升高. 这一结果与最近报道^[22]的实验结果是一致的. 这可解释为由于施加高压,导致无序体系中

La-La 原子间的距离发生变化,使得费密能级 (E_F) 变化,电子态密度 (N_0) 发生改变而导致 T_c 升高.

在我们的实验中,已观察到低温高压 (4.8kbar) 下非晶态样品超导前的电阻率相对常压下有明显下降. 这一实验结果,可能从目前能广泛应用的最好的非晶态结构模型^[27]——“硬球无规密堆集”模型 (DRPHS) 得到解释. 该模型的描述是指一组等尺寸的硬球无规地堆集在一起,然后用揉搓使其尽可能地致密. 高压处理的结果,将会使得硬球密堆集结构所特有的多面体间隙 (或称“空洞”),得以部分消除,结构更趋致密,也更均匀一致. 非晶态的电阻来源于传导电子 (电子波) 被无规密堆集的玻璃结构散射,因而电阻率对结构是十分敏感的. 高压处理既然会影响非晶态的结构,它当然也会影响非晶态的电阻率.

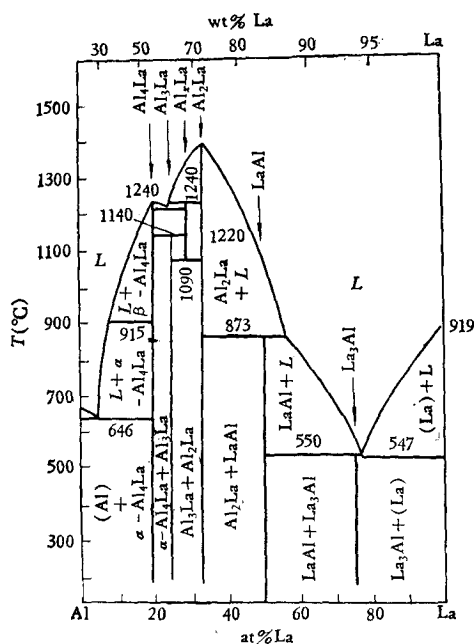


图6 La-Al 二元系相图

实验观察到在低于晶化温度 T_{cr} 以下高温高压,样品便发生了非晶态→晶态的结构相变. 相变产物为 (α -La+未知相),而 T_c 从非晶态的 $\sim 3.9\text{K}$ 变为晶化后的 5.7K . α -La 的 T_c 在通常为 4.87K ^[8]. 可以初步认为, 5.7K 是未知相的超导转变温度.

$\text{La}_{50}\text{Al}_{20}$ 非晶态的非晶态→晶态的结构相变发生在玻璃转变温度 T_g 以下,这可能与压力效应有关. 在高压下将使原子趋向更加密集的有序排列,这有利于晶化,温度提高将使得无序体系中原子与原子间的扩散加剧,亦有利于晶化. 压力和温度的综合结果,导致 $\text{La}_{50}\text{Al}_{20}$ 非晶态在 T_g 以下即发生非晶→晶态的结构相变.

非晶态合金成分一般选择在二元平衡相图的深共晶点附近,平衡冷却条件下,多为两相. 非晶态经高温高压处理,原子有可能发生重新组排,从而有可能获得新的亚稳过渡相,获得新性能的材料. 开展对非晶态材料的高温高压下结构相变的研究,这也为探索新材料开辟了一条可能的途径.

本工作得到李林教授的指导,并得到赵忠贤同志的热情帮助. 杨大宇、韩顺辉、马小华、王瑜同志协助进行了样品的部分分析测试工作,一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] H. Balster and J. Wittig, *J. Low Temp. Phys.*, **2**(1975), 377.
- [2] Kordo, *Prog. Theor. Phys.*, **29**(1963), 1.
- [3] D. C. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.*, **11**(1963), 205

- [4] C. G. Kuper, *Phys. Rev.*, **134A**(1964), A15.
- [5] C. F. Ratto, B. Coghlin, *Adv. Phys.*, **18**(1969), 489.
- [6] D. Glözel, *J. Phys. F. Metal Phys.*, **8**(1978), L163.
- [7] 章立源、尹道乐、韩汝珊, 低温物理, **2** (1980), 93.
- [8] D. L. Johnson and D. K. Finnemore, *Phys. Rev.*, **158**(1967), 376.
- [9] T. Satoh, T. Ohtsuka, *Phys. Letters* **20**(1966), 565.
- [10] D. K. Finnemore, D. L. Johnson, J. E. Ostenson, F. H. Spedding and B. J. Beaudry, *Phys. Rev.*, **A550**(1965), 137.
- [11] J. Muller and M. Risi, *Helv. Phys. Acta*, **33**(1960), 459.
- [12] F. Heiniger, E. Bucher, J. P. Maita and P. Descouts, *Phys. Rev. B*, **8**(1973), 3194.
- [13] T. F. Smith and W. E. Gardner, *Phys. Rev.*, **146**(1966), 291.
- [14] J. J. Hanser, *Phys. Rev. Lett.*, **17**(1966), 921.
- [15] M. B. Maple, J. Wittig and K. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **23**(1969), 1375.
- [16] T. F. Smith and W. E. Gardner, *Phys. Rev.*, **146**(1966), 291; **138**(1965), A484.
- [17] T. F. Smith and H. L. Luo, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1967), 569.
- [18] W. L. Johnson, S. J. Poon and P. Duwez, *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 150.
- [19] W. L. Johnson and S. J. Poon, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 1787.
- [20] W. H. Shull and D. G. Naugle, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(1977), 1580.
- [21] K. Agyeman, R. Müller and C. C. Tsuei, *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 193.
- [22] H. J. Schink, H. V. Löhneysen and W. Sander, K. Samwer, Proceedings of the 16th International Conference on Low Temperature Physics LT-16, Part I-Contributed papers, 389.
- [23] 刘志毅、毕文、刘振兴, 低温物理, **2** (1981), 144.
- [24] 王守证, 低温物理, **2** (1980), 27.
- [25] 赵有祥、徐小平、陈红、王文魁, 物理学报, **28** (1979), 872.
- [26] *Philips Research reports*, **20**(1965), 337.
- [27] R. W. Cahn, *Contemp. Phys.*, **21**(1980), 43.

INFLUENCE OF LOW TEMPERATURE HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE HIGH PRESSURE TREATMENT ON STRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY OF AMORPHOUS ALLOY $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$

LIU ZHI-YI ZHAO YOU-XIANG LIU ZHEN-XING
CHEN GUI-YU WANG CHAO-GUO WANG SHOU-ZHENG
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The rapidly quenched $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ alloy is amorphous. At atmospheric pressure, its crystallization temperature and glass temperature are $\sim 280^\circ\text{C}$ and $\sim 242^\circ\text{C}$ respectively, according to DTA measurements. The superconducting transition temperature T_c increases from 3.87 to 4.18K, in the hydrostatic pressure range of 1—4770 bars, while its residual resistance decreases significantly. After high pressure-high temperature treatment (25 kbar, $\sim 160^\circ\text{C}$, 40 min), amorphous $\rightarrow$ crystalline transition of $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ alloy occurs, as disclosed by X-ray diffraction method. The product consists of α -La phase and a new metastable phase, and its T_c increases from 3.9 to 5.7 K. Some preliminary discussion on the experimental results are also presented.