

非晶态合金 $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ 晶化过程中 生成的新亚稳超导相

秦志成 何寿安 刘振兴 王文魁

(中国科学院物理研究所)

1985年7月3日收到

提 要

本文报道了在非晶态合金 $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ 晶化过程中生成新亚稳超导相的实验结果. 非晶态合金 $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ 是用液态急冷法制备的, 该合金经 250°C , 30min 热处理后, 得到了一个新的亚稳超导相, 该相具有正交结构, 其晶格参数为 $a = 9.121 \text{ \AA}$, $b = 6.821 \text{ \AA}$, $c = 3.833 \text{ \AA}$, 超导临界温度 T_c 为 3.02K , 高于目前已知的 La-Si 系超导相的 T_c 值^[1,2].

一、引 言

镧的超导电性具有引人注意的特点^[3], 高压下其 T_c 值高达 12K ^[4], 这是迄今所知的元素超导体中临界温度最高的. 因此, 关于镧系合金的研究很受重视, 提出了合成镧系超导化合物的设想.

非晶态是非平衡态, 一些研究结果表明, 某些非晶态合金在晶化时需经历亚稳相后才能达到稳定的结晶相^[5-7], 鉴于某些亚稳态材料可能有利于超导性^[8], 而且, 非晶态物质与晶态物质不同, 其组成元素是在原子尺度内均匀混合的, 只要不影响非晶态的形成, 其成分可自由选择, 这就为得到不同化学配比的化合物提供了极为有利的条件. 我们选用非晶态合金 $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ 做为初始材料, 对其进行热处理, 下面介绍该非晶态合金在晶化过程中生成的新亚稳超导相的结果.

二、实 验 方 法

淬态样品为宽约 2mm, 厚约 $20\mu\text{m}$ 的薄带, 经化学分析, 其成分为 La-28at% Si.

进行热处理时, 为防止样品氧化, 将其密封在石英管中, 在整个热处理过程中, 对密封系统连续进行抽气, 以保持一定的真空度.

采用 X 射线粉末照相法, 对经各种不同温度热处理后的样品进行结构分析, 所用 X 射线为 CrK_α 线, 照相时使用 114.6mm 德拜相机. 超导转变温度采用四引线交流电阻法测定, 对经某些温度处理后的样品, 为鉴别是否含有不同的超导相, 还同时使用了电感法进行测定.

三、实验结果

1. 淬态样品的相变过程

如图 1 (见图版 I) 所示, 淬态样品的 X 射线衍射花样为漫散的环, 这说明它确是非晶态.

经各种不同温度热处理后的样品的 X 射线衍射结果表明, 该非晶态合金在 250℃ 时开始晶化. 表 1 为经 250℃, 30min 热处理后样品的 X 射线衍射数据, 结构分析表明, 它们分别属于 La_5Si_3 及另一未知结构相的衍射线.

表 1 经 250℃, 30min 热处理后, 样品的 X 射线衍数据 (CrK_α 线)

样品编号	d_{obs}	I/I_0^*	相	样品编号	d_{obs}	I/I_0^*	相
1	3.45	10	La_5Si_3	12	1.714	5	La_5Si_3
2	3.337	15	未知	13	1.561	5	La_5Si_3
3	3.035	50	未知	14	1.546	10	未知
4	2.941	35	未知	15	1.523	15	La_5Si_3
5	2.812	30	La_5Si_3	16	1.464	10	未知
6	2.734	40	未知	17	1.394	15	La_5Si_3
7	2.551	15	未知	18	1.367	10	La_5Si_3
8	2.452	30	未知	19	1.334	10	未知
9	1.963	5	未知	20	1.301	5	未知
10	1.782	15	La_5Si_3	21	1.234	10	未知
11	1.744	5	La_5Si_3				

* 为便于相互比较, 表中 I_0 系指本工作中所得到的各衍射照片中, 未知相最强衍射线的最高强度.

随着热处理温度的提高, 未知相及 La_5Si_3 相的衍射线数逐步增多、衍射强度逐渐增强. 图 2 (见图版 I) 为样品经 300℃, 30min 热处理后的 X 射线衍射照片. 由图 2 中可以看出, 此时漫散的非晶环已完全消失, 但样品的相组成仍然是 La_5Si_3 + 未知相, 即非晶全部转变成了 La_5Si_3 和未知相. 经 350℃, 30min 热处理后, 样品的 X 射线衍射照片与图 2 完全相同.

当进一步提高热处理温度时, 该未知相的衍射线逐步减少, 衍射强度变弱, 同时开始出现 $\beta\text{-La}$ 及 La_5Si_2 的衍射线. 这说明该未知相是一个亚稳相, 其稳定化温度达 350℃.

样品经 400℃, 30min 热处理后, 其 X 射线衍射数据列于表 2. 这时未知相的衍射线已全部消失, 合金的相组成为 La_5Si_3 + $\beta\text{-La}$ + La_5Si_2 .

2. 未知亚稳相的结构分析

表 3 为上述未知亚稳相的 X 射线衍射实验及指标化计算数据, 指标化计算结果表明该未知亚稳相具有正交结构, 其点阵常数为 $a = 9.121 \text{ \AA}$, $b = 6.821 \text{ \AA}$, $c = 3.833 \text{ \AA}$. 它不同于任何已知的 La-Si 相, 而且和 La 的结构也不同, 不可能是 La 的固溶体, 而是一个新的金属间化合物. 由表 3 可以看出, 其晶面间距的观测值与计算值符合得很好.

表 2 经 400°C , 30min 热处理后, 样品的 X 射线衍射数据 (CrK_α 线)

样品 编号	hkl	I/I_0	d		相	样品 编号	hkl	I/I_0	d		相
			d_{obs}	d_{calc}					d_{obs}	d_{calc}	
1	112	5	4.385	4.388	La_3Si_3	20	312 423	80	1.662	1.669 1.662	La_3Si_3
2	200	10	3.956	3.975	La_3Si_3	21	430 311	80	1.598	1.590 1.599	La_3Si_3 $\beta\text{-La}$
3	202	35	3.440	3.459	La_3Si_3	22	222	30	1.529	1.531	$\beta\text{-La}$
4	111	80	3.046	3.062	$\beta\text{-La}$	23	431 501	10	1.487	1.486	La_3Si_2
5	201	50	2.966	2.962	La_3Si_2	24	103	20	1.473	1.473	La_3Si_2
6	213	100	2.828	2.831	La_3Si_3	25	412 113	5	1.449	1.456 1.448	La_3Si_2
7	200 204	90	2.638	2.652 2.631	$\beta\text{-La}$ La_3Si_3	26	332	20	1.431	1.431	La_3Si_2
8	115	50	2.508	2.512	La_3Si_3	27	203	10	1.413	1.402	La_3Si_2
9	006	30	2.353	2.340	La_3Si_3	28	440 521	40	1.394	1.391 1.390	La_3Si_2
10	301 002	20	2.261	2.266 2.250	La_3Si_2	29	530 515	25	1.367	1.363	La_3Si_3
11	320 311	10	2.177	2.183 2.178	La_3Si_2	30	441	15	1.328	1.329	La_3Si_2
12	400 321	45	1.961	1.968 1.964	La_3Si_2	31	600	10	1.308	1.312	La_3Si_2
13	402 411	30	1.908	1.912 1.910	La_3Si_3 La_3Si_2	32	601	15	1.261	1.259	La_3Si_2
14	220 330	70	1.869	1.875 1.874	$\beta\text{-La}$ La_3Si_3	33	620 611	10	1.242	1.244 1.243	La_3Si_2
15	401	5	1.813	1.803	La_3Si_2	34	331	50	1.217	1.217	$\beta\text{-La}$
16	413	50	1.785	1.783	La_3Si_3	35	621	15	1.204	1.199	La_3Si_2
17	306	30	1.755	1.754	La_3Si_3	36	403	10	1.196	1.193	La_3Si_2
18	331	15	1.719	1.715	La_3Si_2	37	420 541	70	1.186	1.186	$\beta\text{-La}$ La_3Si_2
19	316	10	1.711	1.713	La_3Si_3						

从上述淬态合金的晶化过程可看出, 经 350°C 以上的高温处理时, 该合金的相组成发生由 $\text{La}_3\text{Si}_3 + \text{新正交亚稳相}$ 向 $\text{La}_3\text{Si}_3 + \beta\text{-La} + \text{La}_3\text{Si}_2$ 的转变。为进一步确认此转变, 我们对淬态样品首先经过 350°C , 30min 的热处理, 并由 X 射线衍射分析证明这时样品的相

表 3 未知亚稳相的X射线衍射实验及指标化计算结果 (CrK α 线)

$$a = 9.121 \text{ \AA}, \quad b = 6.821 \text{ \AA}, \quad c = 3.833 \text{ \AA}$$

样品 编号	hkl	I/I_0	d		样品 编号	hkl	I/I_0	d	
			d_{obs}	d_{calc}				d_{obs}	d_{calc}
1	101	15	3.524	3.534	15	231	25	1.792	1.797
2	011	45	3.337	3.342	16	140	30	1.676	1.676
3	111	20	3.135	3.138	17	141	50	1.546	1.536
4	300	100	3.035	3.040	18	600	20	1.519	1.520
5	201	80	2.941	2.934	19	340	20	1.487	1.487
6	220	90	2.734	2.731	20	402 032	40	1.464	1.467 1.465
7	021	45	2.551	2.548	21	620 341	20	1.386	1.389 1.387
8	121	75	2.452	2.454	22	531	25	1.337	1.334
9	400	35	2.292	2.280	23	502 332	30	1.324	1.321 1.320
10	221	25	2.222	2.224	24	700 512	20	1.300	1.303 1.297
11	410	25	2.158	2.163	25	013	20	1.254	1.256
12	401	40	1.963	1.960	26	203	20	1.235	1.230
13	411	15	1.850	1.857	27	023	20	1.195	1.196
14	412	15	1.816	1.810	28	303	35	1.179	1.179

组成为 La_3Si_3 + 新正交亚稳相。然后,将该样品进一步经 450°C , 30min 热处理,其X射

线衍射花样与直接由淬态经 450°C , 30min 热处理后的样品的X射线衍射花样完全相同。这一转变意味着新正交亚稳相中 La 的含量高于 La_3Si_2 中 La 的含量。如欲进一步确定该新亚稳相的空间群及原子坐标等,需知道其原子组成比及密度等实验数据,但由于未能获得单相的新亚稳相合金,这些数据都难以测定。

3. 新正交亚稳相的超导临界温度的测定

图 3 为用四引线电阻法测得的经 300°C ,

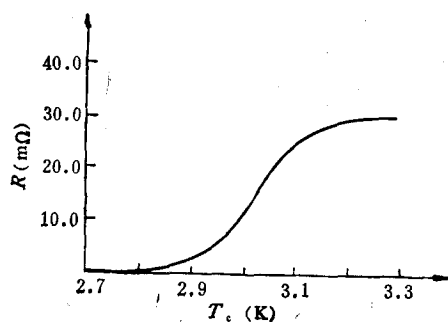


图 3

30min 热处理后的样品的超导转变曲线,其超导转变温度 $T_c = 3.02\text{K}$, 转变宽度 $\Delta T_c = 0.4\text{K}$. 此 T_c 值高于 La-Si 系合金中唯一的已知超导相 LaSi_{2-x} 的 T_c 值.

经 450°C , 30min 热处理后的样品, 由四引线电阻法测得其超导转变温度 $T_c = 5.98\text{K}$, $\Delta T_c = 0.15\text{K}$, 这恰好是 $\beta\text{-La}$ 的超导转变温度^[9].

因没能得到单相的新亚稳相合金, 为排除合金中尚存在其它超导相的可能性, 对上述两种条件下的样品我们还采用电感法进行了测量. 结果表明, 上述两种样品中均不存在另外的超导相. 而且, 用电感法所测得的 T_c 值也与电阻法测得的相符. 由于上述两种样品中都含有 La_5Si_3 相, 而且经 450°C , 30min 热处理的样品中只存在唯一的超导相 $\beta\text{-La}$, 所以可以断定 La_5Si_3 不是超导相. 此外, 由结构分析结果知道, 经 300°C , 30min 热处理后的样品中, 只存在 La_5Si_3 及新亚稳相两个相, 故 $T_c = 3.02\text{K}$ 只可能是此新亚稳相的超导转变温度.

四、讨 论

非晶态合金 $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ 晶化过程中出现正交结构的新亚稳超导相, 这与赵有祥等人所指出的, 在常压及较低的压力下, 非晶态合金 La_3Si 晶化过程中存在一个亚稳相区^[7]相符.

淬态样品经 450°C , 30min 热处理后, 结构分析结果表明其中含有 $\beta\text{-La}$, 超导测量恰好测得该样品的 T_c 值与 $\beta\text{-La}$ 的 T_c 值相同, 这说明超导测量结果与结构有很好地对应关系.

镧有很高的压缩率, 而且非晶态合金的密度又低于同成分的稳定态合金. 因此, 可以预计非晶态合金 $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ 晶化过程中的压力效应将会是很显著的. 所以, 进一步研究此正交结构新亚稳超导相在高压下的稳定性并探索合成其它新的亚稳相将是很有意义的.

作者感谢李林教授所领导的研究组成员在低温测量中所给予的支持和帮助, 以及刘志毅同志为本工作提供了良好的非晶态样品.

参 考 文 献

- [1] B. T. Matthias, E. Corenzwit and W. H. Zachariasen, *Phys. Rev.*, **112**(1958), 89.
- [2] W. E. Henry, C. Betz and H. Muir, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **7**(1962), 474.
- [3] 章立源、尹道乐、韩汝珊, 低温物理, **2**(1980), 93.
- [4] M. B. Maple, J. Witting and K. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **23**(1969), 1375.
- [5] Y. Waseda, H. Okazaki, T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, **12**(1977), 1927.
- [6] 郭可信、梁金忠等, 物理学报, **31**(1982), 988.
- [7] You-xiang Zhao and D. L. Decker, *Solid State Communications*, **52**(1984), 889.
- [8] 王守钰、刘志毅等, 低温物理, **6**(1984), 104.
- [9] 管维炎、李宏成、蔡建华、吴杭生, 超导电性物理基础, 科学出版社, (1981), p. 10.

NEW METASTABLE SUPERCONDUCTING PHASE FORMED DURING PROCESS OF CRYSTALLIZATION IN $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ AMORPHOUS ALLOY

QIN ZHI-CHENG HE SHOU-AN LIU ZHEN-XING WANG WENG-KUI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, we report the synthesis of a new metastable superconducting phase formed during the process of the crystallization of amorphous $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ alloy. As starting material, the $\text{La}_{72}\text{Si}_{28}$ amorphous ribbons were prepared from melt by rapid quenching method. The new metastable phase appeared when the amorphous sample was treated at 250°C for 30 minutes. This phase has a orthorhombic structure with lattice parameters $a=9.121\text{\AA}$, $b=6.821\text{\AA}$ and $c=3.833\text{\AA}$, and exhibits superconducting transition at $T_c=3.02\text{ K}$ which is higher than those of all the known La-Si phases.