

碳含量对 Y-Ni-B-C 超导相的形成与 临界温度的影响

王芳卫 严启伟 袁 鹏 沈保根 张泮霖

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 7 月 19 日收到修改稿)

报道 ThCr_2Si_2 型结构的四元金属间化合物 $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}_x$ 的形成与超导电性. 当碳配比含量 $x=0.9-1.2$ 时, 电弧熔炼的合金结晶为较好的 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 单相. 当 $x<0.8$ 或 $x>1.2$ 时, 合金中虽仍以 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 为主相, 但杂相明显增加. 超导转变温度 T_c 随碳含量增加明显分为两个台阶. $x\leq 0.8$ 时, T_c 约为 12.5 K; $x\geq 0.9$ 时, T_c 约为 15 K.

PACC: 7410

1 引 言

Cava 等^[1]报道具有 ThCr_2Si_2 结构的四元金属间化合物 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 和复相 Y-Pd-B-C 具有超导电性, 且后者的超导临界温度高达 23 K, 可与传统的 A15 相超导体 Nb_3Ge 相媲美. 人们认为找到了一类新的高温超导体, 对该类化合物进行了广泛的研究, 以探求其超导的起因及超导与磁性的相互作用. 尽管该类化合物与高温超导铜氧化物一样都是多元化合物, 且具有明显的层状结构, 但也与铜氧化物有明显的区别, 如该化合物具有三维金属电性, 不存在金属绝缘体转变等. 理论计算^[2]表明, 该类化合物仍属传统超导体的范畴, 不太可能出现像铜氧化物的高温超导电性. 中子衍射^[3]实验表明, 在超导临界温度以下, 稀土元素存在明显的磁有序. 超导和磁有序的共存又一次激起了人们对磁有序与超导相互作用的研究. 实验表明, 稀土元素的替代对超导温度的影响基本满足 de Gennes 标度率^[4]; 过渡金属元素的替代^[5]明显地降低超导温度, 说明 Ni 是该化合物超导的决定性因素, 与理论计算结果一致. 同时, 也有少量工作研究了不同 B, C 成分下化合物的超导电性^[6]. 本文将较系统地报道间隙碳原子的含量对 1221 超导相形成和超导温度的影响.

2 实 验

$\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.5, 2.0$) 样品由电弧熔炼获得. 原材料为块状金属钇(纯度为 99.9%)、镍丝(99.99%)、硼粉(98%)及碳粉(99.9%). 熔炼前将相应比例的硼粉和碳粉均匀混合, 并压制成薄片, 然后与相应量的 Y, Ni 熔炼成合金. 为保证合金锭的均匀性, 扣状合金被翻转熔炼 4 次. 熔炼好的合金在真空中 1000 °C 下退火

24 h.

用 X 射线粉末衍射技术检查合金的相组成及确定化合物的晶胞参数. 合金的磁化强度的温度依赖关系用超导量子干涉器(SQUID)磁强计测定.

3 结果及讨论

X 射线衍射表明: 当 $x = 0.9-1.2$ 时, 尽管样品中含有少量的未知杂相(约 5%—10%), 主相为 1221 超导相; 当添加的碳含量偏离这一区间时, 虽仍有较明显的 1221 超导相, 但杂相含量明显增加(如图 1). 以 $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 型结构^[1](空间群为 $I4/mmm$) 为原型, 计算了 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 化合物的理想 X 射线衍射谱. 因四方结构 1221 超导相的晶胞参数 a, c 相差很大($c/a \approx 3$), 理想的 X 射线衍射强度计算时, 加入了择优取向修正. 计算结果与正比分样品的实验测量值比较, 发现两者相当符合(见表 1).

指标化 1221 超导相的衍射峰可得该相的晶胞参数(见表 2). 低碳含量端($x \leq 1.0$)时, 1221 超导相的晶胞参数 a, c 和晶胞体积 v 均随碳的添加量增加而增大(见图 2). 高碳含量端($x > 1.0$)时, 晶胞参数几乎不随碳含量变化, 出现明显的饱和现象. 结果说明 1221 超导相的间隙碳含量的最大量应为 1.

表 1 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 化合物的 X 射线衍射峰指标 hkl 、面间距 D 、衍射强度的计算值 I_{cal} 和实验值 I_{obs}

hkl	D/nm	I_{cal}	I_{obs}
002	0.5279	5	4
101	0.3350	16	14
004	0.2637	100	100
110			
103	0.2491	22	16
112	0.2255	75	74
114			
105	0.2024	10	6
200	0.1764	8	12
006			
202	0.1718	1	0
211	0.1560	4	5
204	0.1466	13	8
213			
116	0.1436	32	25
107	0.1385	5	2

表 2 电弧熔炼的 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}_x$ 样品中 1221 超导相的晶胞参数 a, c , 晶胞体积 v 和超导转变温度 T_c .

x	a/nm	c/nm	v/nm^3	T_c/K
0.6	0.3512	1.0521	0.1297	12.3
0.7	0.3516	1.0525	0.1301	12.3
0.8	0.3520	1.0529	0.1304	12.5
0.9	0.3523	1.0532	0.1307	14.6
1.0	0.3525	1.0535	0.1309	14.8
1.2	0.3525	1.0537	0.1309	14.5
1.5	0.3527	1.0534	0.1310	14.7
2.0	0.3525	1.0538	0.1309	15.0

合金的超导温度由磁化强度的温度关系确定. 图 3 给出典型的 $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0.6, 1.0$) 样品在 1600 A/m 下测得的 $M-T$ 曲线. 零场冷却时, 样品的磁屏蔽效应几乎达到 100%, 近似为一理想抗磁体. 但带场冷却时, 磁通排出量即迈斯纳(Meissner)效应仅为理

想抗磁体的 10% 左右. 该结果与 Cava 等^[1] 的报道一致. 从图 3 还可清楚看出, $x = 0.6$ 的样品零场冷却时的磁屏蔽效应明显小于正比 $x = 1.0$ 样品. 这是因为碳的添加量 $x = 0.6$ 的样品含有十分明显非超导的杂相.

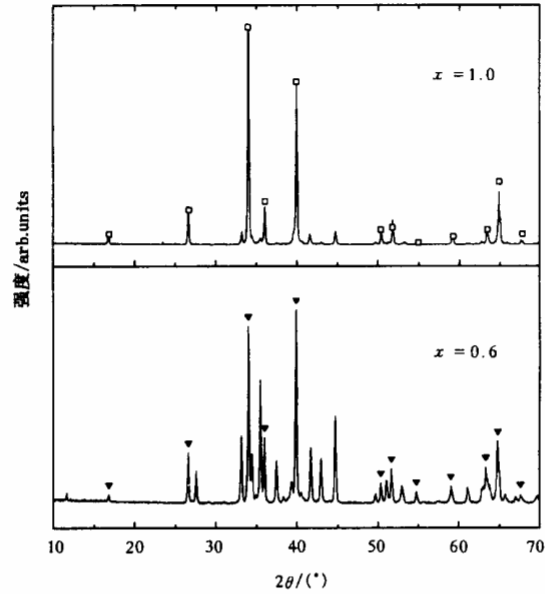


图 1 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0.6, 1.0$) 的 X 射线衍射谱 □ 为计算值 I_{cal} , ▽ 为 1221 超导相

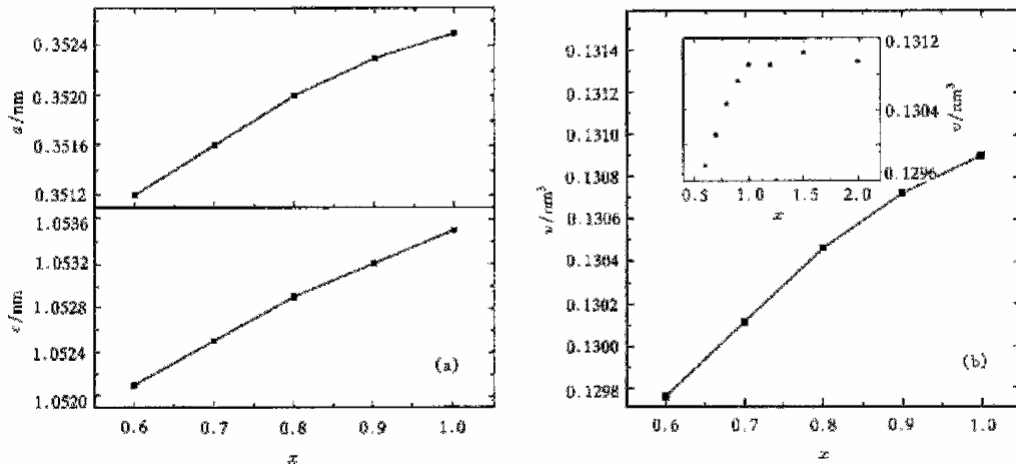


图 2 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}_x$ 的晶胞参数 a, c (a) 和晶胞体积 v (b) 随碳含量的变化

本文所报道的超导温度为开始抗磁的临界温度. 超导温度随碳添加量的变化如图 4 所示, 可见超导温度分为明显的两个区域, 在 $x = 0.8 - 0.9$ 之间, 超导温度发生阶跃式的

变化. $0.6 \leq x \leq 0.8$ 时, T_c 在 12.5 K 附近, 与早期 Mazumdar 等^[7]报道的 Y-Ni-B 及 Nagarajan 等^[8]报道的低碳量的 Y-Ni-B-C 的超导温度相一致. $0.9 \leq x \leq 2.0$ 时, T_c 均在 14.6—15 K 之间, 与 Cava 等^[1]报道的 $Y_2Ni_2B_2C$ 的超导温度相近.

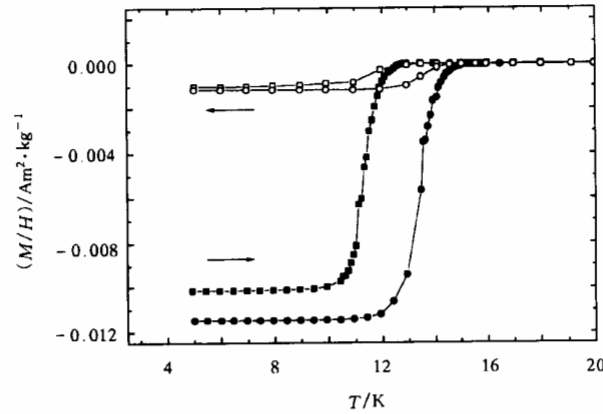


图3 $YNi_2B_2C_x$ ($x=0.6, 1.0$) 在 1600 A/m 外场下的磁化率随温度的变化

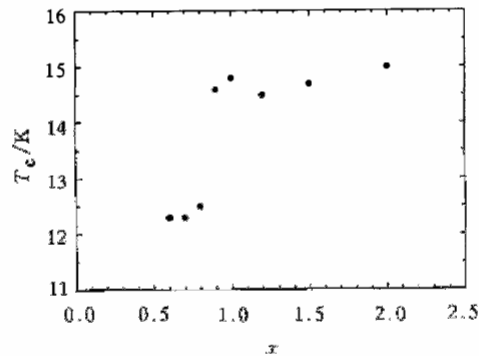


图4 $YNi_2B_2C_x$ 的超导转变温度随碳含量的变化

由于低碳量样品的相成分十分复杂, 因此其超导特性究竟来源于什么相就值得细致分析. Mazumdar 等^[7]合成的 YNi_4B 样品在 12 K 时出现明显的抗磁和电阻的急剧下降, 证明超导转变的存在. 但电阻并未能降到零, 超导电性显然并非来自 YNi_4B 化合物. Nagarajan 等^[8]在 YNi_4B 中添加少量的碳从而使样品的超导抗磁率达 82%, 电阻也下降到零. 而其他不同成分配比的 Y-Ni-B-C 如 $YNi_2B_3C_{0.2}$ 等在 X 射线衍射图中几乎看不到 YNi_4B 化合物的迹象, 但同样具有良好的超导电性. 这一实验事实说明, 并非是碳加入到 YNi_4B 的间隙位而导致样品的超导特性, 而应是碳的添加极大地提高了某超导相在样品中的含量. 在目前已知的含 Y, Ni, B, C 且具有超导特性的化合物中, 临界温度最高的是 $Y_2Ni_2B_2C$ ($T_c = 14.5-15.6$ K), 其次是 Y_2C_3 ($T_c = 6.5-11.5$ K)^[9]. 实验证明^[10], 尽管存在 $ThCr_2Si_2$ 结构的 Y-Co-B 三元化合物, 但由于 Ni 的原子半径较小, 该结构的 Y-Ni-B 三

元化合物并不能形成,只有添加间隙碳,才能形成 ThCr_2Si_2 结构,即 1221 超导相.我们仔细分析了样品 ($x = 0.6$) 的 X 射线衍射谱,发现样品中存在的物相主要是 $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$, YNiBC 和 Ni_2B 等,未见 Y_2C_3 存在的迹象(Y_2C_3 相必须在高温高压下才能形成^[9]).因此可以推断,样品 $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0.6-0.8$) 中超导电性来自 1221 超导相,其超导温度低于正比分的 1221 超导相的原因可能是其晶格中碳含量不足.它们的超导温度与 Mazumdar 等^[7]报道的 Y-Ni-B 及 Nagarajan 等^[8]报道的低碳量 Y-Ni-B-C 的超导温度完全一致,说明文献[7,8]中超导相也应为 1221 超导相.但是,尽管 $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}_x$ 样品中 1221 超导相的晶胞参数在 $x = 0.6-1.0$ 之间随数值的增加而连续增大,超导转变温度却在 $x = 0.8-0.9$ 之间发生阶跃式而不是连续的变化.原因目前仍不清楚.同时, $x = 1.5, 2.0$ 的样品超导温度与 $x = 1.0$ 的比较几乎没有太大的变化,这一事实也可以间接推断 ThCr_2Si_2 结构 Y-Ni-B-C 的间隙碳含量最大值为 1.

综上所述,电弧熔炼 $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x = 0.6-2.0$) 四元超导化合物时,碳含量对 ThCr_2Si_2 结构(空间群为 $I4/mmm$) $\text{Y}_2\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ 相的形成有决定性作用.碳含量 $x = 0.9-1.2$ 时,样品为较纯净的 1221 单相; $x < 0.8$ 或 $x > 1.2$ 时,合金中虽仍明显存在 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 相,但杂相大量增加.样品中 1221 超导相的晶胞参数 a, c 和晶胞体积 v 均随碳含量的增加而增大,直至 $x > 1.0$ 后达到饱和.超导转变温度 T_c 随碳含量增大分为两个台阶: $x \leq 0.8$ 时, $T_c \approx 12.5 \text{ K}$; $x \geq 0.9$ 时, $T_c \approx 15 \text{ K}$. 其超导电性均来源于 1221 超导相,而差异可能来自碳含量的不同.

- [1] R. J. Cava *et al.*, *Nature*, **367**(1994), 146, 252; T. Siegrist *et al.*, *Nature*, **367**(1994), 254.
- [2] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 3702; I. F. Matheiss, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 13279; J. I. Lee *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 4030.
- [3] T. E. Grigereit *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **73**(1994), 2756; J. Zarestsky *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1994), 678; S. K. Sinha *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1994), 681; P. Dervenagus *et al.*, *Physica*, **B212**(1995), 1; J. W. Lynn *et al.*, *Physica*, **B223-224**(1996), 66.
- [4] M. Massalami, *Physica*, **C235-240**(1994), 2563; B. K. Cho *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 163; K. Eversmann *et al.*, *Physica*, **C266**(1996), 27; K. H. Muller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 4240; J. Freudenberger *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **187**(1998), 309.
- [5] H. Schmidt, H. F. Braun, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 8497; A. K. Gangopadhyay *et al.*, *Physica*, **C243**(1995), 317; S. L. Budko *et al.*, *Physica*, **C243**(1995), 183; C. C. Hoellwarth *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 2579; J. W. Lynn *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 802.
- [6] V. Strom *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 5860; *Physica*, **C235-240**(1994), 2537.
- [7] C. Mazumdar *et al.*, *Solid State Commun.*, **87**(1993), 413.
- [8] R. Nagarajan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 274.
- [9] M. C. Krupka *et al.*, *J. Less-Common Met.*, **17**(1969), 91.
- [10] C. Godart *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 489.

EFFECTS OF CARBON CONTENT ON THE FORMATION AND CRITICAL TEMPERATURE OF Y-Ni-B-C SUPERCONDUCTOR

WANG FANG-WEI YAN QI-WEI YUAN PENG SHEN BAO-GEN ZHANG PAN-LIN

(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 19 July 1999)

ABSTRACT

In this paper, we report the formation and superconductivity of quaternary intermetallic system $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}_x$ with ThCr_2Si_2 -type structure. Samples prepared by arc-melting crystallize in single phase of the composition of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}_x$ when $x = 0.9-1.2$ while the secondary unknown phases increase obviously when $x < 0.8$ or $x > 1.2$. Superconducting-transition temperature T_c determined by the temperature dependence of magnetization displays two steps with increasing carbon concentration: $T_c \approx 12.5$ K for $x \leq 0.8$, $T_c \approx 15$ K for $x \geq 0.9$.

PACC: 7410