

Nb 对 C-15 结构 $V_2(\text{HfZr})$ 系列的 超导转变温度的影响

徐 云 辉 周 立

(有色金属研究总院)

尹 道 乐

(北京大学物理系)

1981年10月30日收到

提 要

本文中研究了 C-15 结构 $V_2\text{Hf}_{1-x}\text{Nb}_x$, $V_2\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x$ 和 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Nb}_x$ 系列的超导转变温度 T_c 与 Nb 含量 x 的关系, 发现 $V_2\text{Zr}$, $V_2\text{Hf}$ 加 Nb 后与 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 加 Nb 后性能显著不同. 测定了 $V_2\text{Zr}$, $V_2\text{Hf}$ 和 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 的 X 射线光电子能谱. 结果表明, 当 Hf 原子和 Zr 原子共存于 AB_2 化合物的 A 位上时, 发生了一种增强原子间相互作用的新的电荷转移. 这个事实支持由角动量分波表象能带论方法分析电声耦合超导原理的结果对四元 $V_2(\text{HfZrNb})$ 系列的超导行为提出的一种可能解释: $4d-5d$ 原子配位可能有助于提高 $4d$ 导带的杂化程度, 从而有利于提高超导 T_c .

一、引 言

C-15 结构超导材料比 A-15 结构超导材料具有更好的可塑性, 抗中子辐照, 有高的上临界场 H_{c2} 和体临界电流密度 J_c , 虽然 T_c 相对低些, 仍是很有前途的实用高场超导体. 近年来对 C-15 相超导材料的研究非常活跃, 主要有两个方向: 一是研究其成材, 向实用超导方向发展; 二是通过低温下比热、磁化率、电阻率等物性研究探索超导机理. 较多的研究工作发现, 影响 C-15 化合物的超导转变温度的因素主要有两方面: (1) 潜在的晶格不稳定性与高温超导电性密切相关, 因而, 抑制结构相变, 从而抑制费密面电子态密度的下降和声子频率的上升, 有可能提高 T_c ^[1,2]. (2) Matthias 关于 $T_c \propto f(e/a)$ 的经验规律^[3] 也适合于 C-15 相超导材料, 函数 $f(e/a)$ 对于 C-15 化合物同样在平均价电子数 $e/a \approx 4.7$ 和 6.5 处有极大值, 从而 T_c 出现峰值.

最近对 C-15 相超导材料的研究发现, $V_2\text{Hf}$ 的性质与 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 的性质存在本质差异, 突出地反映在下述实验事实中: (1) $V_2\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x$ ^[4] 与 $V_2\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5-x}\text{Ta}_x$ ^[4] 两个系列 T_c 随 Ta 含量 x 变化的规律相反, 前者 T_c-x 曲线单调上升, 后者单调下降; (2) $V_2\text{HfHy}$ (Dy)^[5] 和 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Hy}$ ^[6] (以及 $V_2\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.45}\text{Ta}_{0.05}\text{Hy}$ 等^[7]) 系列对比, 前者 T_c 随氢 (氘)

浓度增大而单调下降, 而后者 T_c 升高的现象发生在 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 加少量氢后和它加少量 Ta 后再加少量氢时, 在 $y=0.5$ 附近 T_c 达到峰值, 然后随 y 增大 T_c 很快递减; (3) $V_2Hf_{1-x}Ta_x$ ^[8] 与 $V_2Zr_{0.5}Hf_{0.5-x}Ta_x$ ^[9] 系列在高压下的超导行为不同, 前者的 $\frac{\partial T_c}{\partial P} - x$ 曲线单调下降, 后者上升. 以上实验发现的 V_2Hf 与 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 加入 Ta 后超导行为的差异并非偶然现象. 本文目的是以 Nb 加入 V_2Hf , V_2Zr 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 进一步探测两者超导转变温度 T_c 随 Nb 含量的变化是否相异.

二、实验研究和结果

1. 样品制备及鉴定

原料选用纯度 99.9% 以上的 V, Hf, Zr, Nb. 精确配料后压制成型, 在水冷式非自耗电弧炉内, 99.99% 纯度的氩气氛中反复熔炼 5 至 6 遍, 以保证均匀. 所得钮扣锭在真空度为 10^{-5} 托的石英管中密封, 在 1200°C 高温中热处理 60—65hr 后, 随炉冷却. C-15 相很难制成单相, 选择这种热处理规范是为了获得尽可能高的单相性.

样品经化学分析鉴定与原始配比基本一致, 原子比涨落 $\leq 5\%$. X 射线衍射实验结果表明 C-15 相占绝对优势. 金相分析结果表明通过长时间热处理后铸态枝晶已逐步溶解, 但在均匀基底相上各样品均有微量的第二、三相存在. 电子探针显微分析结果与 X 射线衍射结果一致证明微量的第二、三相是 C-14 相及富 V 微区 (约 10^{-2}mm^2). 取较大衍射角 (2θ 在 $80-150^\circ$) 进行点阵常数 a_0 的计算, 再外推到 $\theta = 90^\circ$ 时求得精确的 a_0 值. $V_2(\text{HfZrNb})$ 系列的点阵常数略为降低, 是 Nb 原子替代 Zr, Hf 原子的一种标志 (见表 1).

表 1 V-Hf-Nb, V-Zr-Nb, V-Hf-Zr-Nb 系列的 T_c , a_0 值

化合物	$T_c(\text{K})$	$a_0(\text{\AA})$	化合物	$T_c(\text{K})$	$a_0(\text{\AA})$
V_2Zr	7.5* 7.3	7.440	$V_2Hf_{0.50}Zr_{0.35}Nb_{0.15}$	10.0	7.403
V_2Hf	8.8* 9.0	7.400	$V_2Hf_{0.50}Zr_{0.30}Nb_{0.20}$	9.9	7.402
$V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$	9.8* 10.0	7.406	$V_2Nb_{0.05}Hf_{0.75}Zr_{0.20}$	9.8*	7.405
$V_2Zr_{0.95}Nb_{0.05}$	8.7		$V_2Nb_{0.05}Hf_{0.55}Zr_{0.40}$	10.0*	
$V_2Zr_{0.90}Nb_{0.10}$	9.2		$V_2Nb_{0.05}Hf_{0.35}Zr_{0.60}$	9.9*	
$V_2Hf_{0.95}Nb_{0.05}$	9.5		$V_2Nb_{0.05}Hf_{0.15}Zr_{0.80}$	9.4*	
$V_2Hf_{0.90}Nb_{0.10}$	9.9		$V_2Zr_{0.50}Hf_{0.45}Nb_{0.05}$	9.8*	
$V_2Hf_{0.50}Zr_{0.45}Nb_{0.05}$	10.0	7.405	$V_2Zr_{0.50}Hf_{0.40}Nb_{0.10}$	9.9*	
$V_2Hf_{0.50}Zr_{0.40}Nb_{0.10}$	10.0	7.404	$V_2Zr_{0.50}Hf_{0.30}Nb_{0.20}$	9.9*	

* 熔炼 5 遍, 1200°C 热处理 60hr; 其余熔炼 6 遍, 1200°C 热处理 65hr.

2. 超导转变温度 T_c 的测量

T_c 测量用电感法中的频率法, T_c 取转变曲线中点所对应的温度, 转变宽度取发生转变的 10% 和 90% 所对应的温度差. T_c 测量的精度和重复性均小于 $\pm 0.1\text{K}$. 全部样品的转变宽度 ΔT_c 在 $0.1-0.4\text{K}$ 之间, 从 $f-T$ 曲线陡的转变也可定性看出样品中 C-15 相

的匀质性很好. 表 1 列出 T_c 和 a_0 的实验数据.

图 1 中曲线 a , b 分别为 $V_2Zr_{1-x}Nb_x$ 及 $V_2Hf_{1-x}Nb_x$ 系列的 T_c-x 曲线, 随着替代 Zr 或 Hf 的 Nb 含量的增大, T_c 单调上升. 曲线 c 为 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5-x}Nb_x$ 系列的 T_c-x 曲线. 随着 Nb 替代 Zr, T_c 不变或略下降.

图 2 是 $V_2Nb_{0.05}Hf_{0.95-x}Zr_x$ 系列与 $V_2Hf_{1-x}Zr_x$ 系列的 T_c-x 曲线的比较, 加入 5% 的 Nb 原子后, 曲线两端(二元系)的 T_c 上升很明显, 而曲线中部(三元系) T_c 上升较少、不升或下降.

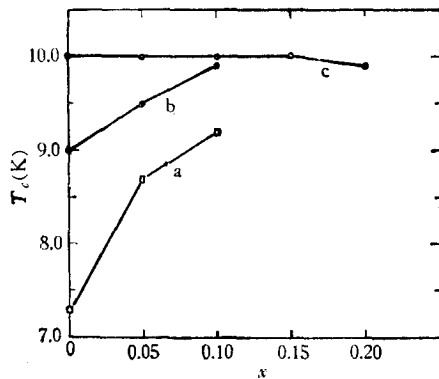


图 1

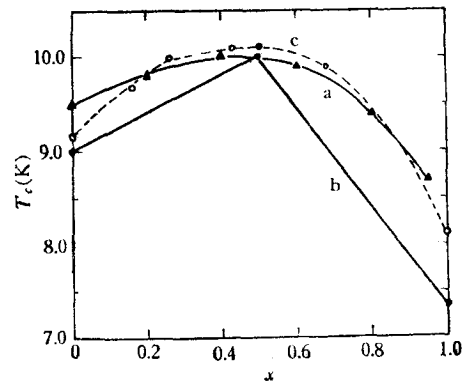


图 2

曲线 a 为 $V_2Nb_{0.05}Hf_{0.95-x}Zr_x$; 曲线 b 为 $V_2Hf_{1-x}Zr_x$; 曲线 c 为 $V_2Hf_{1-x}Zr_x$ [10]

由图 1 和图 2 可看出 V_2Hf , V_2Zr 加 Nb 后与 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 加 Nb 后, T_c 的变化规律显著不同.

3. 光电子能谱 (XPS) 的测定

光电子能谱法作为表面分析的一种手段已经在化学、金属学及表面科学领域获得广泛的应用. 这种方法可以探测物质内部电子的各种能级, 获得关于电子束缚能, 物质内原子结合状态和电荷分布等电子状态知识. 我们尝试应用光电子能谱法来研究超导材料, 以获取与超导电性密切相关的电子状态的信息.

固体样品中处于各个量子化能级上的电子被能量为 $h\nu$ 的 X 射线照射时, 所发射出的光电子的动能随对应能级而异, 形成所谓光电子能谱. 仪器测出光电子的动能 E_k , 在忽略相对论修正值和发射电子的原子的反冲能之后, 可由下式求出束缚能 E_b :

$$h\nu = E_b + E_k + W_{sp}.$$

$h\nu$ 为光子能量, W_{sp} 为仪器功函数. 束缚能 E_b 是指将束缚电子从所在能级转移到不受原子核吸引的自由能级所需的能量. 对于导体, 导带上的电子就算是自由的, 而费密能级可作为参考能级, 于是电子束缚能定义为电子由所在能级转移到费密能级所需的能量.

原子周围配位状况变化, 或出现别种原子, 价电子参与键合, 使外层电子对内层电子的屏蔽作用发生变化, 内壳层电子的束缚能也发生变化, 引起该种原子 XPS 谱峰发生能

量移动的现象,称为“化学位移”。

我们测定了 V_2Zr , V_2Hf 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 三个样品的 XPS 谱. 样品制成 $1 \times 20 \times 5 \text{mm}^3$ 片状, 仿照金相法磨光、清洗、脱脂、干燥后, 置入样品室. 室内真空度 $\sim 10^{-7}$ 托. 氦离子枪轰击样品表面约 20min, 剥蚀掉表面层约 10 \AA . 以 $Mg K_{\alpha}$ 射线 ($h\nu = 1253.6 \text{eV}$) 照射到样品表面约 $5 \times 8 \text{mm}^2$ 范围上, 对三个样品作了宽能区全扫描谱. 为了测化学位移, 采取慢扫描方式分别对样品中相应元素的最强光电子峰 $V2p$, $Zr3d$ 及 $Hf4f$ 作窄能区扫描的 XPS 谱, 每峰反复测三次以上, 重复性均很好, 峰位置平均误差 $\leq 0.033 \text{eV}$. 同时还测定了纯 V , Hf , Zr 的全扫描能谱和最光峰的慢扫描谱, 以作为基准. 各样品的 $V2p$, $Zr3d$, $Hf4f$ 谱峰位置见表 2. 各轨道 ($2p$, $3d$, $4f$) 均测出按轨道角动量 l 和自旋角动量 s 合成的总角动量 $l \pm s$ 值(用下角标表示)而分裂的能级.

表 2 样品中各元素主峰的束缚能值

束缚能 (eV)	样 品	样 品					
		Hf	Zr	V	V_2Zr	V_2Hf	$V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$
Hf4f	7/2	17.6				16.9	17.1
	5/2	19.0				18.1	18.2
Zr3d	5/2		182.9		182.1		182.5
	3/2		185.0		184.3		184.7
V2p	3/2			515.3	515.4	515.5	515.7
	1/2			522.2	522.1	522.4	522.4

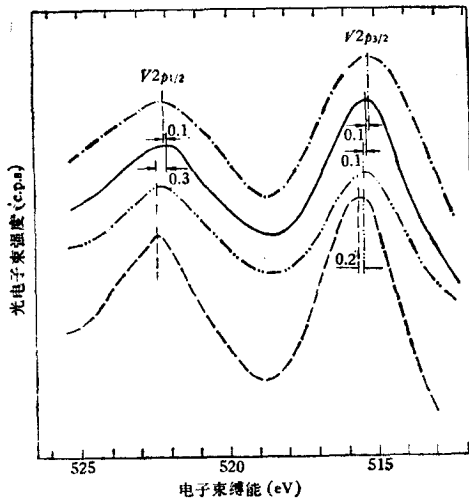


图 3 $V2p$ 谱峰的移动

--- 为纯 V ; — 为 V_2Zr ;
- · - · 为 V_2Hf ; - - - 为 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$

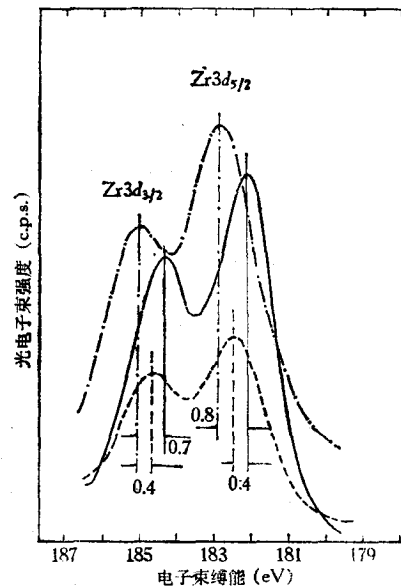


图 4 $Zr3d$ 谱峰的移动

--- 为纯 Zr ; — 为 V_2Zr ;
- · - · 为 V_2Hf ; - - - 为 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$

图 3 是各样品 $V2p$ 峰位置的比较. $V2p_{3/2}$ 峰由 V 到 V_2Zr 和 V_2Hf 分别移动了 $+0.1\text{eV}$ 和 $+0.2\text{eV}$, 由 V_2Zr 和 V_2Hf 到 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 分别移动了 $+0.3\text{eV}$ 和 $+0.2\text{eV}$.

图 4 是各样品 $Zr3d$ 峰位置的比较, $Zr3d_{5/2}$ 峰从 Zr 到 V_2Zr 移动了 -0.8eV , 由 V_2Zr 到 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 移动了 $+0.4\text{eV}$.

图 5 是各样品 $Hf4f$ 峰位置的比较, $Hf4f_{7/2}$ 峰从 Hf 到 V_2Hf 移动了 -0.7eV , 由 V_2Hf 到 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 移动了 $+0.2\text{eV}$.

三、分析与讨论

如引言所述的影响 C-15 结构化合物超导转变温度的两种因素,能够很圆满地解释 $V_2Hf_{1-x}Ta_x$ 、 $V_2Zr_{1-x}Nb_x$ 、 $V_2Hf_{1-x}Nb_x$ 等系列的 T_c 变化规律. 但在分析我们的实验结果时却遇到了困难.

1) Matthias 经验规律能解释许多过渡金属及其合金的 T_c 与不同的 c/a 值的关系,但不能说明: (1) c/a 都等于 4.67 的 $V_2Hf_{1-x}Zr_x$ 系列中 T_c-x 曲线在 $x = 0.5$ 附近达到峰值 10.0K, 而在 $x = 0$ 和 $x = 1$ 处分别为 9.0K 和 7.3K (图 2). (2) $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5-x}Nb_x$ 系列中 x 由 $0 \rightarrow 0.2$, c/a 由 $4.67 \rightarrow 4.70$, 达到最佳值, T_c 没有明显上升而是略为下降.

2) 抑制晶格转变提高 T_c 的理论不能说明四元系中 T_c 的下降(图 1 曲线 c). 对四元系的低温 X 射线衍射和低温电阻率的测量未发现晶格转变的迹象^[4]. 晶格转变被抑制了, T_c 却没有上升,甚至反而下降了.

引言所述及的由实验发现的 $V_2Zr_{0.5}Hf_{0.5}$ 与 V_2Hf 加入 Ta 后超导行为的差异并非偶然现象. 近年来应用角动量分波表象能带论方法来分析电子-声子相互作用时, Hopfield 首先提出关于 η 与导带的角动量成分有关的概念. Allen 给出的 η 与 T_c 关系的公式为: $T_c \approx 0.182(\eta/M)^{1/2}$. 文献 [11] 应用角动量分波表象能带论方法分析论证了在密堆结构的电子-声子机制超导化合物中有这样的逻辑关系: 高 $T_c \Rightarrow$ 高 $\eta \Rightarrow$ 强的角动量杂化 \Rightarrow 强异质配位. 并说明这个原理与 A-15 结构、B-1 结构及其它多种密堆结构化合物的多方面实验结果普遍符合. 以下将用这一原理对我们的 C-15 结构化合物的实验结果作一初步的分析.

为了进行分析,首先看看 C-15 相的结构. C-15 结构属于立方 Laves 相, AB_2 原胞结构如图 6. 其成相条件为 A, B 原子半径比 r_A/r_B 为 1.09—1.33. 立方单胞含 24 个原子. A 原子占据金刚石点阵位置,典型坐标为 $(0, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$. B 原子在立方对角线上不含 A 原子的位置形成四个小四面体,典型坐标为 $(5/8, 5/8, 5/8)$, $(3/8, 3/8, 5/8)$, $(3/8, 5/8, 3/8)$ 及 $(5/8, 3/8, 3/8)$. 原子间距为:

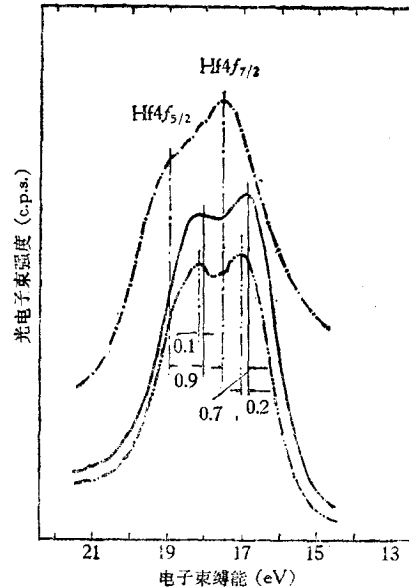


图 5 $Hf4f$ 谱峰的移动
--- 为纯 Hf; — 为 V_2Hf ;
- · - · - 为 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$

$$d_{AA} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0, \quad d_{AB} = \frac{\sqrt{11}}{8} a_0, \quad d_{BB} = \frac{\sqrt{2}}{4} a_0.$$

以 V_2Zr , V_2Hf 和 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 为例, 计算原子间距离参数如表 3. (a_0 数据取自表 1, 原子半径数据取自戴安邦编“元素周期表”). 可以看出, $d_{AA} - 2r_A$ 明显地小于 $d_{AB} - (r_A + r_B)$, A-A 原子间交迭强. 所以如果在 A-A 最近邻上也出现某种异质配位, 应该是进一步有利于 A 原子导带杂化的.

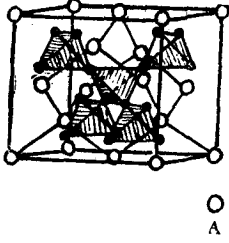


图 6 立方 Laves 相 AB_2 的晶体结构

表 3 原子间距离参数 (单位为 Å)

样 品	$d_{AB} - (r_A + r_B)$	$d_{AA} - 2r_A$	$d_{BB} - 2r_B$
V_2Zr	0.064	0.042	-0.229
$V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$	0.060	0.047	-0.242
V_2Hf	0.068	0.064	-0.244

在 $V_2(HfZr)$ 系列中, Hf, Zr 原子半径相近, 外层电子结构相似, 分别是 $5d^26s^2$ 和 $4d^25s^2$, 其外层电子均为 d 电子, 但是它们有一个主要的差异, 这就是 Hf 原子多一个 $4f$ 电子满壳层. 近年来许多实验发现表面原子中的离子实电子能级发生偏移^[22], 表明导带状态影响了离子实的电子满壳层, 当然反过来满壳层电子也将对导带有反影响. 可以推想, 在形成 $V_2(HfZr)$ 化合物时, Hf 的 $4f$ 封闭壳层有可能影响到近邻的 Zr 的导带, 使其导带主要的分波成分 $4d$ 中混进的少量 $4f$ 成分有所增加. 如果这样, 那么根据公式

$$\eta = \sum_l \eta_{l,l+1} = \sum_l \frac{(2l+1)^2(2l+3)^2}{6\pi^2s^4} \int (sk) f_{l,l+1} d\mathbf{k}^{(111)},$$

$4f$ 成分增多使 $f_{l+1} = f_3$ 增大, η 值将有增加, 从而可提高 T_c . 实验的确表明, $V_2Hf_{1-x}Zr_x$ 的 T_c 在 $x = 0.5$ 附近有极大值, 这恐怕就是由于 Hf, Zr 原子各占一半的配位最有利于 $4d-4f$ 能带的杂化.

我们的这个推测可以从光电子能谱化学位移的分析得到支持. Hf $4f_{7/2}$ 峰从 Hf 到 V_2Hf 移动了 -0.7 eV, 束缚能降低表明在 Hf 原子核附近由外层电子贡献的负电荷密度增大了, $V2p_{3/2}$ 峰从 V 到 V_2Hf 则移动 $+0.2$ eV, 束缚能升高表明在 V 原子核附近由外层电子贡献的负电荷密度减小了. 把两者联系起来就看出当 V, Hf 形成化合物时, 发生了由 V 位向 Hf 位的负电荷转移. 与此相似的从 Zr 和 V 到形成 V_2Zr , $Zr3d_{5/2}$ 峰移动了 -0.8 eV, 而 $V2p_{3/2}$ 峰移动 $+0.1$ eV, 表明 V, Zr 形成化合物时, 发生了由 V 位向 Zr 位的电荷转移.

然而, 由 V_2Hf 和 V_2Zr 到 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$, Hf $4f_{7/2}$ 峰移动 $+0.2$ eV, $Zr3d_{5/2}$ 峰移动 $+0.4$ eV, $V2p_{3/2}$ 峰分别移动 $+0.2$ eV 和 $+0.3$ eV. 这表示形成三元化合物 $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ 时, 在 V, Hf, Zr 原子核附近的负电荷密度都比二元化合物时小, 都向外转移了负电荷. 由于电荷守恒, 这些额外的负电荷只能向 V, Hf, Zr 离子实之间的区域转移, 加强原子间的“电子桥”, 从而增强了 V, Hf, Zr 原子之间的相互作用. 从另一个角度看, 也就是在

$V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 中,外层电子的“巡回性”增强,而“局域性”减弱了.所以,从电子结构上说, $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 不能看作一种单纯的 $V_2(\text{ZrHf})$ “准二元化合物”,而是由于 Hf, Zr 原子同时共存产生了一种增强原子间相互作用,削弱外层电子局域性的新的电荷转移过程.可以设想正是 $V_2\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}$ 在电子结构上的这个新特点,使它的行为与 $V_2\text{Zr}$, $V_2\text{Hf}$ 相比出现了一些质的差异.

Nb, Ta 加入 $V_2\text{Zr}$ 和 $V_2\text{Hf}$ 引起 T_c 明显地升高,是由于价电子浓度增加的结果.在 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Nb}_x$ 系列中, Nb 原子的引入仍然是使价电子浓度增大,因此,似乎应该预期其 T_c 的变化规律大体与 $V_2\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x$ 一样.然而事实上却没有看到前述的那种明显的 T_c 升高趋势.这并非因为价电子浓度的影响不存在了,而是因为在 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 中出现了 $V_2\text{Hf}$ 和 $V_2\text{Zr}$ 中所没有的新因素,即 $4d-5d$ 原子间的相互作用.我们推测正是由于 Nb 的加入削弱了这种相互作用,因而掩盖了它提高价电子浓度给 T_c 带来的好处,使 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Nb}_x$ 的 T_c 不再随 x 的增长而明显升高了.

那么为什么 Nb 在 $V_2\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Nb}_x$ 中会削弱 $4d-5d$ 原子间相互作用呢?这可以从原子尺寸因素来考虑.在这系列中, $4d$ 原子 (Nb + Zr) 和 $5d$ 原子 (Hf) 各占一半,是最佳配比.但由于较小的 Nb 原子 ($r_{\text{Nb}} = 1.43 \text{ \AA}$) 替换了较大的 Zr 原子 ($r_{\text{Zr}} = 1.59 \text{ \AA}$),晶格常数的减小只在 10^{-3} \AA 量级,而原子半径却减小 0.16 \AA ,使 $4d-5d$ 原子间相互作用减弱,不利于 $4d-4f$ 能带杂化.

值得注意的是,在 $4d$ 元素中加入一些 $5d$ 元素对超导电性的有利影响不仅见于 C-15 化合物.近期的研究发现^[13], Nb-Ti 合金和 A-15 结构的 Nb_3Sn 等超导材料中也存在这种现象.在这些材料中引入一些 $5d$ 元素 (Ta 或 Hf),其 J_c-H 曲线下降就较为缓慢, T_c 也略为升高.看来 $5d$ 元素与 $4d$ 元素共存于合金中确与它们分别存在于合金中时性质不同,这是很值得进一步探讨的.

实验工作得到有色金属研究总院王炳连、盛贵仙、卜赛斌、王超群,北京大学王守证、高利明和沈阳科学仪器厂任凤山、马鸿第等同志的大力帮助,谨此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] J. W. Hafstrom and G. S. Knapp, *Phys. Rev. B*, **17**(7) (1978), 2892.
- [2] B. M. Пан, *Ф.Т.Т.*, **20**(8) (1978), 2487; **21**(6) (1979), 1875.
- [3] Dew Hughes, *Rep. Prog. Phys.*, **34**(1971), 821.
- [4] 郑志涛等, *低温物理*, **4**(1982), 114.
- [5] P. Duffer, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(21) (1976), 1410.
- [6] V. U. S. Rao *et al.*, *Phys. Lett. A*, **67**(1978), 223.
- [7] 陈凌孚等, *低温物理*, **4**(1982), 93.
- [8] T. F. Smith *et al.*, *J. Phys. F*, **3**(1973), 2157.
- [9] 熊光成、尹道乐, 本刊本期.
- [10] 井上廉, 太刀川恭治, *日本金属学会誌*, **39**(12) (1975), 1266.
- [11] 尹道乐、章立源等, *物理学报*, **29**(1980), 677; **28**(1979), 841.
- [12] P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(20) (1978), 1425.
- [13] S. Foner *et al.*, *IEEE, Mag-17*(1) (1981), 989.

THE EFFECT OF Nb ON SUPERCONDUCTING T_c OF C-15 V_2 (HfZr)

XU YUN-HUI ZHOU LI

(General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing)

YIN DAO-LE

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The superconducting transition temperatures T_c of systems $V_2Hf_{1-x}Nb_x$, $V_2Zr_{1-x}Nb_x$ and $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5-x}Nb_x$ were studied. We found that Nb content influences SC T_c of $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5-x}Nb_x$ in a different way from that of $V_2Hf_{1-x}Nb_x$ and $V_2Zr_{1-x}Nb_x$. X-ray photoelectron spectroscopy of V_2Zr , V_2Hf and $V_2Hf_{0.5}Zr_{0.5}$ showed that the coexistence of Zr and Hf atoms in A sites of AB_2 compounds results in a new type of electron density transfer enhancing the interaction of atoms. This fact supports the following explanation to T_c behavior: $4d-5d$ coordination of $V_2(HfZr)$ may favor the hybridization of $4d$ conduction band thus causing higher T_c .