

Ti-Pd 系超导电性的研究

罗 焱 光 金 铎 刘 志 毅 冉 启 泽
金 作 文 马 明 荣 赵 忠 贤 倪 泳 明

(中国科学院物理研究所)

1982 年 6 月 3 日收到

提 要

本文给出了 Ti-Pd 系超导转变温度随合金成份的变化规律,指出 Ti-Pd 系中超导性是 Pd 在 α -Ti 中的固溶体所贡献的,结合这个合金系的相图,讨论了这些结果,认为 Pd 在 α -Ti 中的极限固溶度应有较高的数值.

一、引 言

过渡元素钛或锆与第八族元素合金化后,通常能较大幅度地提高其超导转变温度.更为有趣的是那些通常被认为是有害于超导性发生的铁磁元素也毫不例外地使其 T_c 有较大幅度的提高.

概括 Matthias 等人^[1,2]的工作,可以得到表 1 和表 2.

表 1 第八族元素与钛合金化后的超导行为¹⁾

Ti-

Fe 0.4—3.9	Co 0.71—3.8	Ni 提高 T_c 1K, 至少需 9% 的 Ni
Ru 1.07—3.5	Rh 0.79—4.3	Pd ²⁾ 0.4—3.6
Os 0.46	Ir 1.6—5	Pt 0.4—4.5

- 1) 表内数字为 T_c 值 (K);
- 2) 本工作的结果.

表 2 第八族元素与锆合金化后的超导行为¹⁾

Zr-

Fe 0.17—~1	Co 2.3—7.0	Ni 1.5—1.6
Ru 1.84—5.7	Rh 1.5—12.2	Pd 2.4—7.5
Os 1.5—5.6	Ir 2.1—8.0	Pt 3.0

- 1) 表内数字为 T_c 值 (K).

由表 1 和表 2 可见:

1. 只要在适当的组成范围,钛或锆与第八族元素的合金化都是对超导有利的,这些合金系没有一个超导性受到压抑.
2. 合金化后, T_c 都较钛或锆的自身值高,其中多数系列的 T_c 值几乎被提高了一个数

量级之多。

显然,对这类合金作进一步研究将是有趣的。

Raub 和 Röschel^[3] 曾报道 Ti₄Pd 具有 A-15 型结构,并声称对其工作细节以及有关 Ti₄Pd 的超导性将在尔后发表。但在以后我们所查获到的资料中似乎只有结构方面的进一步报道,而无超导数据^[4],在 Roberts 的编著中^[2]也没有提供这个合金的超导数据。

Raub^[5] 研究 Ti₉Rh₄X₃ 三元系时,虽然涉及到 Ti_{0.9}Rh_{0.04}Pd_{0.05} 合金的超导性 ($T_c = 3.7\text{K}$),但是关于钛和钯二元系的超导性仍未有较明确的记载。

我们从前简要地报道过对 Ti-Pd 二元系的一些研究^[6-8],本文将对应 Ti-Pd 系的相图特点更进一步地讨论这个合金系的超导、组成概貌。

二、实验方法

合金样品主要是在水冷铜坩埚、钨钍阴极的非自耗电弧炉内,在高纯氩的气氛下熔制而成。所用原料为纯度 99.8% 的钛粉及 99.99% 的钯粉,它们都事先经过悬浮熔炼处理和铸成薄片后,在分析天秤上称取所要配制的各种配比的组成。但也有部分样品是直接由粉末原料称取、混和均匀后,在油压千斤顶上约以 200—250kg 压力压成直径为 16mm 的圆片。每个样品的总重量一般约在 2—5g 左右。这些称出样放入炉体后,用油扩散泵抽空,至炉体真空度约达 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$,关闭抽空系统并充入稍高于一个大气压的高纯氩,然后进行电弧熔化。为使合金成份尽可能均匀,每个样品至少都翻转重熔 3—4 次以上。熔出样品呈钮扣状,外观光洁。

为了观察这个合金系中的 A-15 相,对 Ti₄Pd 等几个样品作了较长时间的低温热处理,这些样品被封在抽空的水晶管内,然后置于管状电炉中,一组样品是从 900—760℃ 历时 41 小时后保温在 650℃ 50 小时,然后投淬水中,另一组样品是从 980—860℃ 历时 147 小时,然后在 780℃ 下保温 72 小时后投淬水中。

在 RU-100 转靶 X 光机上,用管压为 45kV,管流为 300mA,Fe 滤波,CuK_α 辐照,获取了这些样品的 X 射线衍射图。

Ti₄Pd 样品经金相抛光后,以体积比为 4:6:2.5 的氢氟酸:硝酸:水溶液腐蚀,然后在扫描电子显微镜上观察了晶粒内组织及其沉淀物的二次电子扫描图象。另一个的 Ti₄Pd 样品经金相抛光后以体积比为 10:10:5 的氢氟酸:甘油:双氧水溶液在室温下浸蚀约 10—20 秒左右,拍取了金相图片。

样品的超导转变温度是用交流感应法测量的, T_c 的数值取自正常-超导转变曲线的中点,温度是由氩蒸气压的数值确定的。所用的恒温器经机械真空泵减压后能达到 1.3K 左右的最低检测温度。

没有对原料的实际纯度和熔出合金的实际组成做定量化学分析,文中所指合金成份皆属名义组成,但熔出合金的重量损失很少,因此名义组成可以代表实际组成。为了鉴定测得的合金超导性不是由于原料自身的杂质或在熔制过程中所引入的,模拟了制备这些合金样品的操作程序和条件,熔制了纯原料钛和钯的铸锭(以下简称为熔炼过的钛或钯)。这些熔炼过的钛和钯被检测至我们设备所能达到的最低温度 (1.3K) 仍未发现超导转变,

可见我们所测出的合金超导性确实是由于钛和钯的合金化所引起。

为了测量我们原料钛的超导转变温度，熔炼过的钛移至稀释致冷机设备上检测到 0.5K，此温度下也未观察到钛的超导转变，我们所给钛的超导转变温度是引用文献值^[2]。

三、结果和讨论

我们的实验结果表明，在钯含量 <30at% 的成份范围内，Ti-Pd 合金是超导的，其超导转变温度随合金成份的变化是比较有趣的，如图 1 所示。纯钛的超导转变温度因少

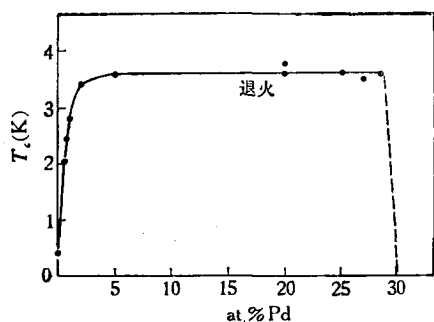


图 1

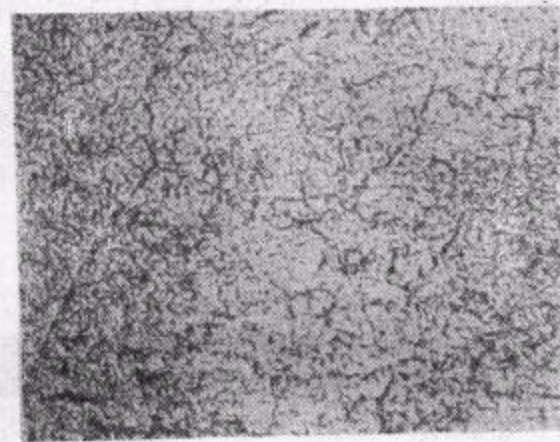


图 2 500×

量钯的溶入而急剧陡峭地增高(见图 1 钯含量约 0—2at% 范围内所对应的线段)，其后 T_c 上升速度逐渐趋向平缓并达到 $T_c = 3.6\text{K}$ 左右(见图 1 钯含量约 2—5at% 的范围内所对应的线段)，在 5—29at% 钯的成份范围内， T_c 保持最高值几乎不再随钯含量的增加而变化，但是过此成份以后，钯含量的再度稍微增加，将导致合金 T_c 的猛烈下降(见图 1 钯含量为 29—30.3at% 范围所对应的线段)。

更富钯成份的 Ti-Pd 合金或化合物，如 Ti_2Pd ， Ti_2Pd ， Ti_4Pd_3 ， TiPd ， Ti_3Pd_5 ， TiPd_2 等测试到我们设备所能达到的最低温度(1.3K)下均未观察到超导转变。

Raub^[3,4] 报道过，在 Ti-Pd 系中存在结构很不稳定的 A-15 相。我们对此怀有很大

兴趣，但在我们初步的试验中未获成功。我们作了特别长时间热处理的两个 Ti_4Pd 样品中没有观察到主要为 A-15 结构的 Ti_4Pd 相。我们热处理后的样品仍是 Ti_2Pd 和 Pd 在 $\alpha\text{-Ti}$ 中固溶体等相的混合物。

我们所用样品的 X 射线衍射表明，钯含量少于 5at% 的电弧熔铸样品主要物相为六角结构的 $\alpha\text{-Ti}$ 固溶体。低温下超导性的测量结果表明，在我们的最低检测温度(1.3K)上，Ti-Pd 系中只有它是超导相。

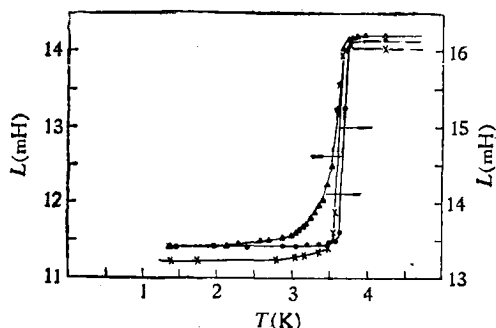


图 3

● 为 Ti_4Pd ；▲ 为 Ti_4Pd (退火)；× 为 Ti_3Pd

在 5—30at% 钯含量的成份范围内,不存在 Ti_4Pd 组成的金属间化合物. 图 2 是我们 Ti_4Pd 样品的金相照片. 与 Rosenberg 等人的观察一致^[9]. 在 X 射线衍射图中清楚地观察到 $MoSi_2$ 型的 Ti_2Pd 相的衍射峰. 如上所述,纯的 Ti_2Pd 相在我们的最低检测温度(1.3K)下是不超导的,这些较富钯含量的样品其超导性仍是 Pd 在 α -Ti 中的固溶体所贡献的. 这些样品的 X 射线衍射图中有些未能清楚地观察到 α -Ti 固溶相的衍射峰,这可能是在电炉熔制的非平衡条件下, α -Ti 固溶相结晶很不完善和弥散分布等原因造成. 从 Ti_4Pd 成份的化学平衡式 ($4Ti + Pd \rightarrow Ti_2Pd + 2Ti$) 看,存在于这些样品中的 α -Ti 固溶体数量上也应是不少的. 而在这些样品的超导性能上确实也观察到较清楚的超导转变和保持高的超导临界温度(图 3).

Ti-Pd 合金超导临界温度随合金成份的变化可由 Ti-Pd 的相图特色解释(图 4). 起初 T_c 随钯含量的微少增加而急剧上升是 Pd 在 α -Ti 中固溶量急剧上升的缘故,但是它的固溶度很快达到饱和,因而 T_c 也就达到最高值不再随钯含量的增加而变化,合金由 Ti_2Pd 和 α -Ti 固溶相组成,当合金成份非常逼近非超导的 Ti_2Pd 相的化学式量时,贡献超导性的 α -Ti 固溶相迅速消失,全部转化为非超导的 Ti_2Pd 相,因此合金的 T_c 也迅速下降消失.

我们的结果与 Allen^[10] 和 de Haas^[11] 等人早期对低熔点元素的合金系相图和 T_c 关系的观察是一致的. Allen^[10] 和 de Haas^[11] 等人的研究还开创了借助超导测量的结果来修正和发展合金系相图.

钯在钛中的固溶度线,文献上不同的作者给出不同的结果, Rosenberg^[9] 和 Raub^[4] 等人的相图,钯在钛中的固溶度是十分有限的,但西村秀雄^[12] 和 Рудницкий^[13] 等人则给出较大的固溶度极限值. 我们从 Ti-Pd 系的 T_c 随成分的变化曲线观察, α -Ti 固溶相的 T_c 一直上升到钯含量为 4at% 左右才开始保持定值,这意味着钯在钛中应有较大的固溶度极限,这一结果大致与 Рудницкий 等人^[13] 的一致.

本工作得到管惟炎和李林教授的热情支持,得到张弘同志和转靶机组同志在拍制部分金相图片和 X 射线衍射实验方面的帮助,梁敬魁、朱元贞同志和我们进行过有益讨论,作者在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] B. T. Matthias, V. B. Conpton, H. Suhl and E. Corenzwit, *Phys. Rev.*, 115(1959), 1597.
- [2] B. W. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 5(1976), 581 及 NBS Technical Note 983, (1978).
- [3] E. Raub und E. Röschel, *Naturwissenschaften*, 53(1966), 17.
- [4] E. Raub und E. Röschel, *Z. Metallkde.*, 59(1968), 112.

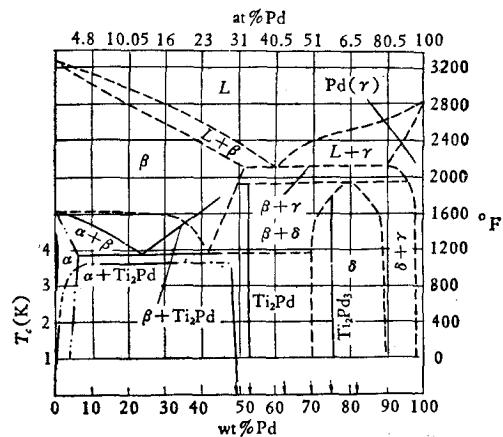


图 4

本相图引自文献[9], — 为该作者的工作; - - - 为该作者引自文献[13]的工作; - · - · 为本文作者引自文献[13]的工作; · · · 为本文测得的超导转变温度 T_c 曲线

- [5] CH. J. Raub, *Z. Physik*, **178**(1964), 216及 *Z. Metallkde.*, **55**(1964), 195.
[6] 金作文等, 低温物理, **2**(1980), 261.
[7] 刘志毅等, 低温物理, **3** (1981), 9.
[8] 刘志毅等, 低温物理, **3**(1981), 13.
[9] H. W. Rosenberg and D. B. Hunter, *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**(1965), 681.
[10] J. F. Allen, *Phil. Mag.*, **16**(1933), 1005.
[11] W. J. de Haas and T. Jurriaanse, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, No. 220e, (1932).
[12] 西村秀雄, 平松刚毅, 日本金属学会誌, **22**(1958), 88.
[13] A. A. Рудницкий и Н. А. Бирун, *Ж. Неорган. хим.*, **5** (1960), 2414.

THE RESEARCH OF SUPERCONDUCTIVITY IN THE Ti-Pd SYSTEM

Luo Qi-guang Jin Duo Liu Zhi-yi Ran Qi-ze Jin Zuo-wen Ma Ming-rong

Zhao Zhong-xian Ni Yong-ming

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This paper gives the relationship between the superconductive critical temperature and the composition of the alloys in Ti-Pd system, and discusses it in connection with the Ti-Pd phase diagram. It is pointed out that the superconductivity in the Ti-Pd system is due to the contribution of the titanium-palladium solid solution. It is also suggested that the limit of the palladium solubility in Ti-Pd system should be relatively large.