

240, 230, 220(°C) 时, 散射光和感生荧光的光谱分布, 由图可看出感生荧光随温度指数上升, 散射光由于管壁散射造成较强的背景光, 所以随温度变化不明显. 图 9 给出激光对 Na 原子的  $D_2$  线偏调 ( $\Delta_2 = \pm 0.84 \text{ cm}^{-1}$ ), 曲线 1 是感生  $D_1$  线荧光, 曲线 2 是感生  $D_2$  线荧光随 Na 原子密度的变化. 由于 Na 原子密度随温度 T 的增加指数上升, 因此感生的荧光强度随 Na 原子密度  $n_a$  的增加线性变化.

#### 4. 感生荧光随缓冲气体气压的变化

在 Na-Ne 系统中, 温度保持在 250°C, 入射激光功率保持在 24mW, Ne 气气压由 1 托变到 33 托, 观测固定偏调为  $\Delta_2 = \pm 0.84 \text{ cm}^{-1}$  情况下, 散射光和感生荧光随气压的变化, 图 10 给出当气压  $\tau = 1, 2, 3, 5, 11$  托时, 散射光和感生荧光的光谱分布; 由图可看出, 散射光随气压基本不变, 当低气压时, 感生荧光随气压的增加线性增加, 当气压大于 11 托后出现饱和效应. 图 11 给出激光对 Na 的  $D_2$  线偏调 ( $\Delta_2 = -0.84 \text{ cm}^{-1}$ ) 时, 感生的  $D_2$  线荧光随 Ne 气气压的变化. 由于 Ne 原子密度随气压线性变化, 因此感生的荧光强度在低压时随 Ne 原子密度  $N_g$  线性增加, 但在气压大于 10 托后, 逐渐出现饱和效应.

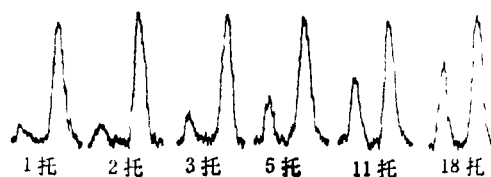


图 10 不同气压情况下,  $\Delta_2 = -0.84 \text{ cm}^{-1}$ , 散射光和感生的  $D_2$  线荧光的光谱

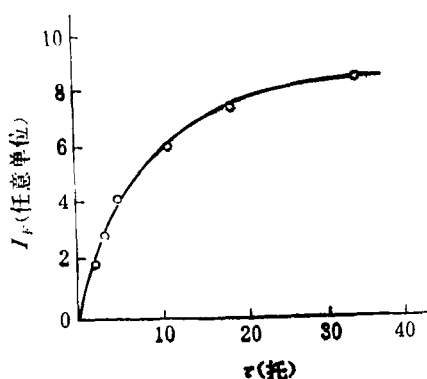


图 11 激光对 Na 的  $D_2$  线偏调 ( $\Delta_2 = -0.84 \text{ cm}^{-1}$ ), 感生的  $D_2$  线荧光随 Ne 气气压的变化

#### 参 考 文 献

- [1] J. L. Carlsten, A. Szöke and M. G. Rayman, *Phys. Rev. A*, **15**(1977), 1029.
- [2] G. Nienhuis, *Physica*, **95C**(1978), 266.
- [3] 张道中等, 物理, 8-5(1979), 394.

## A15 Nb<sub>3</sub>Si 的高压合成\*

赵有祥 徐小平 陈红 王文魁

(中国科学院物理研究所)

### 一、引 言

有许多作者预言<sup>[1-3]</sup>, 若能合成出 A15 相 Nb<sub>3</sub>Si, 其超导转变温度  $T_c$  值可能比 A15 Nb<sub>3</sub>Ge 的 23.2 K 还高, 因而引起人们的兴趣. J. M. Leger 和 H. T. Hall<sup>[4]</sup> 用静态高压法以 Nb-

25at% Si 配料, 试图合成 A15 Nb<sub>3</sub>Si, 但没有成功.

高压能够改变晶格尺寸, 因而改变原子半径. 在高温高压下能够揭露在常压下不存在的新相, 或使常压下的相图的相界发生移动. 为

\* 1979 年 1 月 9 日收到.

此,我们试图在 80 千巴下从 Nb-25at% Si 往富 Nb 区方向作成分-温度反应图,看看在新的条件下能否合成 A15 Nb<sub>3</sub>Si,这是很有意义的。

## 二、实验装置

实验是在对顶的环状高压容器(高压腔尺寸  $\phi 12 \times 16$ ) 内进行。增压块采用 YG6 ( $\phi 8 \times 8$ ),压腔内工作压力为 80 千巴。用石墨管( $\phi 6 \times 8$ ,厚 0.5 毫米)加热,用氧化铝或氧化锆绝缘。工作温度最高  $\sim 2500^\circ\text{C}$ 。实验装置见图 1。

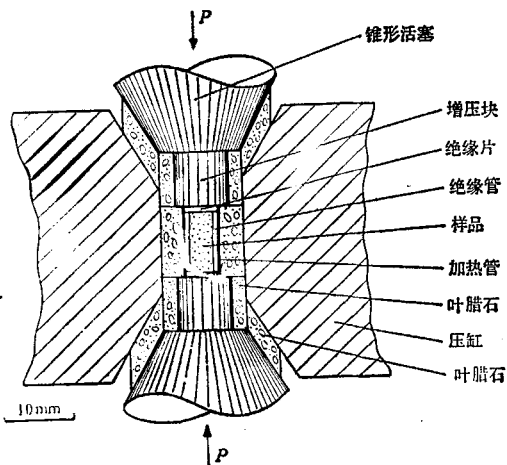


图 1 实验装置

在高压下,找不到能在  $1800-2500^\circ\text{C}$  工作的热电偶。温度的数值是由经验公式<sup>[5]</sup>

$$T = 20 + 415 \frac{W}{W_0} + 65 \left( \frac{W}{W_0} \right)^2$$

推算的。式中  $W_0$  是在压力下产生  $500^\circ\text{C}$  时加热器所需要的功率,  $W$  是在该压力下产生温度  $T(^\circ\text{C})$  时所需要的加热功率。

每个试样是按不同的原子比分别称料配制的。反应在 80 千巴压力下进行。反应时间约 20 秒—2 分钟。

## 三、Nb-Si 成分、温度反应图

按各种原子比配料的 Nb, Si 粉末样品,在

高温高压下炼制,并突然切断加热器电源在高压下对试样进行淬火。试样从高压容器中取出后,进行 X 光分析。将分析结果作图 2。反应物中还有一定量的 Nb 的固溶体(晶格中含有少量环境中的杂质)。

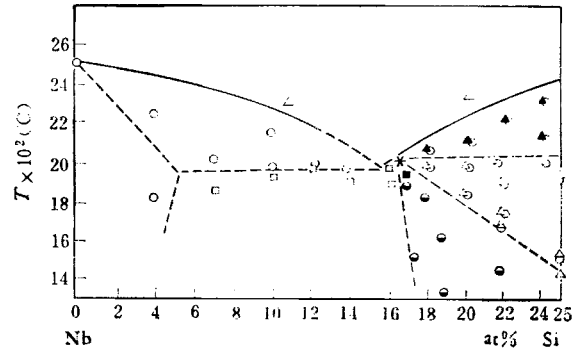


图 2 富铌 Nb-Si 系成分温度图

○——Nb<sub>ss</sub>(Nb 的固溶体);      ▲—— $\gamma$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>;  
 △—— $\beta$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>;      ●—— $\alpha$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>;      □——(Cu<sub>3</sub>Au 型) Nb<sub>3</sub>Si;  
 ■——(Ti<sub>3</sub>P 型) Nb<sub>3</sub>Si;      \*——A15 型 Nb<sub>3</sub>Si;      L——熔化线

图 2 中的熔化线是这样测定的:当粉末试样熔化时,要引起体积的突然变化,从而引起加热器加热功率的突然变化。此时立即断电,取出样品观察,证实样品熔化,并用纯 Nb 试样核对温度的准确度。

从成分 17—25 at% Si 范围内,随着温度的升高,反应物中依次有

$\alpha$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, 四角 Cr<sub>3</sub>B<sub>3</sub> 型,  $a_0 6.56 \text{ \AA}$ ,  $c_0 11.86 \text{ \AA}$ ,  
 $\beta$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, 四角 Ni<sub>3</sub>P 型,  $a_0 10.02 \text{ \AA}$ ,  $c_0 5.07 \text{ \AA}$ ,  
 $\gamma$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, 四角 Mn<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 型,  $a_0 7.52 \text{ \AA}$ ,  $c_0 5.24 \text{ \AA}$ 。

在成分 17 at% Si 左右,出现过 Ti<sub>3</sub>P 型 Nb<sub>3</sub>Si (四角,  $a_0 10.21 \text{ \AA}$ ,  $c_0 5.19 \text{ \AA}$ )。在 7—17 at% Si 范围,出现 Cu<sub>3</sub>Au 型 Nb<sub>3</sub>Si (简单立方  $a_0 4.21 \text{ \AA}$ ) 和 Nb 的固溶体。大约在 4 at% Si 以下,仅为 Nb 的固溶体。

在 16 at% Si 左右处,温度大约在  $1900-2000^\circ\text{C}$  内,高压腔中的试样接近液态。此时,在高温、高压下对试样淬火,然后进行 X 光分析。结果表明,除含有 Nb 的固溶体和 Cu<sub>3</sub>Au 型 Nb<sub>3</sub>Si 的衍射线外,  $\beta$  Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 的衍射线普遍减弱。此外,还出现衍射线的位置和强度顺

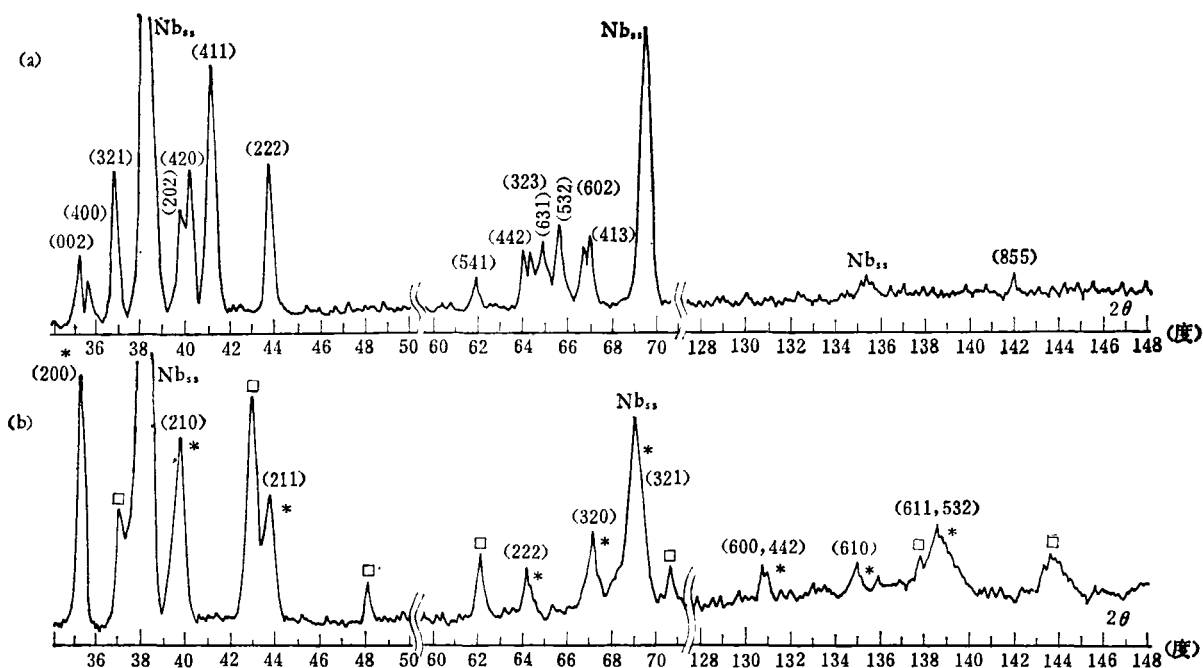


图3 A15 Nb<sub>3</sub>Si 与 β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 部分衍射线比较图 (CuKα<sub>1</sub>, λ1.5405 Å)

(a) β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 与 Nb<sub>3</sub>; (b) \*——A15 Nb<sub>3</sub>Si; □——Cu<sub>3</sub>Au 型 Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>; 其余为 Nb<sub>3</sub>

序与 A15 Nb<sub>3</sub>Si 符合的线条。由于晶胞常数为 5.07 Å 左右的 A15 Nb<sub>3</sub>Si, 其大部分线条与 β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 相重叠, 这里我们是比较它们的衍射线来鉴别的, 详见图 3(a), (b)。结构数据见表 1。

表1 A15 Nb<sub>3</sub>Si a<sub>0</sub>5.072±0.006 Å

d Å	I/I <sub>0</sub> 观察	I/I <sub>0</sub> 计算	hkl
3.57	<3	<3	110
2.536	66	20	200
2.265	100	100	210
2.067	33	30	211
1.810	6	3	220
1.601	3	3	310
1.444	26	13	222
1.390	15	20	320
1.359	65	17	321
1.268	70	10	400
1.323	3	4	420
1.104	20	19	421
1.083	5	4	332
0.9414	35	25	520,432
0.9264	7	7	521
0.8967	13	12	440
0.8465	12	5	600,442
0.8331	12	11	610
0.8234	67	14	611,532

图 3(a) 是典型的 β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 衍射线。图 3(b) 是含有 A15 Nb<sub>3</sub>Si 的衍射线。由图可见, A15 Nb<sub>3</sub>Si 的 (200), (210), (211), (222), (320) 线与 β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 的 (002), (202), (222), (442), (413) 线的位置相重叠。A15 Nb<sub>3</sub>Si 的 (321) 线还与 Nb 的固溶体 (211) 线的位置相重叠。在高角度, A15 Nb<sub>3</sub>Si 的 (600, 442), (610) 和 (611, 532) 不和 β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 的衍射线相重。在图 3(b) 中, 未出现 β Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 的强线条 (411) 和次强线 (420)。

#### 四、讨论

近年来, 用其它方法<sup>[6-10]</sup>, 曾先后制得了晶格参数 a<sub>0</sub>5.17 Å 左右的 A15 Nb<sub>3</sub>Si, 比从 A15 半径的经验公式的预测值<sup>[11, 12]</sup> 5.06—5.08 Å 大, 其原因是试样的成分(含 Si 量约 21 at%)偏离化学计量比。

Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 形成的自由能比 A15 Nb<sub>3</sub>Si 低, 在高压实验中, 在低于液态温度下, 往往容易得到的产物是 Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, 而不是 A15 Nb<sub>3</sub>Si。在成分、压力、温度条件合适的情况下, 对接近液态的样品淬火, 才有可能形成 A15 Nb<sub>3</sub>Si。在图 3(b) 中

Cu.Au 型 Nb<sub>3</sub>Si 与 A15 型 Nb<sub>3</sub>Si 同时出现,这很可能是由于 Cu.Au 型结构与 A15 型结构几乎具有相同的原子半径比范围造成的<sup>[13]</sup>。

J. M. Leger 和 H. T. Hall 解释他们未能在高压下合成出 A15 Nb<sub>3</sub>Si 原因时,认为是由于 Nb, Si 原子半径不符合经验判据<sup>[14]</sup>  $0.84 < R_A/R_B < 1.12$  造成的。众所周知,影响某种化合物的形成和结构的一些因素有:几何因素(表示原子和充满晶格空间种类的某种联系)、化学键因素(原子键合类型)、电负性因素(原子吸引其自身电子的趋势)和原子半径因素(原子半径比)。仅从原子半径比考虑是有局限性的。如把 Nb, Ge 原子半径比作为能形成 A15 半径比的上限,若采用 Pauling<sup>[12]</sup> 的 A15 半径,则

$$R_{\text{Nb}}/R_{\text{Ge}} = 1.065.$$

对于 Nb, As, 则

$$R_{\text{Nb}}/R_{\text{As}} = 1.05.$$

按理, A15 型 Nb<sub>3</sub>As 应该能够形成,因为

$$\frac{R_{\text{Nb}}}{R_{\text{As}}} < \frac{R_{\text{Nb}}}{R_{\text{Ge}}}.$$

但目前, Nb, As 还只能形成四角结构 Ti<sub>3</sub>P 型的化合物 Nb<sub>3</sub>As, 还不能形成 A15 型的化合物。我们认为, Leger 和 Hall 未能合成出 A15 Nb<sub>3</sub>Si,

是由于他们的试样成分(Nb-25 at% Si)在该压力、温度条件下,只能形成四角的 Nb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>。在我们的试样与他们的成分相同的条件下,我们的结果与他们是一致的(见图 2)。

本工作是在何寿安同志指导下进行的。作者对他表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] D. Dew-Hughes, *Nature*, **250**(1974), 723.
- [2] D. Dew-Hughes, *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II*, **20**(1975), 342.
- [3] 朱宰万、徐济安, *物理学报*, **27** (1978), 112.
- [4] J. M. Leger, H. T. Hall, *J. Less Common Metals*, **32**(1973), 181.
- [5] 赵有祥、徐小平、陈红、王文魁, *物理学报*, **28-6**(1979).
- [6] R. H. Hammond, *IEEE Trans.*, **MAG-11-2** (1975), 201.
- [7] G. R. Johnson et al., *J. Low-Temp. Phys.*, **14** (1974), 575.
- [8] H. Kawamura et al., *Phys. Lett.*, **55A**(1975), 65.
- [9] 长沙矿冶所材料室、中国科学院低温室, Nb<sub>3</sub>Si 组, *物理学报*, **27** (1978), 613.
- [10] R. E. Somekh, J. E. Evetts, *Solid State Communications*, **24**(1977), 733.
- [11] G. R. Johnson, D. H. Douglass, *J. Low-Temp. Phys.*, **14**(1974), 565.
- [12] L. Pauling, *Acta Cryst.*, **10**(1957), 374.
- [13] T. L. Francavilla et al., *Report of NRL Progress*, December, (1976), 1.
- [14] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, August (1975), 435.

## 在正和负绝对温度之间运转的热力学循环\*

彭荃堃 谢常德

(山西大学物理系)

拉姆齐 (Ramsey)<sup>[1]</sup> 在讨论负温热力学的有关问题时,曾指出:迄今还没有一种方法能在正温与负温<sup>2)</sup>之间构成一卡诺 (Carnot) 循环。Schöpf<sup>[2]</sup> 进一步在公理热力学的基础上提出了一个更强的陈述,即热力学系统不可能绝热地和可逆地由正温范围变化到负温范围(或者相反)。近年来 Tykodi 在一篇文章中<sup>[3]</sup>回顾了能

够具有负温的热力学系统的性质后,提出至今还不能在一个正温和负温热库之间构成一卡诺循环,表明还存在着新的热力学原理,并作了一定推测,接着 Tremblay<sup>[4]</sup>, Danielien<sup>[5]</sup> 和 White<sup>[6]</sup> 等人对有关问题展开了讨论。本文拟对负温热

\* 1978年10月5日收到。

1) 正温及负温皆指正绝对温度及负绝对温度。