

点与文献[1]阐述的碘酸盐晶体有可能作为非线性光学材料的主要原则相一致。因此,我们参考凝胶体系中的实验条件,改用水溶液法培育 $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$ 的大块单晶体,研究其作为非线性光学和压电材料应用的可能性,已经获得了重 8.2g 的单晶体 [见图 3(b)], 进一步的研究工作正在进行中。

我们通过实验,找到了用凝胶法培育两种 $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 晶体和 KIO_3 晶体以及 $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$ 新晶体的物理化学条件,首次培育成功了 $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$ 大晶体,并对其作了较全面的分析鉴定。我们培育的 $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$ 晶体与文献[10]中提到的 G. S. Serullas 等人合成的化合物 $\text{KCl} \cdot \text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ 虽然化学成份相同,但除此之外,从制备化合物的方法到他们仅有的几个测试数据与我们的均不相同,尤其是他们测得的轴比率 $a:b:c = 1.1483:1:0.8847$ 与我们的结果相差悬殊。

本工作得到伍伯牧、窦士琪、叶大年、李幼琴、张赣南等同志的大力协助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. G. Bergman et al., *J. Appl. Phys.*, **40-7** (1969), 286.
- [2] E. Salje, *Z. Kristallogr.*, **134-1-2** (1971), 107—115.
- [3] В. И. Вавилин и др., *Координационная Химия*, **1-11**(1975), 1562—1568; Н. Р. Иванов, *Кристаллография*, **18-3**(1973), 631.
- [4] G. Kunzschand et al., *Acta Cryst.*, **B33**, (1977), 2795—2803; В. В. Илюхин и др., *Кристаллография* **23-4**(1978), 716.
- [5] Н. К. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State Univ. Press, University Park, PA, USA., (1970).
- [6] A. F. Armington et al., *Met. Res. Bull.*, **6** (1971), 653—658.
- [7] B. Brézina et al., *Met. Res. Bull.*, **6** (1971), 537—544.
- [8] 范海福、千金子等, $\text{KIO}_3 \cdot \text{KCl} \cdot \text{HIO}_3$ 单晶结构的测定,待发表。
- [9] 涅克拉索夫 (Б. В. Некрасов) 著,北京大学无机化学教研室等译,无机化学教程(中册),人民教育出版社,(1961),266.
- [10] J. W. Mellor, *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Published by William Clowes and Sons, Limited, London and Beceles, **II** (1952), 335—336.

Nb-17at%Si 合金的压力温度相图*

王文魁 徐小平 陈红 赵有祥

(中国科学院物理研究所)

我们知道, Nb_3Si 有三种同素异构体。其中 $L1_2$ 相 (Cu_3Au 型)是由粉末烧结得到的^[1], A15 相 Nb_3Si 可能是一种高温超导体,但一般只能得到偏离化学配比的化合物^[2,3],在常压下往往是 Ti_3P 型结构^[4]。

高压有利于形成高密度相。 Ti_3P 结构 Nb_3Si 的平均原子体积为 16.79 埃³/原子,稍大于 A15 相 Nb_3Si 的平均原子体积 (16.39 埃³/原子),其晶格常数 a 大约为 5.08 埃^[5]。在高压下, Ti_3P 结构是转变为 A15 相还是发生其他何种转变?这是一个值得研究的课题。

实验表明, Nb-17 at% Si 合金比较容易形

成 Ti_3P 型结构,而按照化合物成分配制 Nb-25at% Si 合金一般得不到 Ti_3P 结构,所以我们选择 Nb-17at% Si 合金进行了研究。

一、实验方法

原始合金样品是由长沙矿冶研究所用悬浮熔炼淬火法制备的^[2]。所用的原料为高纯铌粉及硅粉, X 射线结构分析表明,所得样品为 Ti_3P 型加少量 Nb 的固溶体。

* 1979年6月19日收到。

高温高压实验在压腔直径为 12 毫米的容器中进行, 实验装置、装样方法、压力校正及测温方法等可见文献 [6]。将原始合金样品放在 10—80 千巴和 800—2500°C 的压力温度范围内进行处理。处理过程在指定的条件下保温 30—40 秒, 然后断电卸压。实验表明, 进一步增加保温时间对相变结果没有明显影响, 因此不必选择更长的保温时间。

将高温高压处理的样品制成粉末, 用 X 射线衍射仪 (CuK α_1 射线), 进行 X 射线粉末相分析。

二、实验结果

X 射线衍射分析表明, 随着温度增加, 开始出现 Nb₃Si₃ 低温结构 α -Nb₃Si₃ (四角, Cr₅B₃ 型, 晶格常数 a 为 6.56 埃, c 为 11.86 埃), 而且

固溶体的衍射强度相对明显增加, 这说明 Ti₃P 型 Nb₃Si 转变为 α -Nb₃Si₃ 及 Nb 固溶体。当进一步增加温度时, α -Nb₃Si₃ 转变为 Nb₃Si₃ 的高温相 β -Nb₃Si₃ (四角, Ni₃P 型, a 为 10.018 埃, c 为 5.072 埃), 这时 Nb 固溶体衍射峰的相对强度基本上保持不变。当温度达到样品熔点以上时, 则往往得到 L₁₂ 相和 β -Nb₃Si₃ 结构, 而 Nb 固溶体衍射峰的相对强度又减小到原始样品的程度。图 1 为该合金的压力温度相图。图 1 表明, 当压力大约低于 50 千巴时, 加压力对发生上述诸转变的温度几乎没有影响。随着压力的增加, Ti₃P 和 Nb₃Si 向 α -Nb₃Si₃ 加 Nb 固溶体转变的转变温度以及 α -Nb₃Si₃ 结构向 β -Nb₃Si₃ 结构转变的转变温度逐渐降低。由于实验条件的限制, 我们得到 L₁₂ 型 Nb₃Si 的样品不多, 因此不便确定它的相界。

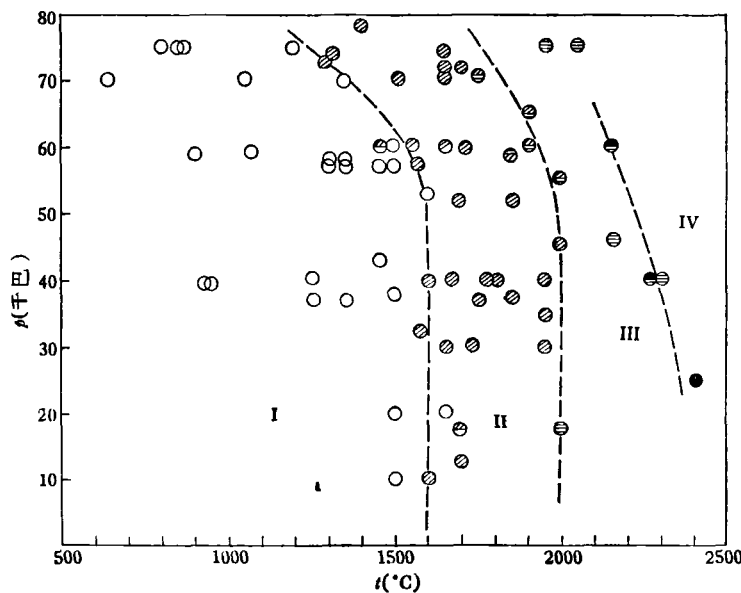


图 1 Nb-17at% Si 合金的压力温度相图

I——Ti₃P 结构 Nb₃Si 加少量 Nb 固溶体; II—— α -Nb₃Si₃ 加少量 Nb 固溶体;
III—— β -Nb₃Si₃ 加少量 Nb 固溶体; IV——Cu₃Au 结构 Nb₃Si 加少量 Nb 固溶体

三、讨论

实验结果表明, Ti₃P 型 Nb₃Si 在高温下是不稳定的, 随着压力的增加, 其稳定性又逐渐

略有降低。当压力约低于 50 千巴, 温度约在 1600°C 左右时, 上述结构转变为 α -Nb₃Si₃ 加 Nb 固溶体。当压力为 70 千巴附近时, 这一转变约在 1300°C 时发生。

α -Nb₃Si₃ 型和 β -Nb₃Si₃ 型的平均原子体

积分别为 16.03 埃³/原子和 15.91 埃³/原子。当 α -Nb₅Si₃ 型向 β -Nb₅Si₃ 型转变时平均原子体积降低;而在压力温度相图上(见图 1), α -Nb₅Si₃ 和 β -Nb₅Si₃ 的相界梯度为负。这说明 α -Nb₅Si₃ 向 β -Nb₅Si₃ 转变时,熵是增加的(因为 $\partial p/\partial T = \Delta S/\Delta V$, p 为压力, T 为温度, S 为熵, V 为体积),高熵的 β -Nb₅Si₃ 型结构是高温稳定相。

在常压下,用悬熔淬火法容易得到 Ti₃P 型结构,而在高压下熔化样品淬火时,往往得到 L1₂ 相。这可能是因为不同条件下淬火速度不同造成的,也可能是因为在高压下有微量杂质污染样品所致。

由于无现成的热力学数据,因此不便计算 Ti₃P 型结构向 A15 相转变时的压力。但是,从本实验结果估计, Ti₃P 结构向 A15 相转变,似乎需要更高压力。而且可以预料,因为 α -Nb₅Si₃ 及 β -Nb₅Si₃ 结构都是比较稳定的,所以为了形成 A15 相, Nb₅Si 应设法避开这两个相的稳定区。例如,可以在低于这两个相稳定的温度区,

或者在熔化的温度下合成。估计在低温下相变可能需要更高的压力。高压淬火熔合金样品可在比较低的压力下得到 L1₂ 相结构,而在适当高的压力下进行液态淬火有可能得到 A15 相^[7]。

本工作是在何寿安同志指导下进行的,长沙矿冶研究所黎庶钦、曾佑兴等同志为本工作提出了原始样品,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] F. Galasso, J. Pyle, *Acta Crystal.*, **16**(1963), 228.
- [2] 朱宰万、徐济安, *物理学报*, **27**(1978), 112.
- [3] 长沙矿冶研究所材料室、中国科学院物理研究所低温室 Nb₅Si 小组, *物理学报*, **27**(1978), 613.
- [4] G. R. Johnson et al., *J. Low Temp. Phys.*, **14**(1974), 565.
- [5] Y. Tarutani et al., *J. Less-Common Metals*, **55**(1977), 221
- [6] 赵有祥、徐小平、陈红、王文魁, *物理学报*, **28-6**(1979), 872.
- [7] 赵有祥、徐小平、陈红、王文魁, *物理*, **8-6**(1979), 489.

全息光栅槽深的近似计算*

祝 绍 箕

(上海光学仪器研究所)

假设感光材料的曝光和处理过程都是线性的,那么全息光栅的槽形就取决于干涉条纹的光强度分布对感光层的调制深度。设有光强度为 I_1 和 I_2 的两列相干平面波前,它们相遇时所产生的干涉条纹的光强度分布为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 \cdot I_2} \cos \phi, \quad (1)$$

式中 ϕ 是两列相干波前的位相差,所以全息光栅的槽形分布是一个正弦(或者余弦)函数。

一个正弦函数可以用周期和振幅两个参数来表示,在这里周期是全息光栅的槽距,振幅就是槽深的一半。当槽距给定时,若选择不同的槽深可以获得不同的光栅槽形,反之亦然。我们知道,槽形决定光栅的衍射效率,所以对于正

弦槽形的全息光栅来说,要合理选择槽距和槽深,以获得比较高的衍射效率。

正弦槽形没有平坦的槽面,不能象三角槽形那样把入射光镜面反射到特定的级次上,因此全息光栅没有闪耀特性。但是,当仅有一个衍射级次(包括零级)传播时,对称槽形的正弦光栅有可能达到较高的衍射效率。根据光栅公式

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda, \quad (2)$$

式中 d 为光栅的槽距, α 为入射角, β 为衍射角, m 为衍射级次, λ 为光波长。对槽距为 d 的

* 1979 年 7 月 11 日收到。