

# 急冷 Al-Si 合金超导电性的研究

管惟炎 陈熙琛 王祖仑 易孙圣 林 影

(中国科学院物理研究所)

1981 年 7 月 16 日收到

## 提 要

本文研究了热处理对急冷 Al-11.3at%Si 合金的微观结构及超导电性的影响。结构分析表明，液态淬火的样品由两相组成：过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体晶体相和 Al, Si 原子按统计分布的非晶相。经 100°C/50 小时热处理后， $\alpha$ -Al(Si) 固溶体贫化，非晶相中析出 Si 的小颗粒，经 200°C/100 小时热处理的样品已趋向平衡态结构。测量了样品的临界温度。在研究磁场中的超导-正常转变时发现了反常的磁阻效应，它可以用样品中存在两个超导相的模型予以解释。

## 一、引言

大块纯 Al 的超导转变温度  $T_c$  为 1.17K。低温底板上淀积 Al 膜， $T_c$  可提高到 2.59K<sup>[1]</sup>。

近年来若干实验室用不同的方法制备 Al 和 Si 或 Al 和 Ge 的合金，都使  $T_c$  比纯 Al 有进一步的提高：

1. Fontaine 等人<sup>[2]</sup>在真空条件下同时蒸发 Al 和 Ge，淀积在冷却到液氮温度的底板上，得到最佳组分的  $T_c$  为 6.6K。通过金相及 X 射线分析，作者们认为合金膜的结构为：Al 的小晶体呈颗粒状埋置在非晶 Ge 的背景之中。由隧道实验的结果<sup>[3]</sup>，作者们还认为，不能用声子谱中出现了低能表面模式来解释  $T_c$  的升高。由于  $T_c$  随晶粒尺寸有显著变化，他们认为  $T_c$  升高的原因是：通过交换电介质中的极化波（polarization wave），金属 Al 颗粒中的电子间形成了额外的吸引作用， $T_c$  的升高是金属与电介质间的界面产生的效应。

2. Tsuei 等人<sup>[4]</sup>发现，用感应电炉在坩埚中熔铸的 Al-Si 及 Al-Ge 合金，较之纯 Al 其  $T_c$  也有升高。Al<sub>70</sub>Ge<sub>30</sub> 的超导转变大约在 2—1.8K 间完成，而 Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> 的转变则发生在 1.9—1.5K 之间。但他们用液态淬火的急冷技术制成的薄带， $T_c$  升高得更多。最高的  $T_c$  达 5.5K (Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub>)，在含 40—50at% Si 的某些样品中，开始出现超导转变的温度高达 7.5K。Al-Ge 合金的情况也相似，开始超导转变的温度的最高值达 6.0K (Al<sub>70</sub>Ge<sub>30</sub>)。作者们指出，液态淬火的样品由 Al 和 Si 两相组成。Si 的晶格常数为  $5.434 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ，并且不依赖于 Si 的组分。而 Al 的晶格常数比大块纯 Al 有所减少，且随 Si 的组分略有变化。在他们的急冷样品中不存在非晶相。作者们认为超导电性起源于金属与半导体的界面（共晶组织提供了充分的这类界面）。作者们还建议用文献 [5] 及 [6] 的激子机制来解释超导电性的增强。

3. Lamose 等人<sup>[7]</sup>用离子注入技术，在液氮温度下制备了 C, Si 及 Ge 与 Al 的合金。其最高超导临界温度分别为 4.2K (Al-C), 7.35K (Al-Ge) 及 8.35K (Al-Si)。后者是目前 Al 基合金中  $T_c$  的最高值。所有这些  $T_c$  最高值均是在共价元素 (C, Si 及 Ge) 的组分为近似 25% 时得到的。作者们认为晶格的无序(由离子注入引起)是提高 Al-Si 及 Al-Ge 合金  $T_c$  的重要原因。但不能只简单地用 Al 声子谱的软化来解释  $T_c$  的升高。

以上列举的实验事实一致表明,  $T_c$  的增高和纯 Al 或 Al 合金的结构有关。但即使单纯从结构的角度来看, 关于 Al 基超导合金  $T_c$  增高的起因, 不同作者也强调了不同的结构因素: (1) 有些作者认为是晶格的无序化导致  $T_c$  升高<sup>[1,7]</sup>; (2) 有些作者则认为, 由于出现金属-绝缘体或金属-半导体界面引起超导电性增强<sup>[2,4]</sup>; (3) 另一些作者则认为, 在形成的合金中出现了 Ge 或 Si 的新相, 而新相可能是超导的<sup>[7,8]</sup>(在用离子注入技术制备的 Ge-Cu 合金中, 出现了超导的、具有类液态结构的 Ge 的金属相<sup>[8]</sup>)。

Myron Strongin 等人<sup>[9]</sup>在 Si 单晶表面上外延生长了超薄单晶 Al 膜。在最佳真空条件下得到的 Al 膜的  $T_c$  为 1.26K, 接近大块纯 Al 的超导转变温度。这一结果表明, 单纯出现 Al 和 Si 的界面并不引起超导电性显著增强。间接地支持了  $T_c$  增强的无序假说。

从导致超导的微观机制的角度来看,  $T_c$  的增强也可以归结为不同的原因:

1. 在 BCS 理论或强耦合理论的基础上来解释  $T_c$  的增高。即仍用电声子相互作用的机制来解释 Al 基合金的超导电性。这可以是由于声子谱的变化, 也可以是由于费密面上电子态密度的增高, 或由于电声子相互作用的增强。

2. 由于电声子相互作用以外的机制而导致超导电性的增强。一对电子由于交换其它的元激发(如介质中之激子)而形成束缚态<sup>[2,4-6,10-14]</sup>。

不久前 Ting 等人<sup>[15,16]</sup>提出一种理论来解释金属-半导体共晶合金的超导电性。他们仍以 BCS 的哈密顿量为基础, 但考虑到在金属-半导体无序介面上存在的负 U 中心引起的效应。当局部声子频率高时, 金属-半导体界面的价带上的局部电子间的有效相互作用可以是吸引相互作用, 即  $U < 0$ , 这时形成局部电子对中心, 即负 U 中心。导电电子和负 U 中心的作用通过两种机制而影响  $T_c$ : (1) 导电电子在对中心上的共振散射使  $T_c$  下降, (2) 导电电子间以这类局部电子对中心为媒介产生吸引相互作用, 从而使  $T_c$  增高。作者们认为此理论可定性地解释 Al-Si, Al-Ge 及 Be-Si 共晶合金的  $T_c$  增高, 并预言适当地混合这类金属-半导体合金可能得到高  $T_c$  超导体。

本文作者们认为, 阐明 Al-Si, Al-Ge 合金中  $T_c$  升高的原因, 尚有待于提供更多的实验事实。作为一系列这类工作的开端, 本文首先报道了热处理对 Al-11.3at% Si 共晶合金的微观结构及超导电性的影响, 特别是其在磁场中的行为。实验结果表明, Al-11.3at% Si 共晶合金在急冷状态下是由两相组成的。其中一相是 Al, Si 原子按统计分布的非晶态相, 另一相是过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体晶体。后者呈团块状分布在非晶态的基体之中。经过 100°C/50 小时热处理后, 上述两相仍然存在, 但在非晶态相中, 析出了弥散的球状小颗粒, 已判明它们是晶态 Si。根据低温下的实验结果, 本文作者认为, 上述两相均是超导的, 由于它们间的相互作用导致在磁场中的反常行为<sup>[17]</sup>。当通过样品的电流足够大时, 在一定的磁场区间, 磁场增强迫使样品电阻下降, 呈现负的磁阻效应。

## 二、样品的制备

配制了 Al-11.3at%Si 共晶合金, 原料为 99.99% 纯 Al 和 99.9999% 纯 Si。在  $10^{-5}$  托真空下, 在重熔再结晶刚玉坩埚中熔炼。坩埚、搅拌器等用具事先经过  $10^{-5}$  托真空、1400°C、8 小时的除气处理。发射光谱分析表明合金保持了原材料的纯度。采用喷射法将上述合金制成薄带(图 1)。将重约 1 克的合金置于石英喷管中, 在纯 Ar 气保护下用高频电流加热至  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ , 而后用 Ar 气流喷射到  $\phi 300$  毫米, 以 3000 转/分速度旋转的铍青铜辊面上急冷。如此获得的冷却速度可达  $10^6$ — $10^7^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。冷却速度是用测量 Al-Cu 共晶合金中 CuAl<sub>2</sub> 相晶间距离的方法<sup>[18]</sup>鉴别的。化学分析确定薄带的化学成份是 11.3 at% Si, 余量为 Al。获得的样品是宽约 1 毫米, 厚约 0.03 毫米的薄带(图 2 中 a)。如所周知, 正常的共晶 Al-Si 合金是脆性的, 但是, 所获急冷薄带却有着良好的韧性, 将其弯成 180°, 仍不断裂(图 2 中 b)。

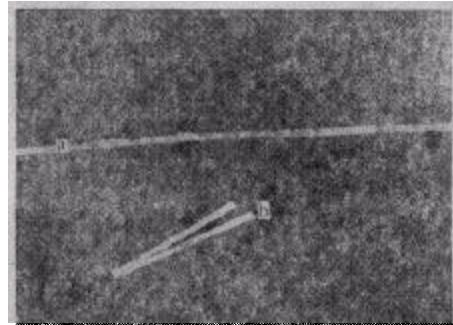


图 2 Al-11.3at%Si 合金急冷样品  
a——薄带; b——折成 180° 的情况

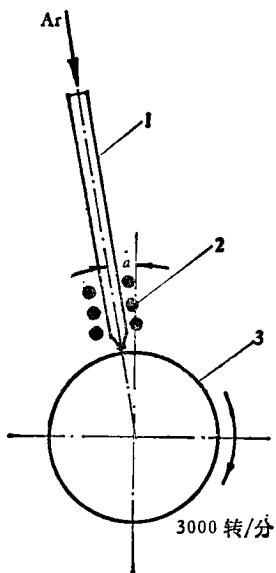


图 1 急冷装置示意图  
1——石英喷管;  
2——高频感应圈;  
3——急冷辊

为了研究上述合金具有不同结构时的超导电特性, 将急冷薄带封装在抽空后充以稀薄 He 气的石英安瓶中进行热处理。采用了  $100^{\circ}\text{C}/50$  小时及  $200^{\circ}\text{C}/100$  小时的热处理规范。

## 三、样品的结构分析

对急冷态和经过  $100^{\circ}\text{C}/50$  小时,  $200^{\circ}\text{C}/100$  小时热处理的样品进行了 X 射线结构分析, 扫描电子显微镜和透射电子显微镜形貌分析以及选区电子衍射分析。

**1. 透射电子显微镜分析** 样品经 Ar 离子双面减薄, 离子加速电压为 5 千伏, 离子轰击角为  $20^{\circ}$ , 减薄时间  $\sim 12$  小时。减薄的样品在 JEM-1000 型超高压电子显微镜上观察并做选区电子衍射。电子加速电压为 1000 千伏。电子显微镜常数用 Au 标定为  $\lambda L = 14.08$  毫米·埃。

**2. 扫描电子显微镜分析** 样品在 20% HCl 酒精溶液中作深腐蚀, 而后用 5% HF 水溶液清洗, 最后用无水乙醇洗涤。在 DX-3A 型扫描电子显微镜上作二次电子象形貌观察。

**3. X 射线结构分析** 用  $\phi 114.6$  毫米粉末相机, 作精密测量, 采用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 管压为 30 千伏, 电流为 12—20 毫安.

现将对不同状态样品的分析结果分别叙述如下:

**急冷态(未经热处理)** 从透射电子显微镜下观察到的衍射象得知, 急冷态是由两种区域(图 3 的 1 和 2)组成. 当变动样品台的倾角时, 区域 1 时呈亮区, 时呈暗区, 而区域 2 则始终保持较高的透射强度. 区域 2 为基底, 而区域 1 则呈“岛”状居于其中, 其尺寸在 5000—7500 埃之间, 而且分布得不均匀. 区域 1 的选区电子衍射[图 4(b)]表明, 它是取向单一的  $\alpha$ -Al 固溶体晶体. X 射线分析结果指出,  $\alpha$ -Al 固溶体的晶格常数为 4.042 埃(表 1), 它比纯 Al 的晶格常数 4.049 埃要小, 显然这是由于 Si 原子的过饱和固溶引起的.

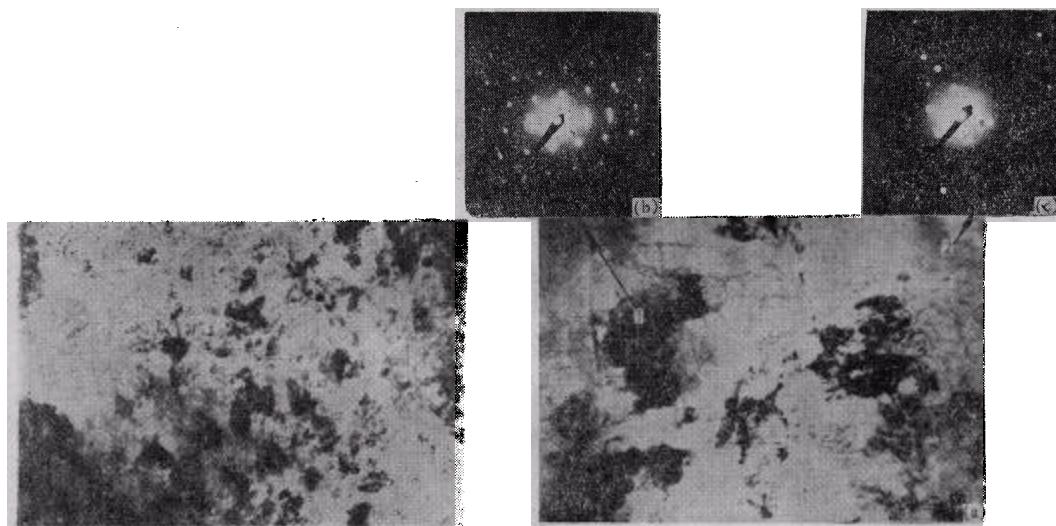


图 3 Al-11.3at%Si 急冷态(未经热处理)  
超高压电子显微镜 (JEM-1000) 衍射象  
10000 $\times$ , 离子减薄金属薄膜

图 4 与图 3 同 45000 $\times$  电子显微镜常数  
 $\lambda L = 14.08$  毫米·埃  
(a) 形貌; (b) 1 区的电子衍射; (c) 2 区的电子衍射

表 1

状态	急 冷 态	100°C/10 小时	100°C/50 小时	200°C/100 小时
$a$ (埃)	4.042	4.044	4.047	4.049

$\text{CuK}_\alpha$ , (331),  $\theta = 56.238^\circ$ .

区域 2 的电子衍射[图 4(c)]呈弥散环, 随样品台倾角的变动, 衍射图象不变. 测量及计算结果(表 2)指出,  $S_1, S_2, S_3$  的位置与 Si 和 Al 的位置相符合(图 5). X 射线分析也指

表 2

$R(\text{\AA})$	$d(\text{\AA})$	$S = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$
4.5	3.128	2.01
7.14	1.972	3.19
11.66	1.207	5.19

出在 Si(111) 晶带处出现明显的弥散环。在 30 万倍的高倍观察下，未曾发现游离的 Si 的晶粒（图 6）。

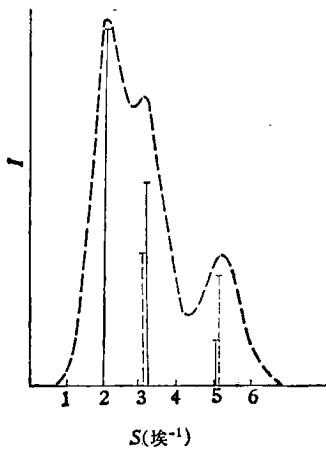


图 5 图 4(c) 弥散环的  $I-S$  曲线

—Si;  
—Al

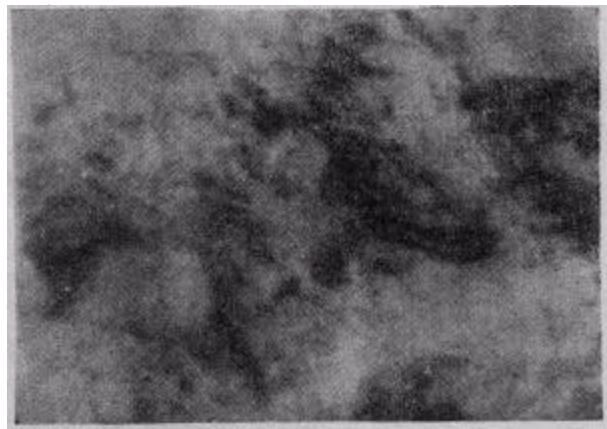


图 6 与图 3 相同 300000×

综合以上分析结果，认为 Al-11.3at%Si 共晶合金在急冷状态下是由两个相所组成。一个是基体区（图 3, 4 中的 2），它是 Al, Si 原子保持着近序的，按统计规律分布的非晶态相。另一个是过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体晶体（图 3, 4 中的 1）。根据测出来的  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体晶格常数 ( $a = 4.042$  埃)，按照文献 [19, 20] 提供的数据推算，在这一过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体中 Si 的含量可以达到 9—10at%（在平衡状态下最大固溶度为 1.59at% Si）。过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体晶体相呈团块状（5000—7500 埃直径）分布在非晶态的基体之中，而且分布得不均匀。Al-11.3at%Si 合金急冷态的结构可用图 7 模型来表示。

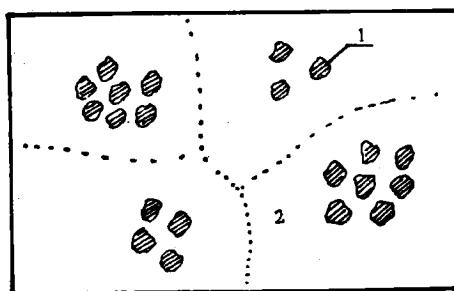


图 7 Al-11.3at%Si 共晶合金急冷态结构模型

1—过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体晶体相；2—Al, Si 非晶态相

急冷后经过 100°C/50 小时热处理 过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体仍保持单一取向的特点。这一点可由这一区域[图 8(a) 中的 1]的选区电子衍射[图 8(b)]来证明。X 射线分析结果指出， $\alpha$ -Al(Si) 的晶格常数由 4.042 埃（急冷态）增长到 4.047 埃（表 1）。这一点表明在过饱和  $\alpha$ -Al(Si) 中 Si 已经贫化，但是，仍然保持高于平衡态最大固溶度的 Si。在非晶态相中，析出来了弥散的新相，在暗场象上呈白亮点[图 8(a)]。选区电子衍射[图 8(c)] 和 X 射线衍射分析结果表明，这些弥散颗粒是 Si 的晶体呈球状。选区电子衍射结果指出，

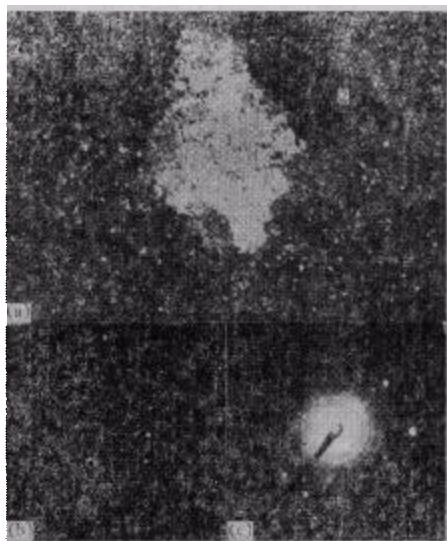


图 8 Al-11.3at%Si 急冷后经 100°C/50 小时热处理 超高压电子显微镜 (JEM-1000 型)

(a) 衍射象 30000×(暗场) 1— $\alpha$ -Al(Si) 固溶体; 2—非晶态+Si 弥散颗粒;  
(b) 1 的选区电子衍射; (c) 2 的选区电子衍射

Si 晶体的衍射环叠加在非晶态的弥散环上, 而未出现 Al 的衍射斑点或环。这些结果说明, 经过 100°C/50 小时热处理, 非晶态相尚未全部晶化, 仅在其中析出若干弥散的 Si 晶体。X 射线分析也证实了这一点。测量结果指出 Si 球的平均直径  $\sim 170$  埃, 经计算球间距离  $\sim 300$  埃。

综合以上分析, 认为 Al-11.3at%Si 共晶合金急冷后经 100°C/50 小时热处理的结构可用图 9 表示。

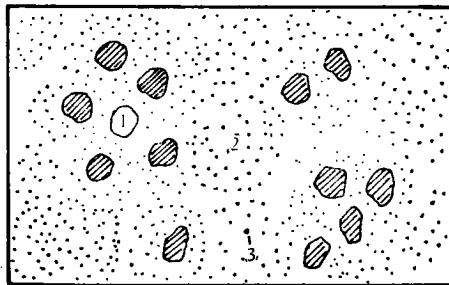


图 9 Al-11.3at%Si 共晶合金急冷后经 100°C/50 小时热处理态

1— $\alpha$ -Al(Si) 固溶体相; 2—非晶态相; 3—析出来的 Si 球状晶体

急冷后经过 200°C/100 小时热处理 对这一样品的 X 射线分析指出, 合金具有纯 Al 和纯 Si 的衍射线条,  $\alpha$ -Al 的晶格常数已经恢复到纯 Al 的晶格常数 (4.049 埃)(表 1)。非晶态的弥散环已消失, 衍射线条变细, 与平衡状的 Al-Si 共晶合金的衍射线一致。扫描电子显微镜形貌分析指出, Si 晶体已经长大呈空间相接触的组织[图 10(a)], 电子探针微区成份分析表明, 二次电子相中的白亮相是 Si 相[图 10(b)]。

综合以上结果, 可以认为 Al-11.3at%Si 急冷合金经过 200°C/100 小时的热处理后已

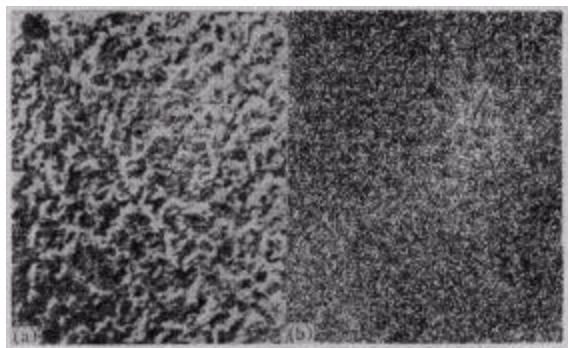


图 10 Al-11.3at%Si 共晶合金急冷后经 200°C/100 小时热处理  
(a) 二次电子相 500×; (b) SiK<sub>α</sub> 面分布 100×

经转变成平衡态组织。

#### 四、临界温度 $T_c$

##### 1. 电阻测量

电阻测量所用样品为长约 10 毫米, 宽约 1 毫米, 厚约 0.03 毫米的上述薄带。样品用胶附着在石英片上, 石英片又粘贴在黄铜圆板上(图 11)。样品与四根测量引线之间用银胶焊接。样品直接浸在氦液内, 用锗电阻温度计测量液池的温度。临界温度低于 1.2K 的样品的测量是在<sup>3</sup>He 恒温器中进行的。这时样品架放置在真空室内, 依靠铜线作成的热阻与<sup>3</sup>He 液池取得热接触。温度高于 4.2K 的测量, 是在<sup>4</sup>He 液面上用氦流通过盘管来控温的装置中进行的。

测量样品电阻所用的仪器为法国低温研究中心(C. R. T. B. T.)研制的、适于低温测量用的低功率交流电桥, 工作频率为 43 赫兹。通过样品的测量电流为 10 微安。样品电阻的阻值, 在电桥平衡时可由作为电桥一臂的电阻箱直接读出。当样品电阻随温度或外磁场改变时, 也可用记录仪记录电桥零点指示的偏转电压来显示样品电阻的变化。在我们的测量条件下, 电桥的这种非平衡输出与样品的电阻之间有很好的线性关系。

电阻测量结果表示在表 3 及图 12 中。

表 3 电阻测量结果

样品编号	$T_c$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$R_{室温}$ (毫欧)	$R_{室温}/R_{4.2K}$
No. 1	4.2	0.8	36.60	1.66
No. 2	1.88	0.07	10.78	2.50
No. 3	1.10	0.01	9.28	5.39

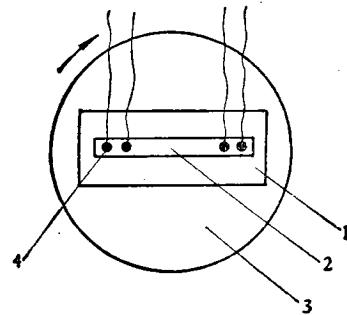


图 11 电阻测量用样品架  
1—石英片; 2—样品; 3—黄铜圆板; 4—银胶。黄铜圆板连同样品可按图中箭头所指方向旋转

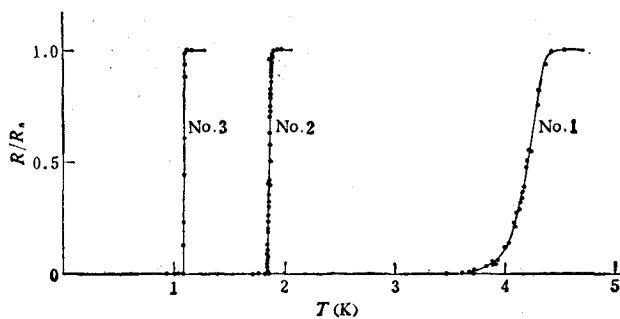


图 12 正常-超导转变曲线(电阻测量)

No. 1—液态淬火未经热处理的样品; No. 2—液态淬火后经 100°C/50 小时热处理的样品;  
No. 3—液态淬火后经 200°C/100 小时热处理的样品

由表 3 及图 12 可见,热处理使样品的  $T_c$  下降,转变宽度  $\Delta T_c$  变窄,室温电阻 ( $R_{室温}$ ) 与 4.2K 时的正常电阻 ( $R_{4.2K}$ ) 之比增大。测量结果表明样品电阻是金属型的。在室温下放置 23 天后重复进行低温测量,结果不变。因此可认为样品在室温条件下时效不显著。

## 2. 磁测量

样品的磁化率用带有相敏探测器的交流互感电桥进行测量,电桥的工作频率为 600 赫兹。用相移器移动发生器的相位,可分别测量样品的磁化率 ( $\chi'$ ) 及损耗 ( $\chi''$ )。样品为长约 6 毫米的上述急冷薄带若干段,共重 3.7 毫克,卷在无氧纯铜箔之中。为铜箔所包围的样品放置在如图 13 所示的样品架中。样品架直径 4 毫米,长 7 毫米,形状为纵向切开一条狭缝的无氧纯铜制成的圆筒。围绕样品架的次级线圈,由上、下两反向绕制的线圈串联组成。利用杜瓦瓶顶端的操作杆,可使样品架由次级一个线圈的中心移至另一线圈的中心。测量结果取样品在上、下两线圈中心时所测数据(绝对值)的平均值。 $\chi'$  的数值由电桥调到平衡点后,十进电感箱的读数给定, $\chi''$  的数值较小,直接由零点指示的偏转讯号读出。 $\chi'$  的数值用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的磁化率进行标定。

由于恒温器设计上的限制(主要作 4.2K 以上温度用),我们只对转变温度较高(液态淬火未经热处理)的样品进行了磁化率测量。

$\chi'$  及  $\chi''$  与温度的关系表示在图 14 中。 $\chi'_s$  为样品在低温下最大的抗磁磁化率,设想这时样品整个均处于超导态。 $\chi'_s$  的绝对值大于  $1/4\pi$ ,这可能是因为急冷技术制得的样

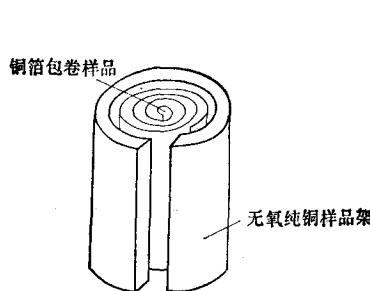


图 13 磁测量样品架

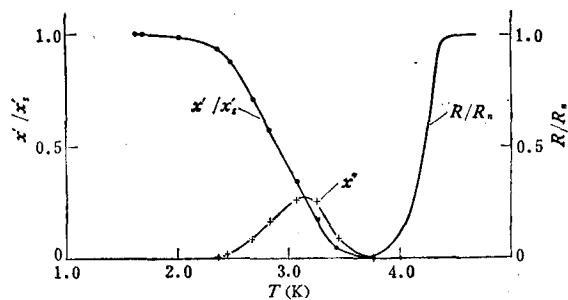


图 14 急冷未经热处理样品的正常-超导转变曲线(磁测量)

$\chi = \chi' + i\chi''$ ;  $\chi''$  的坐标取任意单位

品十分疏松，体积较常规样品增大所致。 $\chi''$  表示交变场在样品中激发的损耗，当样品处于正常态时，电阻较大，涡流较小，故损耗较小。样品处于完全超导态时，电阻为零，也没有涡流损耗。唯独在超导-正常转变区内、电阻大小适中时，有可观察到的损耗，因而在转变区内  $\chi''$  出现极大值。

为了便于比较，在图 14 中，同时给出了  $R/R_n(T)$  曲线。比较电阻和磁化率测量结果，不难得出结论：急冷态 Al-Si 合金是十分不均匀的。（1）当电阻测量已显示样品完全超导时（ $R = 0$ ），而磁转变才刚刚开始。这表明 4.2K 左边的超导转变只占样品体积的很小一部分，但因已构成超导连续通路，所以样品电阻已转变为零。（2）磁转变的转变宽度大于 2K，这表明样品各部分的转变温度很不一致，样品是空间不均匀的。

## 五、在磁场中的行为

黄铜圆板（图 11）平面垂直地面安放在液氮杜瓦瓶中。磁场由杜瓦瓶外的电磁铁提供。产生横向场的电磁铁可绕垂直地面的轴作 360° 旋转。由杜瓦瓶顶部操纵装置控制，黄铜圆板连同石英片及样品可沿垂直圆板平面的水平轴作 360° 旋转（如图 11 中的箭头所示）。测量是在图 15 所示样品与外磁场间四种不同相对取向情况下进行的。

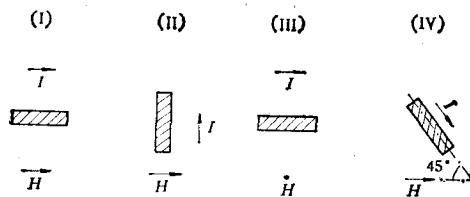


图 15 样品、电流与磁场间的相对取向

- (I)  $H \parallel I$ ,  $H \parallel$  样品平面; (II)  $H \perp I$ ,  $H \parallel$  样品平面; (III)  $H \perp I$ ,  $H \perp$  样品平面;  
(IV)  $H$  与  $I$  成  $45^\circ$  角,  $H \parallel$  样品平面

磁场可用不同速度扫描，为了与交流电桥的响应时间（0.3 秒）相适应，测量时采用了较慢的扫描速度，大约为 2 奥斯特/秒。这样低速扫描测得的结果与静磁场下所测结果很好符合。用安放在杜瓦瓶外在室温下工作的霍耳探针测定磁场强度。磁场讯号放大后送入记录仪  $x$  轴，表示样品电阻大小的交流电桥的零点指示的偏转讯号则送入  $y$  轴。利用磁场扫描，由 X-Y 记录仪绘出样品的超导-正常转变曲线。为了保持测量过程中氨液池温度恒定，用炭电阻温度计及加热器组成的反馈系统自动控制液池的温度。

### 1. 液态淬火未经热处理的样品

液态淬火未经热处理的 Al-11.3at% Si 样品在磁场中的行为是正常的。图 16 是这类样品的典型曲线。测量时液池温度控制在 2.917K。通过样品的测量电流为 20 微安。

图 16 中曲线 1 及 1' 对应于图 15 中 (I) 所示的样品-电流-磁场之间的相对取向。曲线 2 及 2' 对应于图 15 中 (III) 的取向。曲线 1 及 2 为磁场上升时的转变曲线，曲线 1' 及 2' 为磁场下降时的转变曲线。除了转变宽度较宽外，曲线和超导体的通常行为相同，当磁

场上升到一定值后，样品两端开始出现电压，随磁场增大，此电压单调上升，直到过渡到正常态，样品两端的电压才不再随外磁场改变。磁场增加到 8000 奥斯特，没有观察到样品处于正常态时的磁阻效应。记录仪  $\gamma$  轴每毫米相当于样品的端电压  $4 \times 10^{-9}$  伏。

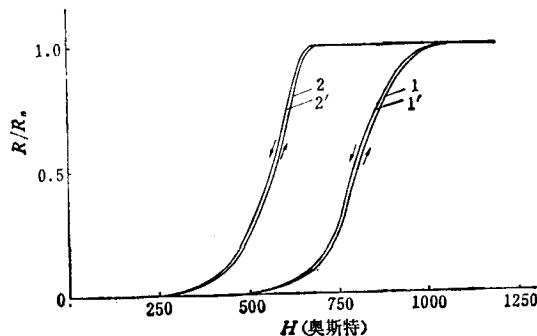


图 16 液态淬火未经热处理的 Al-11.3at%Si 样品的正常-超导转变曲线  
曲线 1 及 1' 为  $H/I$ ,  $H$ //样品平面； 曲线 2 及 2' 为  $H \perp I$ ,  $H \perp$ 样品平面； 箭头表示磁场上升或下降

由图 16 可见，样品在磁场中的行为是明显地各向异性的。

我们定义  $H_{ci}$  为样品两端出现  $4 \times 10^{-9}$  伏时的外磁场值。图 17 是  $H_{ci}$  与温度的关系曲线。随着测量电流加大，样品的  $H_{ci}$  下降。在近  $T_c$  的相当宽的温区内，不同测量电流的各条曲线均很好地遵守  $H_{ci}$  与温度的直线关系。

## 2. 液态淬火后经 100°C/50 小时热处理的样品

我们对液态淬火后又经 100°C/50 小时热处理的 Al-11.3at%Si 样品在磁场中的行为进行了仔细的测量。

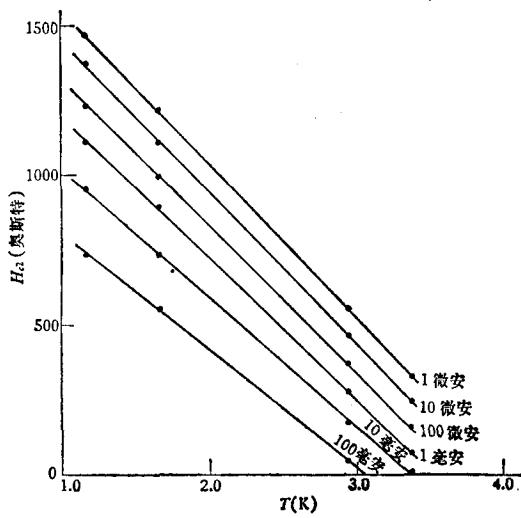


图 17 液态淬火未经热处理的 Al-11.3at%Si 样品的  $H_{ci}(T)$  曲线

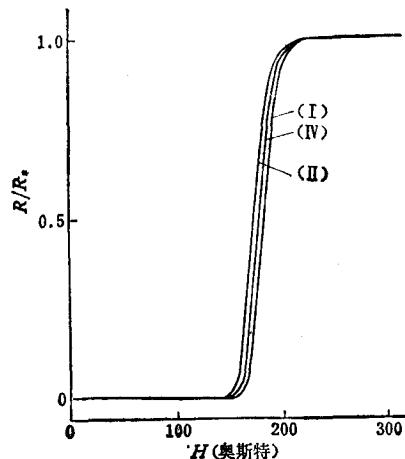


图 18 液态淬火后经 100°C/50 小时热处理的 Al-11.3at%Si 样品的正常-超导转变曲线  
罗马数字表示磁场-电流间的相对取向(参见图 15)

图 18 是在温度为 1.126K，通过样品电流为 100 微安时测得的转变曲线。它和图 16 相似，当样品内出现电阻后，电阻随磁场增大单调上升，也没有观察到反常。由图 18 可见，热处理后不但  $T_c$  下降 (1.88K)， $H_{c2}$  也显著下降 (几乎是热处理前的 1/10)。同时，在磁场中的转变宽度也变窄。图 18 中的 (I), (II) 及 (IV) 表示不同的磁场-电流间的相对取向 (参见图 15)。图 18 中的曲线均是在磁场平行样品平面的条件下测量的。比较图 16 及 18 可见，改变磁场、电流间的相对取向而引起的各向异性较小，由于磁场平行或垂直样品薄带平面而引起的各向异性较大。

图 18 的曲线只代表在测量电流较低时的结果，当测量电流增大后，样品在磁场中的行为即出现反常。

图 19—21 是分别在 1.697K, 1.44K 及 1.165K 时测得的结果。为了在同一张图上比较不同测量电流时的曲线，我们令各曲线纵坐标 (交流电桥零点指示的偏转  $V$ ) 的零点，相互间作了适当推移。各曲线零点偏转电压  $V$  采用了不同的放大倍数，因而不能直接由图比较它们的绝对值。各曲线均系在图 15(I) 所示的磁场-电流-样品平面取向条件下测得的 ( $H \parallel I$  及  $H \parallel$  样品平面)。

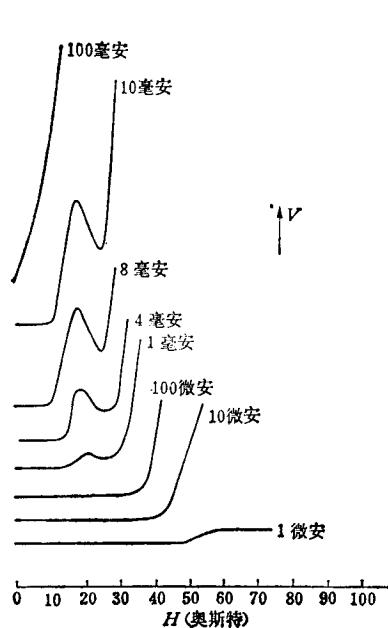


图 19 液态淬火后又经 100°C/50 小时热处理的样品在磁场中的行为 ( $T = 1.697\text{K}$ ).  
 $H \parallel I$ ,  $H \parallel$  样品平面

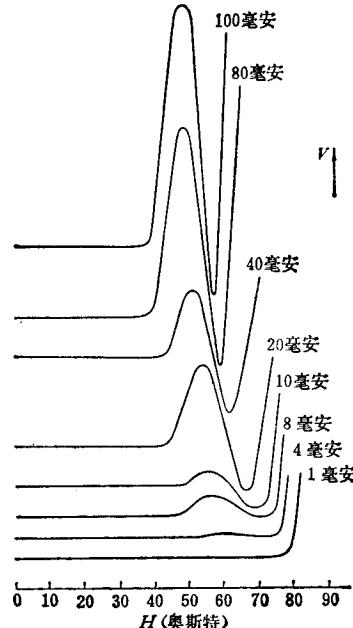


图 20 液态淬火后又经 100°C/50 小时热处理的样品在磁场中的行为 ( $T = 1.44\text{K}$ ).  
 $H \parallel I$ ,  $H \parallel$  样品平面

由图可见，当电流增大到一定值后，样品在磁场中的行为出现反常。如前报道<sup>[17]</sup>，在某一磁场区内，随磁场强度增大，样品的电阻反而下降 (交流电桥的偏转电压下降)。仔细比较图 19—21 中各曲线，可以发现有下列几种不同情况：

(1) 当通过样品的电流较小时 (如图 19，通过样品的电流  $\leq 100$  微安时)，在超导-正常转变区内，电阻随场强单调增大，直到样品过渡到正常态为止。图 19 中给出测量电流为 1 微安时的完整的超导-正常转变曲线。转变宽度  $\Delta H \sim 10$  奥斯特，由图 19 可见，在

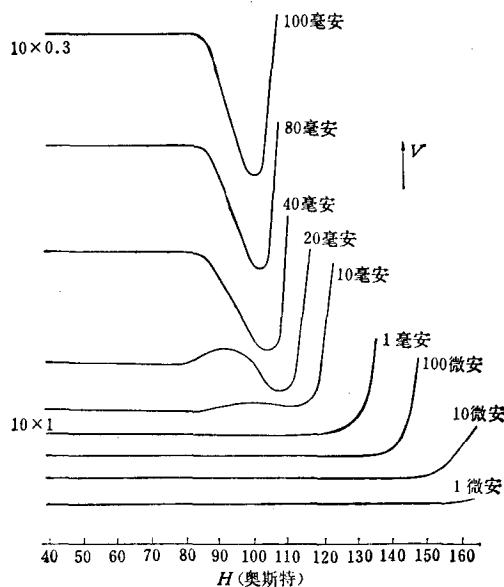


图 21 液态淬火后又经  $100^{\circ}\text{C}/50$  小时热处理的样品在磁场中的行为  
( $T = 1.165\text{K}$ )。 $H/I, H \parallel$  样品平面

整个转变区间, 电阻单调上升。

(2) 当通过样品的电流增大到一定值后(如图 19, 通过样品的电流 $\geq 1$  毫安时), 样品在磁场中的行为呈现反常。样品的电阻开始时随磁场上升, 但达到某一极大值后, 随着磁场的增大, 电阻转而下降, 磁阻效应是负的, 磁场驱使样品重新返回超导态。直到磁场进一步增大到某一定值后, 电阻才再次随磁场增大而上升。在转变区内, 电阻出现极大值和极小值, 与磁场的关系不再是单调的。

(3) 在有些情况下, 电阻的极小值(交流电桥偏转电压的极小值)低于零场及低场下的电阻值(如图 20, 样品中通过较大电流时的各曲线)。

(4) 在有些情况下, 转变区间的极大值消失。当磁场由零增大时, 开始阶段样品中的电阻不变(但不等于零), 达到某一磁场值后, 样品电阻随磁场增大而下降, 经过一电阻的极小值, 再随磁场增大而上升(如图 21, 通过样品的电流 $\geq 40$  毫安时)。

由图 21 可见, 在液池温度控制在  $1.165\text{K}$  时, 随着电流的增大, 样品在磁场中的超导-正常转变, 遍历上述四种情况: 通过样品的电流为  $1$  微安— $1$  毫安的各曲线与上述情况(1)相对应; 电流为  $10$  毫安时属情况(2); 电流为  $20$  毫安时属情况(3); 电流为  $40$ — $100$  毫安的各曲线属情况(4)。随着电流增大, 样品中驱使电阻下降的驱动力增强。

必须指出, 当通过样品电流较大时, 即使在零磁场下, 样品两端即已出现可测量的电压。例如  $T = 1.165\text{K}$  时, 通过样品的电流为  $100$  毫安的条件下, 即使  $H = 0$ , 交流电桥测出的样品电压  $> 2.6 \times 10^{-7}$  伏, 等效于样品电阻  $> 2.6 \times 10^{-6}$  欧。图 21 还表明, 在  $H = (0 \rightarrow 83)$  奥斯特之间, 这一电压值不随外磁场改变。这一电阻与正常态电阻之比为  $6 \times 10^{-4}$ 。

样品在通以较大电流后, 即使在零磁场下也出现电阻, 还可由下列事实予以证明。由

于样品电阻引起的发热,使置于液氦中自动控温用的加热器上的负载自动调小,以补偿样品向液池的功率输出。

图 22 表明,在磁场上升或下降时都同样出现反常,虽然有小的滞后现象。图 22 的测量条件是:  $T = 1.47\text{K}$ ,  $I = 100$  毫安。实线和虚线分别为磁场上升和磁场下降时测得的曲线。

在  $T = 1.165\text{K}$  的情况下,我们检验了样品的各向异性行为。图 21 的测量条件为:  $H \parallel I$

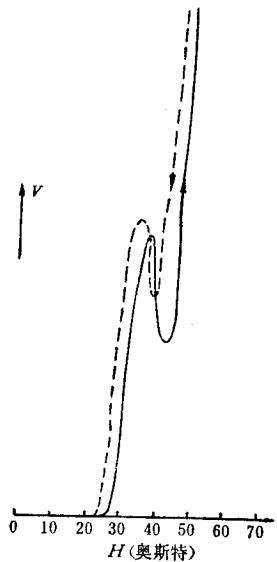


图 22 磁场上升和下降时的磁阻反常曲线  
— 为磁场上升; —— 为磁场下降

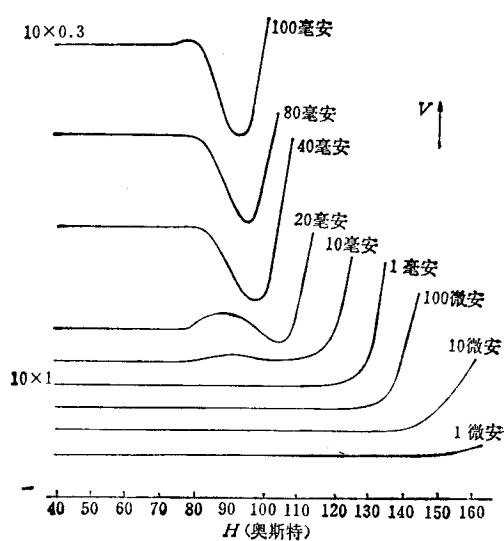


图 23 液态淬火后又经  $100^\circ\text{C}/50$  小时热处理的  
样品在磁场中的行为 ( $T = 1.165\text{K}$ )  
 $H \perp I$ ;  $H \parallel$  样品平面

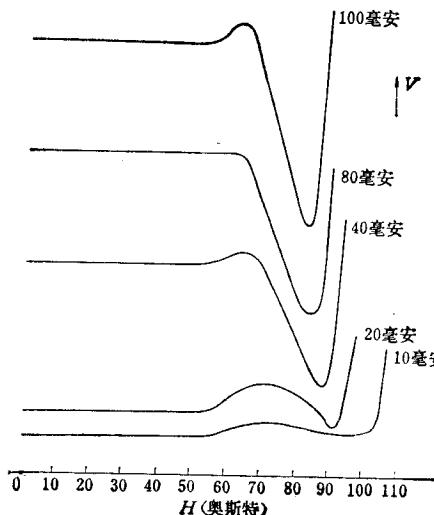


图 24 液态淬火后又经  $100^\circ\text{C}/50$  小时热处理的  
样品在磁场中的行为 ( $T = 1.165\text{K}$ )  
 $H \perp I$ ;  $H \perp$  样品平面

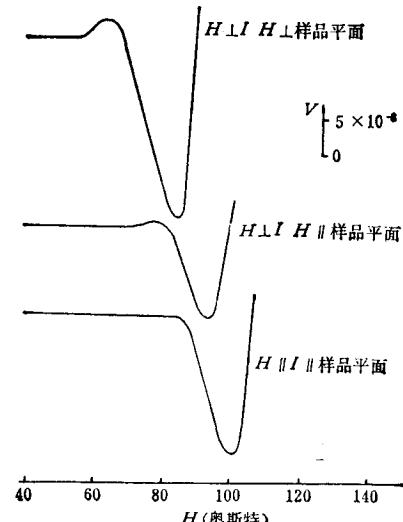


图 25 反常磁阻行为的各向异性

及  $H \parallel$  样品平面 [取向为图 15 中的(I)]. 图 23 的测量条件为:  $H \perp I$ ,  $H \parallel$  样品平面 [图 15 (II)]. 图 24 的测量条件为  $H \perp I$ ,  $H \perp$  样品平面 [图 15(III)].

比较图 21, 23 及 24 可见, 在不同取向的情况下, 反常行为十分相似, 但有定量的差别. 为了便于显示这种各向异性, 我们将  $T = 1.165\text{K}$ ,  $I = 100$  毫安时的三种不同取向的曲线示于图 25 中. 当样品平面与磁场保持平行, 仅仅改变磁场与电流的相对取向时, 各向异性较小; 但当磁场由平行样品平面改变为垂直样品平面时, 则显示出较大的各向异性.

以上所有测量均系在先输入样品一指定电流, 然后再改变磁场的情况下进行的. 改变两者的先后次序, 先加磁场使样品进入正常态, 然后输入电流, 再用降场扫描绘出的转变曲线与前面所得结果完全一致.

## 六、讨 论

### 1. 负磁阻效应

库柏 (Cooper) 对是由一对自旋相反的电子组成的. 外磁场总是趋向于使电子自旋与外场取向一致, 起着拆散库柏对的作用. 库柏对与磁场间有某种互不相容的关系:

$H < H_c$  库柏对存在, 超导体内磁场为零 (Meissner 效应);

$H > H_c$  库柏对全部拆散, 超导破坏, 磁场进入超导体内.

众所周知的实验事实是, 在超导-正常转变区内, 电阻随磁场单调增大, 磁阻效应总是正的.

图 19—25 及文献 [17] 图 3 中的负磁阻效应是反常的, 在这种情况下, 磁场由破坏超导电性转向促进超导电性. 我们提出一个模型来解释我们所观察到的反常行为.

为了说明方便起见, 假定样品中存在两个不同的超导相, 在一定条件下, 它们之间的相互作用会导致上述负磁阻效应. 这两个超导的相, 可以在样品中以弥散颗粒混合存在着, 但更可能的是一个相形成母体, 背景相 (I 相), 而另一相为弥散颗粒, 弥散相 (II 相) 分布在母体中. 图 26 示意地阐释这一模型.

图 26(b) 为 I 相的  $I_c(H)$  曲线. 不同的虚线对应不同状态的样品. 理想的第二类超导体, 进入混合态后, 有电流的状态是不稳定的, 所以临界电流  $I_c$  很低. 这用图 26(b) 中最下面一条曲线来表示. 随着样品状态的改变, 如由于冷加工或脱溶热处理, 样品中出现磁通钉扎中心, 混合态的临界电流便会逐渐增大. 图 26(b) 中上面各条曲线即表示这种逐步转化为非理想第二类超导体的情况.  $I_c$  随这类缺陷增长而增长的效应十分显著, 往往要用对数坐标才能在同一张图上绘制不同状态的  $I_c(H)$  曲线. 由于  $H_{c2}$  的变化主要依赖于样品中的点缺陷, 在上述类型的样品状态变化时,  $H_{c2}$  一般是不变的<sup>[21]</sup>.

设想在图 26 中的低场区内, A 区内, II 相处于超导态, 这时它本身是排磁通的, 不可能成为 I 相的钉扎中心. I 相近乎理想第二类超导体, 用 (b) 中最下面一条  $I_c(H)$  曲线 (实线部分) 来表示.

磁场增大进入图 26 中的 B 区, II 相的超导开始破坏, 电阻逐渐增大 (a), 直到 BC 区边界处达到正常态电阻值. 随着 II 相颗粒逐渐失去超导电性, 它逐渐被提供为 I 相的钉

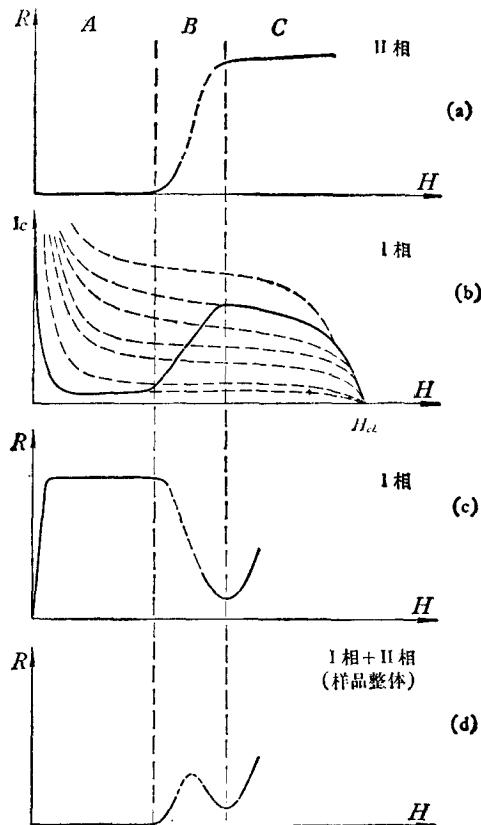


图 26 阐释负磁阻效应的示意图

扎中心, 改变了 I 相的临界特性。I 相的  $I_c(H)$  曲线在 B 区内, 将随磁场增大而改变, 由最下面的理想第二类超导体曲线开始, 逐渐上移, 直到 BC 区边界处才终止这一变化。(b) 图中 B 区内的实线示意地表征这一情况。

磁场进一步增大进入图 26 中的 C 区, II 相的正常态电阻不再随磁场变化(设正常态无磁阻效应), 因而 I 相中的磁通钉扎条件也不再变化。在 C 区内, I 相的  $I_c(H)$  曲线将坐落在单一的虚线上。图(b)中 C 区实线即代表样品的临界特性。

总之, I 相的  $I_c(H)$  曲线将由图 26(b) 中 A, B 及 C 三区的三段实线组合而成, 不能用单一的虚线表示。

严格来讲, 由上述两相组成的样品的电阻应用“渗透 (percolation)”理论<sup>[22]</sup>来处理。为简化起见, 我们只设二电阻并联, 较小者起主要作用。

在 A 区, II 相处于超导态, 电阻为零。I 相的  $H_a$  很小, 电阻随磁场增长较快, 甚至达到其正常态电阻值。所以在 A 区, 样品整体的电阻将很小, 可认为近似为零。

在 B 区, II 相电阻由零开始上升, 在 B, C 边界上达到正常态电阻值[图 26(a)]。I 相的  $I_c$  随  $H$  增大而升高[图 26(b)], 其电阻将有可能随  $H$  增大而急剧下降, 重新返回超导态[图 26(c)]。样品整体的电阻, 由两种相互竞争的趋势所决定。随  $H$  的增大, II 相电阻增大, 但 I 相电阻减小。也按照二电阻并联, 较小的起主要作用的原理, 我们可认为, 在

*B* 区中近 *A* 区一侧, *II* 相电阻起主要作用, 即样品整体电阻随 *H* 增大而上升 [图 26(d)]. 但在 *B* 区中的近 *C* 区一侧 *I* 相电阻将起主要作用, 即电阻随 *H* 增大而下降. 显然, 在此区内, 电阻将出现一极大值, 和我们观察到的反常行为十分相似.

在 *C* 区, *II* 相处于正常态, 电阻较大. *I* 相的  $I_c$  随 *H* 增大而下降, 所以电阻也将随 *H* 增大而增大. 整个样品的电阻将随磁场的增大重新增大 [图 26(d)], *BC* 边界处将出现电阻的极小值.

在有些情况下, 电阻下降的趋势远远超过电阻上升的趋势, 则当 *II* 相转向正常态时, 整个样品的电阻立即开始下降, 不再出现图 26(d) 中的极大值, 转变区内只有一个电阻极小值(参见图 21 中电流为 40—100 毫安各曲线). 事实上, 在 *B* 区内, 由于两种趋势的竞争还可能出现更为复杂的情况.

在零磁场及低场下, 当电流较大, 由电流产生的磁场大于样品的  $H_a$  时, 样品内也会出现磁通运动, 等效一小电阻. 根据我们的实验结果, 此小电阻值在低场下不随磁场改变.

为了说明方便起见, 我们假定了样品中有两个截然不同的超导相. 但即令样品中只有一个超导相, 由于成分、缺陷或应力的不均匀, 引起  $T_c$  及其它临界参数有一统计分布, 则在某些条件下, 也可导致上述反常磁阻.

负磁阻效应与  $I_c(H)$  曲线上的峰值效应 (peak effects)<sup>[23,24]</sup> 的区别是:

(1) 具有峰值效应的样品, 在特定电流条件下, 原则上也应观察到样品随磁场增大返回超导态的现象. 但在纵场条件下, 实际上并没有人观察到这种负磁阻效应.

(2) 本文描述的实验所采用的电流值, 往往超过  $I_c(H)$  曲线上  $I_c$  的峰值, 因此它不是由峰值效应直接派生的结果.

关于峰值效应的解释仍无定论<sup>[23]</sup>. 其中磁相互作用能的模型和本文解释负磁阻效应的模型相近. 前者也假定样品中存在两个超导相, 它们的相界是钉扎中心. 其钉扎力随两相可逆磁化强度之差  $\Delta M_{rev}$  而改变. 如假定在某一磁场下  $\Delta M_{rev} = 0$  (即两相磁化曲线在此磁场下相交), 则可导致峰值效应.

## 2. 超导电性的增强

如前所述, Al-Si 合金  $T_c$  升高的机制尚未确定. 这是较负磁阻效应更为本质的课题.

我们制备样品的方法与 Tsuei 等人<sup>[4]</sup>的方法相似. 他们的急冷态样品由 Al 及 Si 两种晶体按共晶合金的结构组成. 因而他们设想超导电性增强的原因是样品中大量出现的金属-半导体界面. 但是我们的结构分析结果指出, 样品中存在晶态  $\alpha$ -Al(Si) 过饱和固溶体及非晶的 Al-Si 无序结构, 并不存在金属-半导体界面. 最简单的假定是:  $\alpha$ -Al(Si) 相及非晶 Al-Si 相都是超导相, 两者的  $T_c$  均较纯 Al 为高. 我们的结果表明, 只在经 200°C/100 小时热处理后, 才得到类似文献 [4] 所得到的 Al-Si 共晶结构, 但这时的  $T_c$  并不高(和纯 Al 相近).

Lamose 等人<sup>[7]</sup>在低温下用离子注入技术制备的 Al-Si 合金, 显然不可能是 Al 及 Si 两种晶体交替组成的共晶结构, 但他们得到的  $T_c$  甚至更高(最高达 8.35K). 这一结果有力地支持了我们的论点. 无序的非晶 Al-Si 合金具有较高的  $T_c$ .

虽然 Fontain 等人<sup>[2]</sup>制备样品的方法和我们的方法完全不同, 但他们结构分析的结果

却与我们的相似。他们观察到 Al 的小晶体呈颗粒状埋置在非晶 Ge 的背景之中。我们观察到的是  $\alpha$ -Al(Si) 的小晶体呈颗粒状埋置在非晶 Al-Si 无序组织之中。

我们的实验结果表明, 急冷态样品经 100°C/50 小时热处理后, 仍保持上述两相(但非晶相中析出了小的晶体 Si 球)。本文作者和 Orsay 固体研究所合作进行的比热测量<sup>[23]</sup>表明: 液态淬火后经 100°C/50 小时热处理的样品的  $T_c$  分布函数  $f(T_c)$ (正比于具有指定  $T_c$  值的部分在样品中所占相对比重的函数)有两个较宽的峰值(图 27)。一个在  $T_c=1.88$  K 附近, 另一在  $T_c=1.41$  K 附近。这一结果也支持了我们提出的解释负磁阻效应的两相超导模型。这两个超导相的  $T_c$  分别以 1.88K 及 1.41K 为中心, 各有一个统计分布宽度。两相的体积具有大致相同的量级。

100°C/50 小时的热处理引起样品的结构变化是: (1) 非晶 Al-Si 系统中析出了 Si, 这时出现了 Al 及 Si 的界面。但  $T_c$  却降低了(由 4.2K 降到 1.88K), 所以很难将超导电性增强的原因归之于样品中出现了金属-半导体界面。(2)  $\alpha$ -Al(Si) 固溶体贫化, 向平衡相过渡。

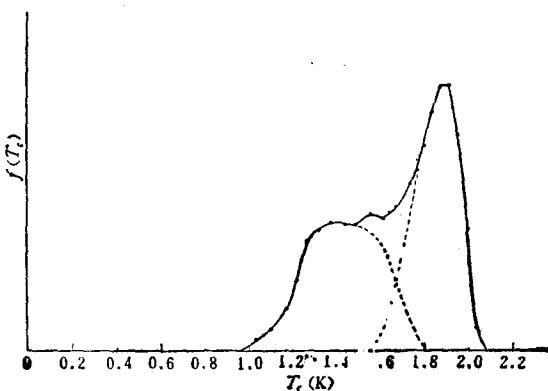


图 27

为什么只在经 100°C/50 小时热处理后才出现负的磁阻效应? 虽然急冷态样品也存在同样两个相 [晶态  $\alpha$ -Al(Si) 及非晶 Al-Si], 但它们的  $T_c$  可能相近, 并且对应每一相的  $f(T_c)$  分布较宽(由磁测量得到的  $\Delta T_c > 2$  K), 因而两个超导相的差别被模糊了。100°C/50 小时的热处理, 一方面使两相  $T_c$  的差别增大(热处理对晶相及非晶相效果不相等), 同时又使  $f(T_c)$  变窄( $\Delta T_c$  变窄), 所以两相截然分开(见图 27), 有利于出现负磁阻效应。

作者们深切感谢 R. Tournier 教授及 P. C. Moncean 博士。利用他们提供的设备完成了本工作的大部分低温测量。

### 参 考 文 献

- [1] W. Buckel, R. Hilsch, *Z. Phys.*, **138**(1954), 109.
- [2] A. Fontaine, F. Meunier, *Phys. Kondens. Materie*, **14**(1972), 119.
- [3] G. Deutscher, J. P. Farges, F. Meunier, P. Nedellec, *Phys. Letters*, **35A**(1971), 265.
- [4] C. C. Tsuei, W. L. Johnson, *Phys. Rev. B*, **9**(1974), 4742.
- [5] V. L. Ginzburg, *Contemp. Phys.*, **9**(1968), 355; УФН **101**(1970), 185.
- [6] D. Allender, J. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev. B*, **7**(1973), 1020.
- [7] A. M. Lamose, J. Chaumont, F. Lalou, F. Meunier, H. Bernas, *Le Journal of Physique-Letters*, **37**

- (1976), L-287; F. Meunier, P. Peeuty, A. M. Lamoise, J. Chaumont, H. Bernas, C. Cohen, *Le Journal of Physique-Leffers*, 38(1977), L-435.
- [8] B. Stritzer, H. Wühl, *Z. Physik. B*, 24(1976), 367.
- [9] Myron Strongin, O. F. Kammerer, H. H. Farrell, David L. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, 30(1973), 129.
- [10] E. N. Economou, K. L. Ngai, *Solid State Comm.*, 17(1975), 1155.
- [11] J. C. Inkson, P. W. Anderson, *Phys. Rev. B*, 8(1973), 4429.
- [12] J. P. Hurault, *J. Phys. Solids*, 29(1968), 1765.
- [13] M. H. Cohen, D. H. Douglass, *Phys. Rev. Lett.*, 19(1967), 118.
- [14] E. Šimánek, *Solid State Comm.*, 32(1979), 731.
- [15] C. S. Ting, D. N. Talwar, K. L. Ngai, *Phys. Rev. Lett.*, 45(1980), 1213.
- [16] C. S. Ting, K. L. Ngai, C. White, *Phys. Rev. B*, (to be Published)
- [17] 管惟炎、陈熙琛、王祖嵩、易孙圣, 物理学报, 30(1981), 1284.
- [18] M. H. Burden, H. Jones, *J. Institute Metals*, 98(1970), 249.
- [19] B. И. Мазур, А. Т. Пригунова, Ю. Н. Таран, *Физика металлов и металловедение*, 50(1) (1980), 123.
- [20] Motoo Itlagaki, C. Bill et al., *Transactions of the ASM*, 61(1968), 330.
- [21] 张其瑞、曹效文、管惟炎, 中国科学, XIV (1964), 306; 物理学报, 20(1964), 568.
- [22] Christopher J. Lobb, Technical Report No. 16 (1980), Division Applied Sciences, Harvard University.
- [23] A. M. Campbell, J. E. Evetts, *Adv. in Phys.*, 21(1972), 393.
- [24] 陈普芬、郑国光、管惟炎, 物理学报, 21(1965), 889.
- [25] 管惟炎、陈熙琛、易孙圣、王祖嵩、程武、P. Garoche, *Journal of Low Temperature Physics*, 46(1982), 237.

## A STUDY OF THE SUPER-CONDUCTIVITY OF FAST QUENCHED Al-Si ALLOY

GUAN WEI-YAN CHEN XI-SHEN WANG ZU-LUN

YI SUN-SHENG LIN YING

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The effect of heat treatment on the microstructure and superconducting properties of the eutectic alloy Al-11.3 at % Si prepared by the splat quenching technique has been studied. The results of structure analyses indicated that the rapidly cooled Al-11.3 at % Si alloy consists of two phases: a supersaturated  $\alpha$ -Al(Si) solid solution and an amorphous phase of Al and Si atoms which are distributed statistically. After annealing at 100°C for 50 hr. the Si content of the solid solution phase is reduced and some dispersive Si granules separate out from the amorphous phase. After annealing at 200°C for 100 hr. the specimens precipitated completely. Superconducting transition temperature  $T_c$  was measured. The anomalous magnetoresistivity in superconducting-normal transitions has been found in the sample after annealing at 100°C for 50hr. Our results reveal the existence of two superconducting phases in this sample.