

急冷 Al-Si-Ge 合金超导电性的研究

陈熙琛 管惟炎 易孙圣 王祖仑 林 影

(中国科学院物理研究所)

1982 年 3 月 10 日收到

提 要

本文研究了热处理对急冷 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 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 α -Al(Si, Ge) 固溶体基体和 Al, Si, Ge 的非晶球体,后者在基体中相互连接,构成连续通路。经过 100°C/50h 热处理后,非晶球体尺寸缩小,不再构成连续通路,并在其中析出弥散的 Si(Ge) 微晶。热处理后的样品的电阻-温度及电阻-磁场转变曲线上均出现两次正常-超导转变。它可以用样品中存在两个超导相的模型予以解释。

一、引 言

不久前,本文作者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能的影响^[1]。我们曾发现,热处理后的样品,在磁场驱使的超导-正常转变过程中有负的磁阻效应。曾用样品中有两个超导相及两相间的相互作用,成功地解释了这一反常行为。

急冷 Al-Si 合金 T_c 较纯 Al 为高,不同的作者^[2]提出了不同的假设,来解释超导电性增强的起因。我们认为,阐明 Al-Si 一类合金中 T_c 升高的原因,尚有待于提供更多的实验事实。

为了进一步揭示这类合金在磁场中的反常行为,以及阐明 T_c 升高的机制,我们将 Al-Si 合金的研究,扩展到 Al-Si-Ge 三元合金。

前已报道^[3],热处理使急冷 Al-8.3at% Si-8.5at%Ge 合金出现了新的反常行为:在电阻-温度曲线及电阻-磁场曲线上均有先、后两次超导转变。在两次转变之间,两条曲线上均有一个电阻恒定不变的平台区。我们仍用两相超导的模型解释了上述反常行为。对样品所作的结构分析也充分支持我们的论点。

二、合金成份的确定及样品的制备

Si 和 Ge 均为半导体,它们都具有金刚石的晶体结构。Si-Ge 二元相图表明,它们在固态时是完全互溶的固溶体。虽然 Si 与 Ge 都有 4 个价电子,然而它们的电子结构却不相同 (Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$; Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$),同时它们的本征电子浓度以及价带

和导带之间的能隙等亦不相同。作者从 Si, Ge 二元素的同异点出发, 在 Al-Si 共晶合金中用适量的 Ge 来取代 Si, 在 Al-Si-Ge 三元共晶合金中考察其微观结构和正常-超导转变的特性。依据 Al-Si, Al-Ge 和 Si-Ge 二元相图推论出来的 Al-Si-Ge 三元相图示于图 1。位于 E_1E_2 线上的合金应为 Al-Si(Ge) 的共晶。我们选 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金为研究对象。

原料为 99.99% 的纯铝, 99.9999% 的纯硅和 99.9999% 的纯锗。在 10^{-5} Torr 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} Torr 真空, 1400°C, 8h) 除气处理。经发射光谱分析鉴定, 合金保持了原料的纯度。急冷样品用喷射法^[1]制备。所获样品是宽约 1mm, 厚约 0.03mm 的薄带(图 2 中 (a))。正常的 Al-Si-Ge 共晶合金是脆性的, 而其急冷薄带却有着较好的韧性, 当将其弯成如图 2 中 (b) 所示的角度时仍不裂断。与 Al-11.3at%Si 合金急冷薄带相比, Al-Si-Ge 共晶合金急冷薄带的韧性要差一些。为了考察 Al-Si-Ge 共晶合金在热处理后的特性, 将急冷样品封装在石英安瓶(抽空后, 充入稀薄的纯氩)中, 进行 100°C/50h 的时效热处理。

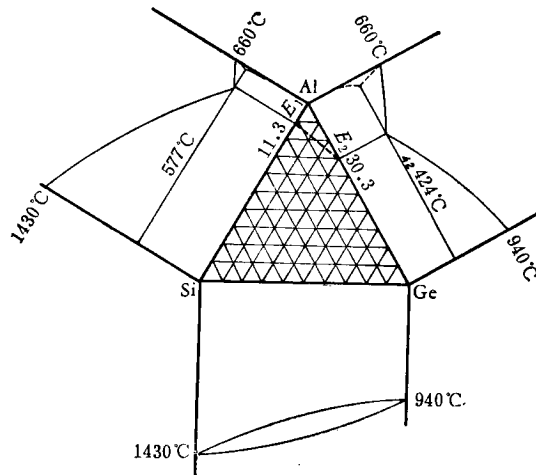


图 1 Al-Si-Ge 相图 (成份为 at%)

三、样品的结构分析

对急冷态和经过 100°C/50h 热处理后的样品进行了 X 射线结构分析, 透射电子显微镜形貌分析和选区电子衍射。

1. 透射电子显微镜分析 样品经氩离子双面减薄, 离子加速电压为 5kV, 离子轰击角为 20° , 减薄时间为 ~ 12 h。减薄的样品在 JEM-1000 型超高压电子显微镜上进行观察, 并做选区电子衍射。电子加速电压为 1000kV。电子显微镜常用 Au 定标为 $\lambda L = 14.08\text{mm} \cdot \text{\AA}$ 。

2. X 射线结构分析 用 $\phi 114.6\text{mm}$ 粉末相机, 作精密测量, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管压为 30kV, 电流为 12—20mA。

现将 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金急冷态和经过 100°C/50h 热处理的样品的分析结果分别叙述如下。

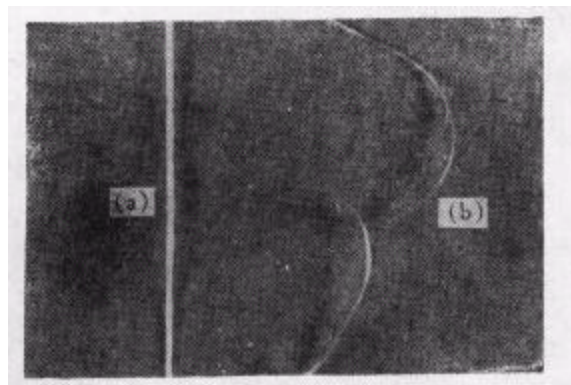


图 2 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金急冷样品
(a) 为薄带; (b) 为弯曲情况

急冷态(未经热处理)

从透射电子显微镜下观察到的形貌相得知,急冷态的组织是由两个相(图3上的“1”和“2”)所组成.相“1”呈球状,而相“2”则位于球与球之间.球的直径约为 $1-1.5\mu\text{m}$.球的分布不均匀,有的球相毗邻,而有的则为相“2”所间隔,相“2”的宽度最大可达 3000Å (图4中“2”).选区电子衍射指出,相“1”为非晶态[图4(c)],在衍射图上可以清楚地看到

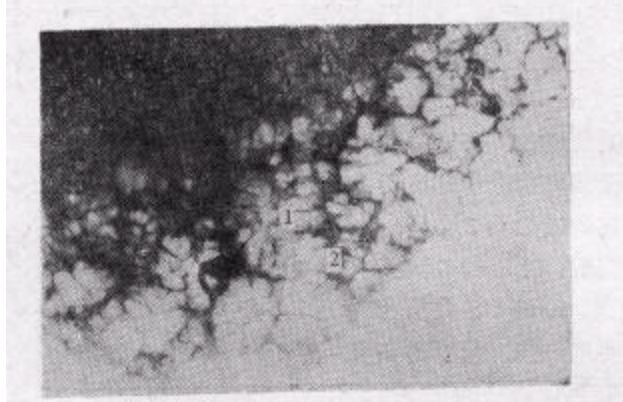


图3 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金急冷样品 离子减薄金属薄膜;
超高压电子显微镜 (JEM-1000 型) $\times 10000$ 明场

弥散环.对这些弥散环的测量结果列于表1.以横坐标为 $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$,纵坐标为 I 绘出的 $I-S$ 曲线见图5.从中可见三个漫散峰的位置 S_1, S_2, S_3 与 $\text{Ge}(\text{Si})$ 和 $\alpha\text{-Al}(\text{Ge}, \text{Si})$ 相符合.X射线分析指出在 Ge 的(111)晶带处有明显的弥散环.以上结果是相“1”为非晶态的证明.

相“2”的电子衍射图象示于图4(b),从中可见它是取向单一的 $\alpha\text{-Al}(\text{Si}, \text{Ge})$ 的固溶

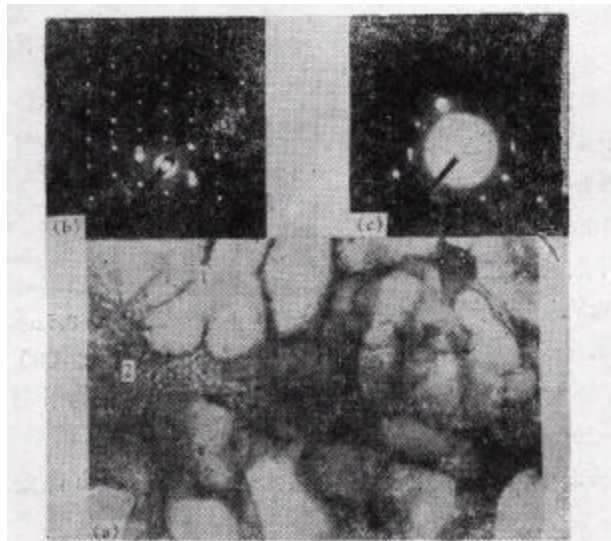


图4 与图3同 $\times 45000$ 电子显微镜常数 $\lambda L = 14.08\text{mm} \cdot \text{Å}$;
(a)为形貌; (b)为“2”区的电子衍射; (c)为“1”区的电子衍射

体晶体, 还有 Si(Ge) 的微晶(图 4(b) 中 Si 环)存在.

表 1

S	I	S	I	S	I	S	I	S	I	S	I
1.650	1.866	2.185	1.602	2.765	1.215	3.300	1.229	3.791	0.917	4.951	0.893
1.695	1.903	2.230	1.553	2.810	1.201	3.345	1.201	3.836	0.866	4.995	0.886
1.739	1.921	2.274	1.495	2.854	1.201	3.389	1.167	3.880	0.869	5.040	0.870
1.784	1.959	2.364	1.420	2.899	1.208	3.434	1.137	3.925	0.851	5.084	0.854
1.829	2.000	2.408	1.377	2.944	1.222	3.479	1.114	4.059	0.807	5.129	0.842
1.873	2.000	2.453	1.347	2.98	1.252	3.523	1.081	4.103	0.790	5.174	0.833
1.918	2.000	2.498	1.328	3.033	1.292	3.523	1.081	4.192	0.783	5.263	0.821
1.962	1.959	2.542	1.301	3.077	1.301	3.568	1.060	4.237	0.777	5.307	0.812
2.000	1.886	2.587	1.276	3.122	1.319	3.613	1.032	4.282	0.783	5.352	0.807
2.052	1.824	2.631	1.264	3.167	1.319	3.657	1.009	4.326	0.777	5.397	0.799
2.096	1.745	2.676	1.252	3.211	1.301	3.702	0.975				
2.141	1.678	2.721	1.229	3.236	1.260	3.746	0.955				

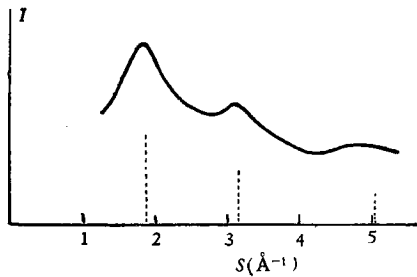


图5 图 4(c) 弥散环的 I - S 曲线
Al-8.3at%Si-8.5at%Ge;
1000kV; $\lambda L = 14.08\text{mm} \cdot \text{Å}$

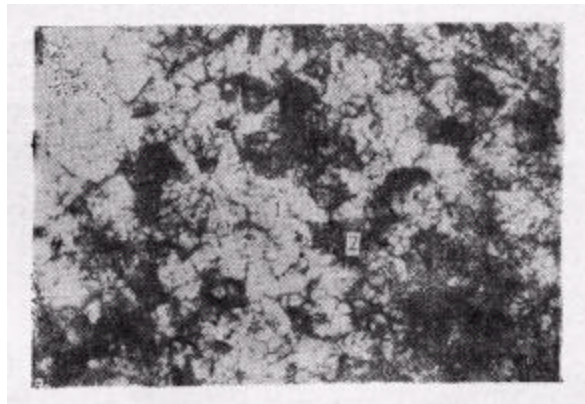


图6 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 急冷后经
100°C/50h 热处理 $\times 10000$ 明场。
离子减薄, 电子加速电压 1000kV

急冷后经过 100°C/50h 热处理

从形貌相(图 6) 上可以看出, 非晶态球体的尺寸有所变小, 而 α -Al(Si, Ge) 固溶体晶体则开始聚集. 在非晶态球体中出现了许多弥散的析出物[图 7(a) 中的白亮点], 其尺寸约在 150—200 Å 之间. 选区电子衍射表明, 在非晶态弥散环上出现了 Si 微晶的衍射斑点[图 7(c)]. α -Al(Si, Ge) 固溶体仍保持取向单一的特点[图 7(b)]. X 射线衍射分析也证实了这一点, 在与 Ge(111) 晶带弥散环存在的同时, 出现了 Si 的清晰的线条. 基于以上结果, 可以认为在 Al, Si, Ge 的非晶球体中析出来的微晶是 Si, 而 Ge 原子仍保留在非晶态之中. 这一现象可能与 Ge 在 α -Al 中的固溶度大于 Si 的固溶度有关.

综合以上分析结果, 有关 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金急冷态和经过 100°C/50h 热处理后的结构, 可提出如下模型(图 8).

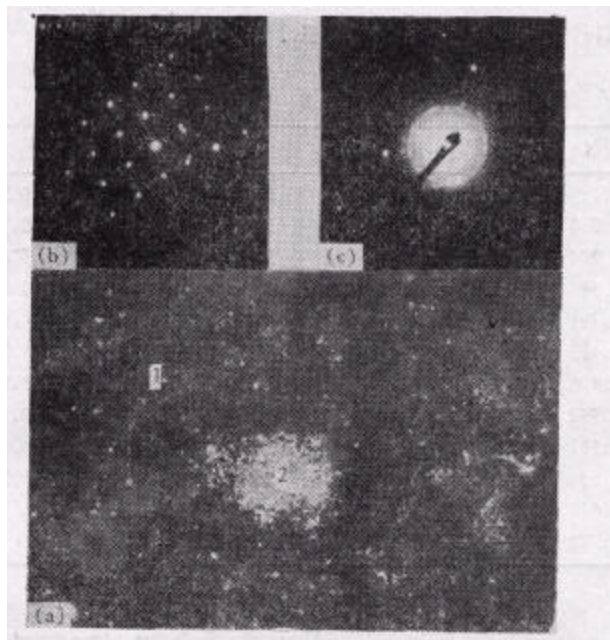
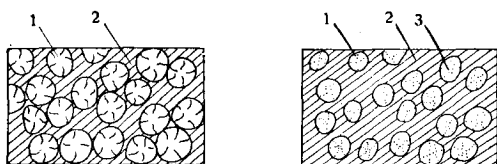


图 7 与图 6 同

- (a) 为 $\times 45000$ 暗场形貌相;
 (b) 为相“2”的选区电子衍射;
 (c) 为相“1”的选区电子衍射



(a) 急冷态 (b) 经 $100^{\circ}\text{C}/50\text{h}$ 热处理

图 8 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金结构示意图

- 1—非晶态球体; 2— $\alpha\text{-Al}(\text{Si}, \text{Ge})$ 过饱和固溶体晶体;
 3—微晶 Si(Ge)

急冷态的结构是,在 $\alpha\text{-Al}(\text{Si}, \text{Ge})$ 过饱和固溶体[图 8(a) 中“2”]中 嵌着 Al, Si, Ge 非晶态球体[图 8(a) 中“1”],而球的分布不均匀,有的相互连接,而有的则相距 3000 \AA 左右. 经过 $100^{\circ}\text{C}/50\text{h}$ 的热处理,非晶态球的边缘开始晶化,在非晶态球中析出弥散的 Si(Ge) 微晶. 由于非晶态球的边缘晶化使得其边缘变得模糊.

四、临界温度 T_c

我们用前文[1]描述的方法测量样品的临界温度 T_c . 用工作频率为 43Hz 的交流电桥测量样品的正常-超导电阻转变. 取 $R/R_n = 0.5$ 时的温度作为样品的临界温度.

样品为长约 10mm , 宽约 1mm 的薄带. 样品直接浸入液氮中. 用铂电阻温度计测定

液池温度. 通过样品的测量电流为 $1\mu\text{A}$. 图 9 中给出了 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金急冷态和经过 $100^\circ\text{C}/50\text{h}$ 热处理的样品的正常-超导转变曲线.

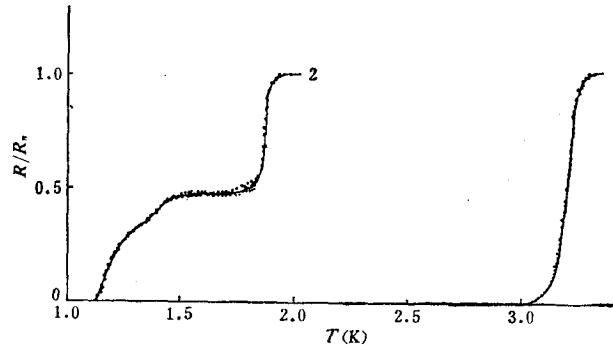


图 9 Al-8.3at% Si-8.5at%Ge 合金的正常-超导转变曲线

1——急冷态 [1980 年 12 月 24 日];
2——经 $100^\circ\text{C}/50\text{h}$ 热处理后 [1980 年 12 月 5 日
(+), 6 日(●), 7 日(×)]

图 9 表明, 急冷态样品的 $T_c = 3.2\text{K}$. 其转变宽度 $\Delta T_c = 0.25\text{K}$. 室温与 4.2K 的电阻比 $R_{300}/R_{4.2} = 1.79$. 上述测量是 1980 年 12 月间在法国低温研究中心 C. R. T. B. T. (Grenoble) 进行的.

1981 年 8 月至 10 月间, 我们对与上述样品同一批制得的另外 14 个样品再次进行了 T_c 测量. 这次测量是在中国科学院气体厂进行的, 并且改用直流测量. 用数字电压表和 X-Y 记录仪测定样品的电阻转变, 其结果列于表 2 中.

表 2

样品编号	$T_c(\text{K})$	$\Delta T_c(\text{K})$	$R_{300}/R_{4.2}$
1	2.9	0.3	1.77
2	3.0	0.4	1.74
3	3.0	0.3	1.65
4	3.1	0.3	1.56
5	3.0	0.4	1.66
6	3.0	0.3	1.63
7	3.1	0.2	1.56
8	3.0	0.3	1.61
9	3.0	0.3	1.62
10	3.1	0.3	1.35
11	3.0	0.4	1.59
12	3.0	0.3	1.56
13	3.0	0.2	1.52
14	3.1	0.3	

比较 14 个样品的测量结果可见, 我们用来制备样品的急冷技术, 可以保证制得的样品有较好的一致性. 由同一长带截取的 14 个样品的 T_c 十分相近, 其变化在 $\pm 0.1\text{K}$ 之间.

和在法国测量的样品相比,这 14 个样品,在室温下又多保存了约 9 个月才再次进行测量. 样品的 T_c 略有下降, ΔT_c 较前展宽. 但由于直流测量时采用了较大的测量电流 ($100\mu\text{A}$ — 1mA), 因此难于断言, 这些较小的变化都是由 9 个月的室温时效所引起的.

图 9 中的曲线还表明, 急冷 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金, 经过 $100^\circ\text{C}/50\text{h}$ 的热处理后, T_c 显著下降, ΔT_c 显著增宽. 最可惊异的是, 电阻-温度转变曲线变成阶梯型的. 在 1.87K 附近, 样品电阻有一较陡的下降. 但在 1.8K 至 1.5K 温区内, 电阻下降速度急剧变缓, 在此区间, 转变曲线上呈现明显的平台. 平台区样品的电阻略小于 $1/2 R_n$. 低于 1.5K, 电阻又随温度显著下降, 大约在 1.13K 附近, 样品电阻降为零, 完成正常-超导的电阻转变.

五、在磁场中的行为

利用前文[1]描述的同一装置研究了 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金在磁场中的超导-正常转变. 磁场由杜瓦瓶外的电磁铁提供, 电磁铁可绕垂直地面的轴作 360° 旋转. 磁场扫描速度大约为 2Oe/s . 用霍耳探针测定的磁场强度讯号经放大后送入记录仪的 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氦液池温度的恒定, 用炭电

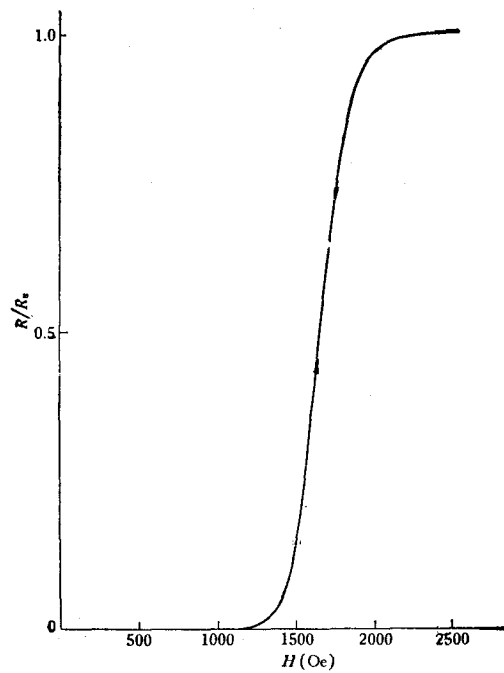


图 10 急冷态 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 样品的超导-正常转变曲线
 $T = 1.128\text{K}$; $I = 10\mu\text{A}$; $H // I //$ 薄带平面;
 曲线上的箭头表示磁场扫描的方向是上升或下降

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急冷态 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 样品在磁场中的行为是正常的。图 10 是这类样品的典型曲线。测量时液池温度控制在 1.128K。通过样品的测量电流为 $10\mu\text{A}$ 。磁场方向与通过样品的电流方向平行, 磁场也与薄带平面相平行。图 10 曲线上的箭头表示样品的磁滞很小, 在选用的记录条件下无法分辨。

除了超导-正常转变的宽度较宽外, 图 10 中的曲线和一般超导体的行为十分相似。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, 此电压单调地上升, 直到过渡到正常态, 样品两端电压不再随外磁场改变。

在恒定温度及恒定外磁场下, 我们定义样品的临界电流 I_c 为样品两端出现 10^{-8}V 电压时的通过样品的电流。图 11 是在两个不同恒定温度下 (1.523K 及 1.128K) 测得的 $I_c(H)$ 曲线。测量时, 磁场方向与电流方向平行。在图 11 所示测量区间, 我们没有观察到纵向磁场中的峰值效应^[4]。

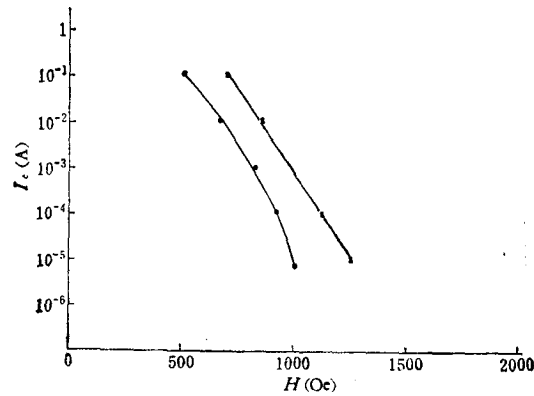


图 11 急冷态 Al-8.5at%Si-8.5at%Ge 样品的 $I_c(H)$ 曲线 $H//I$ // 薄带平面。
测量时的温度: ×——1.128K; ●——1.523K

2. 液态淬火后经 100°C/50h 热处理的样品

我们对液态淬火后又经 100°C/50h 热处理的 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 样品在磁场中的行为进行了仔细的测量。

如图 9 所示, 热处理后的样品, T_c 下降, 在 1.13K 附近, 样品的电阻才完全消失。为了能观察到在磁场中的完整的超导-正常转变曲线, 我们在减压所能达到的最低液池温度 (1.125K) 下对样品进行了测量。如前报道^[5], 样品的电阻-磁场曲线也是阶梯型的。

图 12 中的曲线是由 X-Y 记录仪直接绘出的。由于扫描磁场是阶梯式上升的, 而交流电桥又有一定的响应时间, 所以在转变曲线上出现很多小台阶。这是测试仪器带来的效应, 与样品性能无关。

由图 12 可见, 在很小的外加磁场下, 样品即开始出现电阻。这是因为测量时的温度

($T = 1.125\text{K}$) 只比零电阻温度 (1.13K) 低 0.05K 所致. 随外磁场由零增大, 样品电阻较快地上升. 当外场增到 100Oe 附近后, 随外场的继续增大, 样品的电阻值的变化转向平缓. 和图 9 中的电阻-温度曲线相似, 电阻-磁场曲线上也出现一平台区. 磁场继续增大, 越过平台区后, 大约在 270Oe 附近, 样品电阻再次随外场增大急剧上升. 大约在 300Oe 附近, 样品的电阻恢复正常值, 超导电性完全被磁场所破坏.

和图 10 中的曲线比较, 热处理使样品的临界场大幅度下降, 比临界温度的下降更为显著.

比较图 9 和图 12 中的两条曲线可见, 两平台区样品电阻的阻值大致相等.

在图 12 中的平台区, 令温度恒定在 1.125K , 磁场恒定在 150Oe , 我们将样品中的电流, 由 $1\mu\text{A}$ 增至 $400\mu\text{A}$, 样品中的电阻值保持不变.

上述两项实验事实, 对判断样品的结构、解释样品的反常行为均颇有意义, 这将在下一节中进一步讨论.

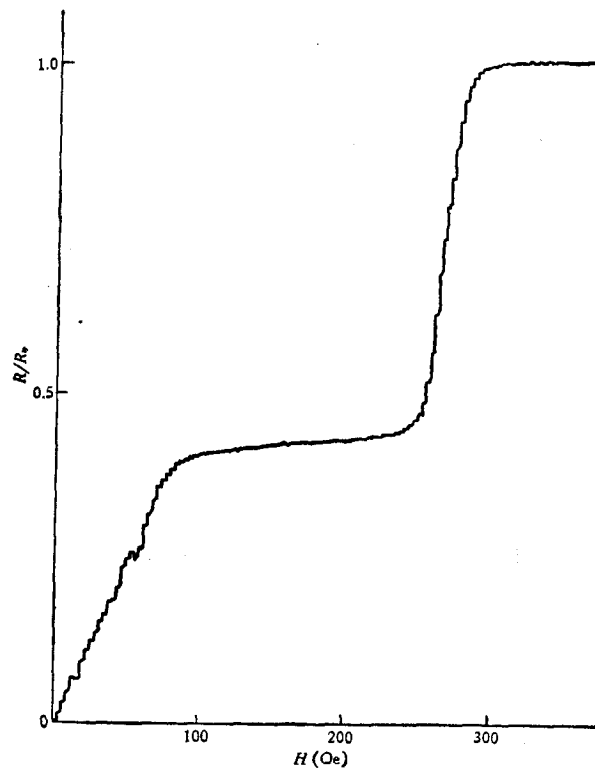


图 12 液态淬火后经 $100^\circ\text{C}/50\text{h}$ 热处理的 $\text{Al-8.3at}\%\text{Si-8.5at}\%\text{Ge}$ 样品的超导-正常转变曲线 $T = 1.125\text{K}$; $I = 10\mu\text{A}$; $H//I$ 薄带平面

绕垂直地面的轴转动杜瓦瓶外面的电磁铁. 杜瓦瓶以及安置在其中的样品保持不动. 用这样的方法可以改变磁场与电流间的夹角 θ , 也同时改变了样品与带面间的相对取向.

测量所得的结果集中表示在图 13 中. 为了清楚起见, 各条曲线的磁场坐标(横坐标)

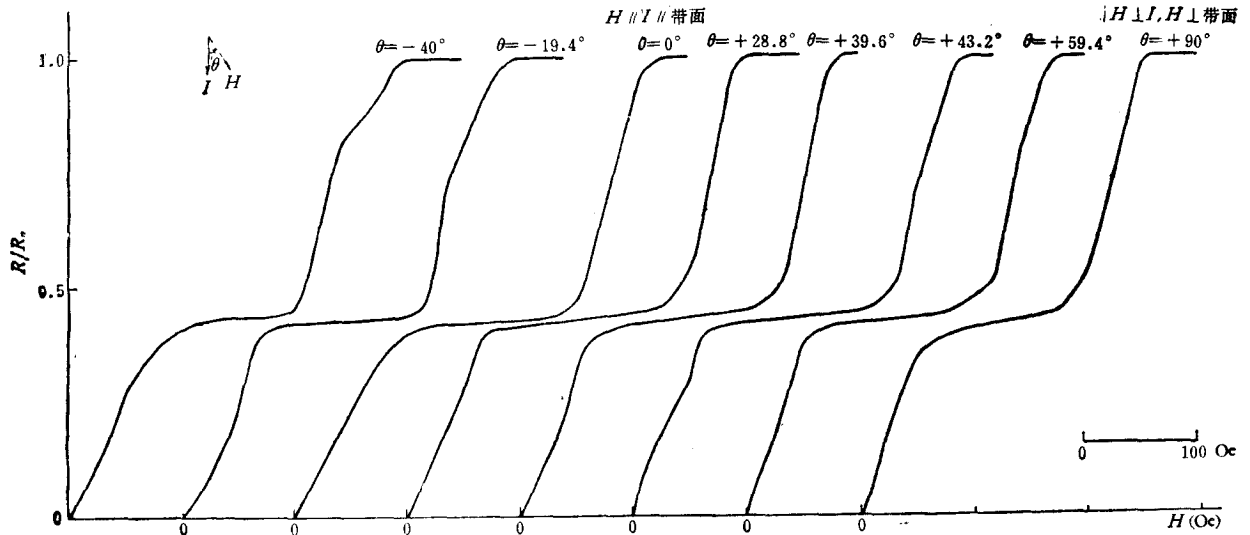


图 13 $R(H)$ 曲线的各向异性 液态淬火后经 $100^{\circ}\text{C}/50\text{h}$ 热处理的 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 样品的超导-正常转变曲线 $T = 1.125\text{K}$; $I = 10\mu\text{A}$;
 θ 为磁场和电流间的夹角·各曲线的磁场坐标的零点相互推移 100Oe

的零点互相推移了 100Oe 。除了磁场取向的改变外, 各条曲线的其它测量条件均完全相同, 即测量温度 $T = 1.125\text{K}$, 测量电流 $I = 10\mu\text{A}$ 。

比较图 13 中各条曲线, 我们可作如下结论: 阶梯型的 $R(H)$ 转变曲线, 在不同的磁场取向均同样出现。虽然在 $\theta = 90^{\circ}$ (即 $H \perp I, H \perp$ 带面) 时, 平台区变窄, 并且平台区曲线的斜率较 $\theta = 0^{\circ}$ (即 $H \parallel I, H \parallel$ 带面) 时的大。

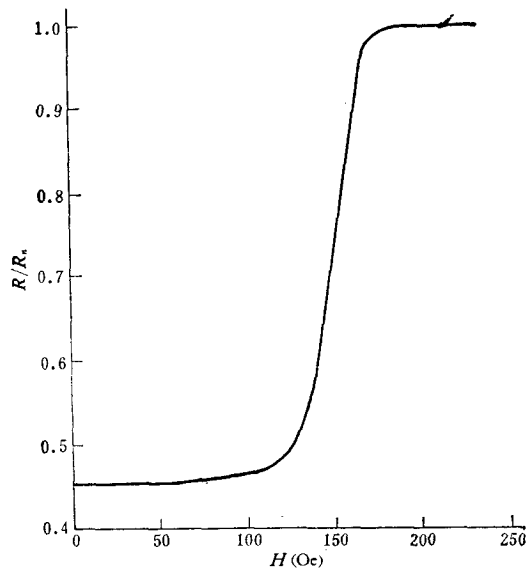


图 14 液态淬火后经 $100^{\circ}\text{C}/50\text{h}$ 热处理的 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 样品的 $R(H)$ 曲线 $T = 1.53\text{K}$; $I = 10\mu\text{A}$; $H \parallel I$ 薄带平面

由图 13 可见,样品的行为在 θ 取正值和负值时是不完全对称的,这大概可用样品的外形不规整来加以解释. 在 $\theta = -40^\circ$ 及 -19.4° 时测得的曲线上,还可以看到一些细节,在平台区以上的转变较陡的区域内,曲线有明显的两个不相同的斜率. 在此区内, $R(H)$ 曲线上似乎还有一个折点. 在 θ 取正值的各条曲线上,上述现象不很明显.

在图 9 中 $R(T)$ 曲线的平台区, $T = 1.53\text{K}$ 时,我们也测量了样品的 $R(H)$ 曲线,其结果绘于图 14 中. 测量电流仍为 $10\mu\text{A}$. 这时,样品在零磁场下,已有电阻. 值得注意的是,当磁场由零增加到约 60Oe 时,电阻值不随磁场变化. 这一事实,对分析样品的结构,将提供有益的启示.

和图 12 及图 13 中的曲线不同,图 14 中的曲线已不再出现平台区. 它为由零到 60Oe 间的电阻平台所代替.

所有上述在磁场中的行为均是可逆的. 除了极小的磁滞现象外, $R(H)$ 曲线不因磁场扫描的方向(磁场上升或下降)而改变. 在 1.125K 的低温下,当降低外场使样品由正常态转变为超导态时,同样观察到阶梯型的转变曲线.

六、讨 论

结构分析的结果指出,急冷态 $\text{Al-8.3at}\% \text{Si-8.5at}\% \text{Ge}$ 合金的组织由两相组成: 非晶态的 Al, Si, Ge 相及晶态的 $\alpha\text{-Al}(\text{Si, Ge})$ 固溶体相. 经过 $100^\circ\text{C}/50\text{h}$ 热处理后,仍保留上述两相,但在 Al, Si, Ge 非晶相中已析出微晶 Si . 这一结果和急冷 $\text{Al-11.3at}\% \text{Si}$ 合金热处理前、后的结果^[1]大体相当.

我们曾假定急冷 $\text{Al-11.3at}\% \text{Si}$ 合金中的两相均是超导的^[1],两相间的相互作用,导致正常-超导转变中的负磁阻效应. 两相超导的假定为其后的比热实验^[1]所证实.

现在,我们再次假定急冷 $\text{Al-8.3at}\% \text{Si-8.5at}\% \text{Ge}$ 合金中的两相也都是超导的. 我们还假定 Al, Si, Ge 非晶相的 T_c 高于 $\alpha\text{-Al}(\text{Si, Ge})$ 固溶体晶体的 T_c . 我们将利用图 8 给出的结构模型和上述假定来解释低温下的测量结果.

急冷态的结构是,在 $\alpha\text{-Al}(\text{Si, Ge})$ 固溶体中嵌着 Al, Si, Ge 非晶态球体. 球的分布不均匀,有些球已相互连接,可以构成超导连续通路[图 8(a)]. 这样,急冷态中的两相均可构成连续通路. 其中任一相由正常态转变为超导态后,样品即为之短路,样品的电阻将完全消失. 在这种情况下,用电阻法只能测出其中一相的 T_c , 即高 T_c 相的 T_c . 通常,用电阻观测超导转变,不能揭示样品中存在两个或两个以上的超导体相.(为了揭示样品中存在几个超导体相,往往须借助于磁测量或比热测量.)

用电阻法测得的急冷 $\text{Al-8.3at}\% \text{Si-8.5at}\% \text{Ge}$ 合金的 T_c 为 3.2K (图 9), 转变宽度为 0.25K . 根据我们的假定,这是样品中 Al, Si, Ge 非晶相的 T_c . 它比急冷态 $\text{Al-11.3at}\% \text{Si}$ 合金的 $T_c(4.2\text{K})$ ^[1] 为低. 用 Ge 代替 Al-Si 合金中的部分 Si , 结果使 T_c 降低. 这一事实可与文献[2]中的结果相对应. 文献[2]中报道的实验结果是, Ge 在提高 Al 合金的 T_c 方面的作用略逊于 Si .

样品经 $100^\circ\text{C}/50\text{h}$ 热处理后,虽仍保存上述两相. 但非晶态球体的尺寸已变小,已不再在导体中构成连续通路[图 8(b)]. 同时,结构分析还指出,在 Al, Si, Ge 的非晶球体

中已析出微晶 Si.

我们认为,热处理后,样品的电阻在 1.87K 附近陡的下降(图 9),是由于样品中的 Al, Si, Ge 球体转变为超导态所致. 热处理后,球体中析出 Si, 所以球体的 T_c 下降,由热处理前的 3.2K (图 9) 降至 1.87K. 球体中 Si 的贫化, 还使正常-超导转变的转变宽度降低. 它由热处理前的 0.25K, 降至热处理后的 0.1K (图 9 中 1.87K 附近的“转变宽度”). 上述结果, 可以和不久前我们报道的关于 Al-11.3at%Si 合金超导电性的研究结果^[1]对应起来看. 热处理也使急冷 Al-Si 合金的 T_c 下降, 转变宽度变窄.

由于热处理后非晶态球的边缘开始晶化, 球的尺寸有所下降, 非晶球已不能构成连续通路, 因此即使所有非晶球都转入超导态, 样品的电阻仍不能等于零. 图 9 中的转变曲线, 继 1.87K 附近电阻的陡降后出现一电阻随温度缓慢变化的平台区. 在平台区, 样品中的高 T_c 相的超导转变已经完成, 但低 T_c 相的超导转变尚未开始.

大约从 1.5K 附近开始, 样品电阻再次随温度急剧下降, 大约在 1.13K 附近, 样品电阻降为零(图 9). 我们倾向于将这一较宽的电阻转变, 归之于晶态 α -Al(Si, Ge) 的超导转变. 由于 α -Al(Si, Ge) 构成样品的基体, 它的转变使样品的电阻完全消失. 这一假定有相当的任意性, 但考虑到纯 Al 的 T_c 为 1.17K, 我们假定 α -Al(Si, Ge) 的过饱和固溶体有略高于纯 Al 的 T_c 值, 看来是合理的.

仔细观察图 9 中的 $R(T)$ 曲线, 还可发现: 在 1.5K 和 1.13K 之间还可分作两个不同的区域. 靠近 1.13K 一端, 大约在纯 Al 的 T_c 附近, 转变较陡, 这可能确系由于 α -Al 的超导转变所致. 近 1.5K 的一端, 有一较缓的转变. 不能完全排除, 这是由于邻近效应或非晶球与非晶球之间的 Josephson 结效应^[2]所引起. 由于急冷样品结构的复杂性, 定量的比较是困难的.

以上用两相超导的假定和图 8 的结构模型, 定性地解释了图 9 中阶梯型的正常-超导转变. 定量的讨论必须有更仔细的结构数据, 同时还必须借助于渗透(percolation)理论^[6].

热处理使样品的临界磁场显著下降, 其原因有二: (1) 伴随 T_c 的下降, H_c 应相应下降; (2) 热处理驱使样品脱溶, 平均电子自由程增大, 从而使 H_{c2} 下降^[7].

热处理后, 样品的 $R(H)$ 曲线也呈阶梯型(图 12). 可粗略地认为, 平台区前、后的两次电阻剧变, 是两相分别在各自的临界磁场下发生的超导转变. 在平台区, 样品中的一相(低 T_c 相)的超导电性已为外磁场所破坏, 但另一相(高 T_c 相)尚未达到自己的临界场.

图 9 中 $R(T)$ 曲线的平台区和图 12 中 $R(H)$ 曲线的平台区具有大约相等的电阻值, 这一事实支持了上述论点.

在图 12 中的平台区, 样品的电阻不随测量电流(由 $1\mu\text{A}$ 到 $400\mu\text{A}$)而变化, 这一事实也支持上述论点.

图 14 中的 $R(H)$ 曲线表明, 磁场由零增加到 60Oe, 样品的电阻值保持不变. 这也意味着, 在此磁场区间, 一相的超导已被破坏, 另一相仍完全保持超导态.

由于两相的临界磁场相差甚大, 中间为一较宽的平台区所间隔, 两相的超导转变分别在两个不相交叠的磁场区内完成, 因此, 不同于热处理后的急冷 Al-11.3at%Si 合金^[1], 在

热处理后的急冷 Al-8.3at%Si-8.5at%Ge 合金中虽也存在两个超导相,但不再可能因为两相间的相互作用,导致负的磁阻效应。

由此,样品中出现负磁阻效应的条件,不只是须存在两个超导相,而且它们在磁场中的超导-正常转变区域,必须有一定的交叠。

通常,样品在磁场中的超导-正常转变宽度,在垂直场的情况下远较在纵向场的情况下为宽。图 13 中 $\theta = 90^\circ$ 时,相当于垂直场的情况 ($H \perp I, H \perp$ 样品薄带平面),两相的转变宽度均展宽,其结果使平台区变窄,并使平台区的 $R(H)$ 曲线的斜率增大,平台发生倾斜。

Deutscher and Rappaport^[6] 曾报道,他们在共蒸发的 Al-Ge 膜样品中也观察到电阻-温度曲线上有先、后两次超导转变。Lobb^[9] 研究了原位法制备的正常、超导复合导体的超导转变行为。在一部分样品中,他们也发现有两次超导转变。但上述两项实验的作者们均认为他们的样品中只有一种超导体,他们认为低温下另一次超导转变,系由该超导体的小颗粒间,或细丝间的某种超导耦合所致。

Tsuei 等人^[2]曾认为,急冷 Al-Si, Al-Ge 合金 T_c 的增高,系由于样品中大量存在金属-半导体界面所致。我们在这类样品中,并未观察到这种结构。热处理后,样品中析出 Si 的微晶(半导体相),出现了金属-半导体界面,但 T_c 反而下降。

作者们深切感谢 R. Tournier 教授及 P. C. Monceau 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。作者们还感谢周大卫、郑国光、陈普芬同志,他们提供了 14 个样品的 T_c 数据。

参 考 文 献

- [1] 管惟炎、陈熙琛、王祖仑、易孙圣,物理学报, **30** (1981), 1284; 管惟炎、陈熙琛、王祖仑、易孙圣、林影,物理学报, **31**(1982), 485; Guan Wei-yan (管惟炎), Chen Xi-chen (陈熙琛), Yi Sun-sheng (易孙圣), Wang Zu-lun (王祖仑), Cheng Wu (程武) and Pierre Garoche, *Journal of Low Temperature Physics*, **46**(1982), 237; Guan Wei-yan (管惟炎), Chen Xi-chen (陈熙琛), Wang Zu-lun (王祖仑) and Yi Sun-sheng (易孙圣), Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Abstracts, August 24—28, 1981, Sendai, 5. 1. (8); Guan Wei-yan (管惟炎), Chen Xi-chen (陈熙琛), Yi Sun-seng (易孙圣), Wang Zu-lun (王祖仑), Cheng Wu (程武) and Pierre Garoche, *Physica BCLT16*, (1982).
- [2] A. Fontaine, F. Meunier, *Phys. Kondens. Materie*, **14**(1972), 119; C. C. Tsuei, W. L. Johnson, *Phys. Rev. B*, **9**(1974), 47, 42; A. M. Lamois, J. Chaumont, F. Lalu, F. Meunier, H. Bernas, *Le Journal of Physique-Letters*, **37**(1976), L-287; F. Meunier, P. Peenty, A. M. Lamoise, J. Chaumont, H. Bernas, C. Cohen, *Le Journal of Physique-Letters*, **38**(1977), L-435; C. S. Ting, D. N. Talwar, K. L. Nagi, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 1213.
- [3] 陈熙琛、管惟炎、易孙圣、王祖仑、林影,物理学报, **31**(1982), 268; Guan Wei-yan (管惟炎), *Physica BCLT16*, (1982).
- [4] J. W. Heaton, A. C. Rose-Innes, *Phys. Lett.*, **9**(1964), 112; M. A. R. Le Blanc, *Phys. Lett.*, **16**(1965), 30.
- [5] G. Deutscher, *Phys. Lett. A*, **35**(1971), 28.
- [6] V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, *Adv. Phys.*, **20**(1971), 325; S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45**(1973), 574.
- [7] 张其瑞、曹效文、管惟炎,中国科学, XIV(1964), 306;物理学报, **20**(1964), 568.
- [8] G. Deutscher and M. L. Rappaport, *Journal de Physique, Colloque*, **39**(1978), C6-581.
- [9] C. J. Lobb, Technical Report No 16, Division of Applied Sciences Harvard University, (1980).

A STUDY ON THE SUPERCONDUCTIVITY OF FAST QUENCHED Al-Si-Ge ALLOY

Chen Xi-chen Guan Wei-yan Yi Sun-sheng

Wang Zu-lun Lin Ying

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The effect of heat treatment on the microstructure and superconducting properties of the alloy Al-8.3 at% Si-8.5 at% Ge prepared by the splat quenching technique has been studied. The results of structure analyses indicate that the rapidly cooled alloy consists of two phases: a supersaturated α -Al (Si, Ge) solid solution (matrix) and amorphous Al-Si-Ge spheres, these spheres connect with each other and form a continuous canal. After annealing at 100°C for 50 h., the spheres decrease in size and the continuous canal disappear and some dispersive Si (Ge) granules separate out from the amorphous phase. Two superconducting-normal transitions have been found in the resistance-temperature and resistance-magnetic field curves of the sample after annealing at 100°C for 50 h. These results can be interpreted by the existence of two superconducting phases in this sample.