

非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 中结构弛豫 和结晶化对超导性质的影响*

周先意 赵勇 张其瑞
(中国科学技术大学物理系)

刘治国
(南京大学固体微结构实验室)

1988年8月9日收到

对非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 在适当的温度下进行了1h等时退火处理,测量了其结构、超导临界参量 T_c , H_{c2} 及其转变宽度 ΔT_c , ΔH_{c2} 等的变化,发现一些与金属-金属型非晶态合金不同的变化规律,并结合在结构弛豫过程中所发生的拓扑短程有序化和化学短程有序化,以及相应的结晶化机制,对实验结果作了讨论。

一、引 言

非晶态合金在热力学上处于亚稳状态,当对它进行退火处理时,从结构上说或过渡到更加稳定的非晶态(在结构弛豫阶段),或过渡到结晶态(在结晶化阶段),与此同时,材料的力学、电学和磁学性能都将相应地发生变化,由于超导临界特性 T_c , H_{c2} 和 J_c 等对材料的组成和结构都十分敏感,因此,非晶态超导合金的超导临界特性变化,象内耗、差分比热和电阻一样,可用作材料内部微观结构变化的灵敏探针,对于热处理过程中超导临界参量变化规律的深入研究,可以获得非晶态超导合金微观结构变化的信息,迄今,人们已经在 Mo-Ru-B 和 Zr 基等金属-金属型非晶态合金中,就其结构变化与超导电性之间的关联方面,获得了丰富的实验结果^[1-10],但对于 Zr 基的金属-非金属型非晶态超导合金,这方面的研究结果还不多见^[1-3]。

本文报道通过对 Zr 基金属-非金属型非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 在适当的温度下进行1h退火处理(等时热处理),测量了其结构、超导临界参量 T_c , H_{c2} 及其转变宽度 ΔT_c 和 ΔH_{c2} 等的变化,发现了一些与金属-金属型非晶态合金不同的变化规律,结合在结构弛豫过程中所发生的拓扑短程有序化和化学短程有序化,以及相应的结晶化机制对上述实验结果作了分析和讨论。

* 中国科学院青年奖励研究基金资助的课题。

二、实验方法

实验所用的非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 条带由 melt-spinning 方法制备。其典型尺寸为宽 0.5 mm, 厚 14 μm 。将需要退火的样品密封于细石英管中, 管内真空度好于 3×10^{-3} Torr。然后放入马福炉中, 分别在不同的温度下进行 1 h 退火处理。最后急冷到室温。炉温由 DWT-702 控制, 温度波动在 ± 0.5 K 以内。

超导临界温度 T_c 、上临界磁场 H_{c2} 的测量均采用标准的四引线直流电阻法。测量时, 样品的电流密度为 1 A/cm², 磁场方向与电流方向平行。温度在 2.0—4.2 K 之间的测量, 采用减压降温法, 通过能控制液氦池饱和蒸气压不变的装置进行自动控温, 整个实验期间, 控温精度好于 1 mK。用经过标定的 Ge 电阻温度计测量样品所在处液氦池的温度。 $T < 2.0$ K 的测量是在 ³He 恒温器上进行的。该装置所能达到的最低温度为 0.75K^[11]。

三、实验结果和分析

1. 超导临界温度 T_c 、转变宽度 ΔT_c 与退火温度 T_a 的关系

文中所取的超导临界温度 T_c 值均指转变中点, 即 50% 正常态电阻率 ρ_n 所对应的温度值。而超导转变宽度 $\Delta T_c = T_c^{\text{max}} - T_c^{\text{min}}$, 其中 $T_c^{\text{max}}, T_c^{\text{min}}$ 分别为 90% 和 10% ρ_n 时所对应的温度值。淬火态非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 的 $T_{c0} = 3.00$ K, $\Delta T_{c0} = 18$ mK。为了便于比较, 把各退火状态下的 T_c 及 ΔT_c 按淬火态的相应量作归一化处理, 其结果如图 1 所示。由图 1 可见, T_c 随退火温度 T_a 的升高而单调地下降, 而 ΔT_c 则单调地上升。按照 T_c 和 ΔT_c 随 T_a 的变化规律, 可分成两个区域, 当 $T_a \leq 370^\circ\text{C}$ 时, T_c 随 T_a 的增高而以 1 mK/K 的速率线性地缓慢下降, 而 ΔT_c 则以 12 mK/K 的速率线性地上升。当 $T_a > 370^\circ\text{C}$ 时, T_c 随 T_a 急剧地下降, 以致当 $T_a = 530^\circ\text{C}$ 时, 直至 $T = 0.75$ K, 仍未观察到超导迹象, 相应地, ΔT_c 则急剧地上升。在低温区退火时, T_c 随 T_a 缓慢下降的事实, 与以前在 Zr 基金属-金属型非晶态超导合金中的研究结果是一致的^[4-7]。

2. 上临界磁场 H_{c2} 、磁转变宽度 ΔH_{c2} 与退火温度 T_a 的关系

第 II 类超导体的上临界磁场 H_{c2} , 从实验曲线上可以有三个取值: (1) H_{c2}^{min} , 指 10% ρ_n 时所对应的磁场值; (2) H_{c2}^{id} , 指 50% ρ_n 时所对应的磁场值; (3) H_{c2}^{max} , 指 90% ρ_n 时所对应的磁场值。为从 $H_{c2}(T)$ 的变化得出有关结构的信息, 图 2 分别给出淬火态非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 的 $H_{c2}^{\text{max}}(T)$ 和 $H_{c2}^{\text{id}}(T)$ 。可以看出, 两者几乎遵从相同的变化规律。

Zwicknagal^[12] 等人在讨论非均匀的第 II 类超导体的磁场转变宽度的微观起源时, 认为电子平均自由程的空间分布是造成 ΔH_{c2} 的原因。因此, ΔH_{c2} 的存在是一切体内具有相干长度量级不均匀性的非均匀超导体的共性。图 3 给出非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}$ 在各退火温度下 $\Delta H_{c2}(t)$ 的关系, 其中 $t = T/T_c$, 为约化温度。随着 T_a 的增高, 在相同

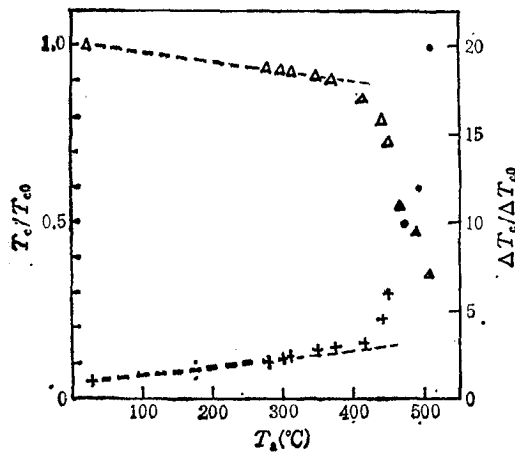


图1 T_c 和 ΔT_c 与退火温度 T_a 的关系 Δ, \blacktriangle 为 T_c/T_{c0} , \blacktriangle 取自文献 [11]; +, \bullet 为 $\Delta T_c/\Delta T_{c0}$, \bullet 取自文献 [11]

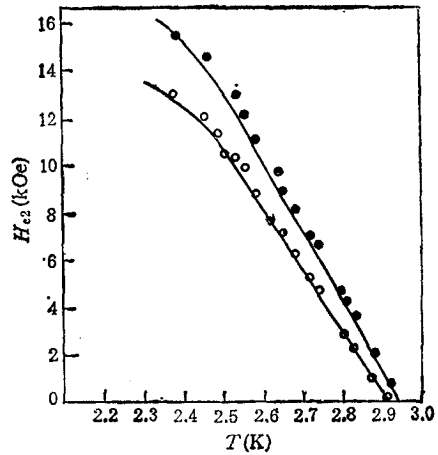


图2 淬火态非晶态超导合金 $Zr_{87.7}Si_{12.3}H_c^2$ 和 T 的关系 \bullet 为 H_{c2}^{min} ; \circ 为 H_{c2}^{max}

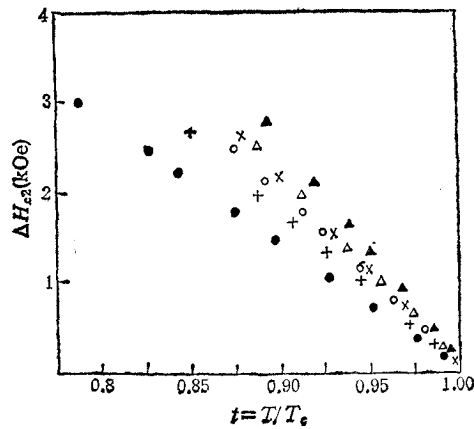


图3 不同退火温度 T_a 下, $\Delta H_{c2}(t)$ 关系 \bullet 为淬火态; + 为 280°C; \circ 为 300°C; \times 为 350°C; Δ 为 370°C; \blacktriangle 为 450°C

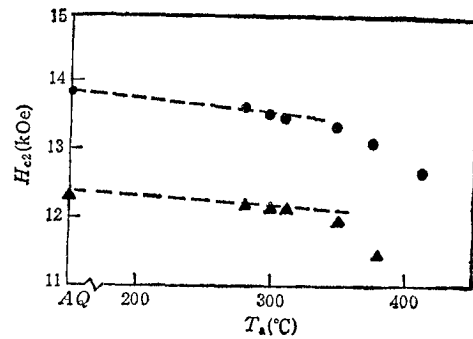


图4 在固定的温度下, H_{c2} 与 T_a 的关系 \bullet 为 $T = 2.3\text{K}$; \blacktriangle 为 $T = 2.5\text{K}$

的 t 下, ΔH_{c2} 总是增加的. 在低温下退火 ($T_a \leq 370^\circ\text{C}$), 随着 T_a 的增高, ΔH_{c2} 的增加幅度越来越小, 以致于当 $T_a = 350^\circ\text{C}$ 和 $T_a = 370^\circ\text{C}$ 时, $\Delta H_{c2}(t)$ 几乎位于同一线上. 这表明虽然不均匀性随 T_a 的增加而增加, 但增加的幅度越来越小. 这种不均匀性在某个退火温度达到了饱和值. 在这个阶段, T_c 的下降幅度很小. 因此, 处于结构弛豫阶段. 当 $T_a \geq 415^\circ\text{C}$ 时, $\Delta H_{c2}(t)$ 的增加幅度又变大了. 此时又引入了新的不均匀性. 在这个阶段, T_c 已有了较大的下降. 这说明, 样品中引入的新的不均匀性是一些低 T_c 的相. 实际上结晶化过程已经开始.

与超导临界温度 T_c 一样, 在固定的温度下, 当退火温度较低时, 上临界磁场 H_{c2} 随 T_a 增加缓慢而线性地下降. 当退火温度较高时, H_{c2} 的值随退火温度的增加而急剧下降. 图4表示 $T = 2.3\text{K}$ 和 $T = 2.5\text{K}$ 时, H_{c2} 的值随退火温度变化的两个典型例子.

3. 广角 X 射线衍射

为确定退火过程中结构的变化,利用 X 射线广角衍射方法对各状态的结构进行了分析.结果表明,当 $T_a < 450^\circ\text{C}$ 时,所有状态的样品都具有典型的非晶衍射特征;当 $T_a \geq 450^\circ\text{C}$ 时,便有晶化相出现.所有的衍射峰均对应着 $\alpha\text{-Zr}$,并未见到 Zr 和 Si 的化合物.图 5 给出各典型状态的广角 X 射线衍射图.因此,非晶态超导合金 $\text{Zr}_{87.7}\text{Si}_{12.3}$ 在结晶化时,首先析出 $\alpha\text{-Zr}$ 的结晶相.和非晶态超导 $\text{Fe}_{86}\text{B}_{14}$ 类似,可以用原生结晶化机理 (primary crystallization mechanism) 来理解非晶态超导合金 $\text{Zr}_{87.7}\text{Si}_{12.3}$ 的结晶化过程^[13].

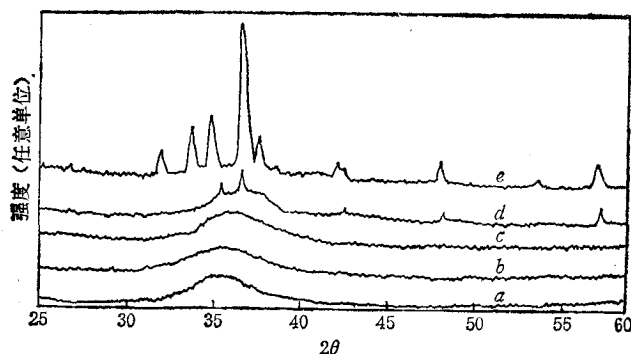


图 5 各典型状态的广角 X 射线衍射图 (a) 为淬火态; (b) 为 370°C ; (c) 为 440°C ; (d) 为 450°C ; (e) 为 530°C

四、讨 论

1. 在结构弛豫过程中, T_c 的降低与电声子耦合常数 λ 的减小有关

大量的实验事实表明,过渡金属非晶态超导体属中等耦合的第 II 类超导体.按照麦克米仑公式,由 T_c 和 θ_D 的值可以估算出 λ 的值.文献 [2] 中,已经给出淬态非晶合金 $\text{Zr}_{87.7}\text{Si}_{12.3}$ 的 $\theta_D = 220\text{K}$.而 Samwer 等人^[14]又证明了在非晶态时, θ_D 随组分的变化并不敏感,故取非晶态超导合金的 $\theta_D = 220\text{K}$,由 $T_c = 3.00\text{K}$ 及 (1) 式^[14]即可求出 $\lambda = 0.54$,确实属于中等耦合超导体.

由麦克米仑公式, T_c 的下降或起因于 θ_D 的减小,或起因于 λ 的减小. Chen^[15] 研究结果表明,在结构弛豫过程中,非晶态合金的声速有所增加;由此可以推知, θ_D 也是增加的.因而 T_c 的下降,与 λ 减小有关.

按照 GLAG 理论,由上临界场斜率和正常态电阻率,可以得到有效电子态密度.图 6 中标明在结构弛豫过程中 $dH_{c2}/dT|_{T_c}$ 和 $N^*(E_F)$ 与 T_a 的关系.可以看出两者均随 T_a 的增加而下降. Amamou^[16] 在研究 Zr-Co 和 Zr-Ni 合金的光电子谱时发现,非晶态和相应晶态材料的 DOS (density of states) 曲线几乎完全一致.因而有理由认为裸电子态密度 $N(E_F)$ 与退火温度无关. $N^*(E_F)$ 的减小,是 λ 减小的反映.这对非晶态超导合金 $\text{Zr}_{87.7}\text{Si}_{12.3}$ 在结构弛豫过程中 T_c 的下降,起着重要的作用.

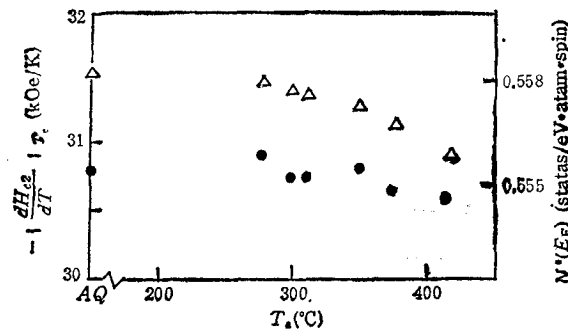


图6 $\left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T_c}$ 和 $N^*(E_F)$ 与 T_c 的关系 Δ 为 $\left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T_c}$; \bullet 为 $N^*(E_F)$

2. 由超导性质的变化看退火过程中结构的变化

在结构弛豫过程中,非晶态合金的拓扑短程序、或化学短程序、或两者都发生了变化。张其瑞等人^[4-6]在研究 Zr-Co 和 Zr-Ni 非晶态合金的结构弛豫和超导临界温度的关系时,发现在整个结构弛豫阶段,在固定的温度下, T_c 遵从 $\ln t$ 规律随退火时间 t 下降。赵勇等人^[10]在研究金属玻璃 $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ 结构弛豫和上临界磁场 H_{c2} 关系时发现,在等时退火时,在整个结构弛豫阶段, H_{c2} 随 T_c 线性地下降。他们都把这些规律归结于结构弛豫过程中拓扑短程序的变化,按照 Gibbs 理论作了很好的解释。因此,非晶态超导合金 $Zr_{66.7}Si_{12.3}$ 在 $T_c < 370^\circ\text{C}$ 时, T_c , H_{c2} 随 T_c 线性缓慢地下降,是结构弛豫过程中拓扑短程序变化的反映。van den Beukel 等人认为^[17],拓扑短程序的变化较为缓慢。在某个温度下退火时,化学短程序的变化基本完成时,拓扑短程序的变化才刚刚开始,因此在结构弛豫过程中,化学短程序的变化对 T_c , H_{c2} 并没有多大影响。总之,单纯的短程序变化,是无法理解在较高的退火温度下 ($T_c \geq 370^\circ\text{C}$), T_c 和 H_{c2} 随 T_c 较快地下降的现象。

在 T_c 大幅度下降的同时, ΔT_c 急剧地上升, ΔH_{c2} 的增加幅度 $\delta(\Delta H_{c2})/\delta T_c$ 也由小变大。这是又引入新的低 T_c , H_{c2} 相标志。从 T_c , H_{c2} 下降的幅度来看,这些新的不均匀性中已有了晶化相出现。从超导性质的变化来看,结晶化在 $370-400^\circ\text{C}$ 就开始了。不过在结晶化过程的初期,晶化相的体积分数太小,使得 X 射线广角衍射图直至 $T_c = 450^\circ\text{C}$ 才看到结晶化的发生。

- [1] 张其瑞, H. C. Freyhardt, 低温物理, 7(1985), 27.
- [2] N. Toyota, A. Inoue, T. Fukase, M. Masumoto, *J. Low Temp. Phys.*, 55(1984), 393.
- [3] A. Inoue, S. Kamoto, N. Toyota, T. Fukase, K. Matsuzaki, T. Masumoto, *J. Mater. Sci.*, 19(1984), 2719.
- [4] 张其瑞, H. C. Freyhardt, 低温物理, 6(1984), 176.
- [5] 张其瑞, H. C. Freyhardt, 低温物理, 6(1984), 93.
- [6] Q. Zhang *et al.*, in LT-17 (Contributed Papers), eds. U. Eckern *et al.*, Elsevier science Pub. B. V., (1984), p. 1313.
- [7] A. J. Dreham, W. L. Johnson, *Phys. Status Solidi*, 52(a) (1979), 499.
- [8] A. Ravz, J. Lasiunias, *Physica*, 107B(1981), 397.
- [9] C. C. Koch, D. M. Kroeger, J. S. Lin, J. O. Scarbrough, W. L. Johnson, A. C. Anderson, *Phys. Rev.*, 27 (1983), 1586.
- [10] 赵勇, 张其瑞, 张民健, 低温物理, 10(1988), 98.
- [11] 朱长飞, 中国科学技术大学硕士论文, (1987).

- [12] G. E. Zwicknagel, J. W. Wikins, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1276.
[13] U. Koster, in *Glassy Metal I*, Springer-Verlag, Berlin (1981), p. 225.
[14] K. Samwer *et al.*, *Phys. Rev.*, **B26**(1982), 107.
[15] H. S. Chen, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1029.
[16] A. Amamou, *Solid State Comm.*, **33**(1980), 1029.
[17] A. van den Beukel *et al.*, *Acta Metall.*, **33**(1984), 1895.

EFFECTS OF STRUCTURAL RELAXATION AND CRYSTALLIZATION ON SUPERCONDUCTING PROPERTIES IN AMORPHOUS ALLOY $Zr_{87.7}Si_{12.3}$

ZHOU XIAN-YI ZHAO YONG ZHANG QI-RUI

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

LIU ZHI-GUO

(Solid State Microstructure Laboratory, Nanjing University)

ABSTRACT

The 1 hour isochronal annealing treatment has been made on amorphous alloy $Zr_{87.7}Si_{12.3}$. The changes of the superconducting critical parameters, T_c and H_{c_2} and their transition width have been measured for different annealing temperatures. The different change laws of metal-metal type amorphous alloys were observed. The experimental results were discussed in connection with the topological short range order and the chemical short range order in the process of structural relaxation and the corresponding crystallization mechanism.