Propriétés supraconductrices des alliages Al-Ag dans l'état de pré-précipitation

J. Blanc, J.C. Solecki, A. Nemoz

► To cite this version:

J. Blanc, J.C. Solecki, A. Nemoz. Propriétés supraconductrices des alliages Al-Ag dans l'état de pré-précipitation. Revue de Physique Appliquée, 1971, 6 (4), pp.551-554. 10.1051/rphysap:0197100604055100 . jpa-00243587

HAL Id: jpa-00243587

<https://hal.science/jpa-00243587>

Submitted on 1 Jan 1971

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PROPRIÉTÉS SUPRACONDUCTRICES DES ALLIAGES Al-Ag DANS L'ÉTAT DE PRÉ-PRÉCIPITATION

J. BLANC, J. C. SOLECKI et A. NEMOZ

Centre de Recherches sur les très basses températures
Cédex 166, 38-Grenoble

Résumé. — Pour expliquer le comportement des propriétés supraconductrices des alliages Al-Ag dans l'état de ségrégation en zones Guinier-Preston, nous proposons un modèle basé sur les effets de proximité entre phases normale et supraconductrice. Les résultats sont en accord avec l'hypothèse de l'existence d'une lacune de miscibilité contrôlant la croissance des zones.

Abstract. — To explain the behaviour of the superconductive properties of the Aluminium-Silver Alloys in the Guinier-Preston zones segregated state, we proposed a model based on the proximity effects between normal and superconductive phases. The results are in agreement with the hypothesis of the existence of a metastable miscibility gap governing the zone growth.

Dans le cadre de l'étude des relations entre les propriétés supraconductrices et les transformations structurales dans les alliages, nous présentons ici des résultats relatifs à des alliages Aluminium-Argent (riches en Aluminium) dans l'état de ségrégation (ou pré-précipitation). La solution solide sursaturée d'Argent dans l'aluminium se décompose durant un vieillissement

isotherme selon la séquence suivante : zones Guinier-Preston (Fig. 1) → précipitation de la phase γ' constituée de plaquettes riches en Argent (Fig. 2) → précipitation de la phase γ d'équilibre de concentration $\approx \text{Ag}_2\text{Al}$ [1]. Les zones Guinier-Preston sont sphériques, riches en Argent ($\approx 60\%$ At), de même struc-

FIG. 1. — Al 5,02 % At Ag, homogénéisé 24 h à 550 °C, trempé et vieilli 9 heures à 140 °C.

FIG. 2. — Al 5,02 % At Ag, homogénéisé 24 h à 550 °C, trempé et vieilli 8 jours à 140 °C.

ture cristallographique que la matrice et cohérentes avec elle. Les alliages de concentrations 4,15 %, 5,02 %, 6,7 %, 10,10 % At en Argent nous ont été fournis par la Société Pechiney-Soferec sous forme de bandes de 0,2 mm d'épaisseur. Ils ont été homogénéisés pendant 24 heures à 550 °C sous atmosphère d'Argon, et trempés à l'eau. Ils ont ensuite été vieillis dans un bain d'huile silicone à 140 °C $\pm$ 1 °C. Pendant le vieillissement, les zones croissent et nous avons mesuré le diamètre moyen ainsi que la distance moyenne entre zones, par microscopie électronique en transmission et diffusion aux petits angles (*) (Tableau I). La résistivité résiduelle (Fig. 3), ρ_0 , mesurée à 4,2 °K décroît au cours du temps. Le changement de pente vers 24 heures pour Al-5,02 % At Ag coïncident avec l'apparition de premières plaquettes de la phase γ' .

TABLEAU I

Al 5,02 % At Ag, diamètre des zones mesuré par microscope électronique d_M et diffusion aux petits angles d_D et distance moyenne entre zones.

Temps de vieillissement à 140 °C	2 mm	6 mm	20 mm	1 h	9 h	1 j
d_M (Å)	15 Å	20 Å	22 Å	30 Å	50 Å	60 Å
d_D (Å)	22 Å	26 Å	29 Å	35 Å	55 Å	64 Å
distance moyenne	81 Å	74 Å	81 Å	106 Å	159 Å	189 Å

FIG. 3. — Al 5,02 % At Ag, variation de la résistivité, ρ (300 °K) et ρ_0 pendant le vieillissement.

Nous avons suivi l'évolution des propriétés supraconductrices par la mesure de cycles d'aimantation isothermes [2] et par transitions résistives. Les résultats,

(*) Les mesures de diffusion aux petits angles ont été effectuées au laboratoire de Métallurgie Physique de la Faculté des Sciences de Poitiers.

rapportés à titre d'exemple pour l'alliage Al-Ag 5 % At, sont les suivants :

— Tant que les seules zones G. P. sont présentes, le comportement magnétique est quasi réversible et n'évolue pas, la température critique (Fig. 4) et le champ critique thermodynamique H_c restent constants alors que le champ critique H_{c2} décroît linéairement avec ρ_0 (Fig. 5). La largeur de la transition résistive est étroite ($\approx 0,02$ °K) [3].

FIG. 4. — Al 5,02 % At Ag, variation de $\Delta T_{c1} = T_c$ (alliage vieilli, T_c (alliage trempé)) avec ρ_0 .

FIG. 5. — Al 5,02 % At Ag, variations des champs critiques H_c et H_{c2} , à $T = 0,80$ °K pendant le vieillissement.

— Avec l'apparition du précipité γ' , le comportement magnétique devient irréversible [4], la transition résistive s'élargit et la température critique augmente (Fig. 4).

Les résultats sont identiques pour les autres alliages et nous avons réuni en particulier, sur la figure 6, toutes les valeurs mesurées de T_c . On peut donc conclure que durant la pré-précipitation, les propriétés supraconductrices telles que la largeur de transition, la résistivité, T_c et H_c , apparaissent insensibles à la présence

d'inhomogénéités de concentration de l'ordre de 100 Å, échelle bien plus petite que la longueur de cohérence $\xi_s \simeq 2\,000$ Å aux températures utilisées.

FIG. 6. — Températures de transition des alliages Al-Ag brut de trempe et vieillis

$$\Delta T_{c2} = T_c(\text{alloy}) - T_c(\text{Al}), T_c(\text{Al}) = 1,175 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Nous considérons maintenant la solution solide ségrégée comme un ensemble de lames normales (N = zones G. P) et supraconductrices (S = matrice) en contact les unes avec les autres, d'épaisseur d_N (diamètre de zones) et d_s (distance moyenne). d_s et d_N sont respectivement plus petites que les longueurs de cohérence ξ_s et ξ_N ,

$$\left[\xi_s \simeq 2\,000 \text{ Å}, \xi_N = \left(\frac{\hbar V_F l}{6 \pi K T} \right)^{1/2} \simeq 2\,500 \text{ Å} \right].$$

Nous sommes donc en présence d'un problème d'effet de proximité dans le cas de la limite de Cooper [5, 6]. A chaque bi-lame N - S correspond un paramètre (NV) effectif calculé par de Gennes [7].

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{V_n N_n^2 d_n + V_s N_s^2 d_s^2}{N_n d_n + N_s d_s}$$

où N_n , N_s sont les densités d'états, V_n et V_s les paramètres d'interaction électron-électron. Nous généralisons cette expression pour un ensemble de bi-lames à trois dimensions, d'où :

$$(NV)_{\text{eff}} = \frac{V_n N_n^2 \beta + V_s N_s^2 (1 - \beta)}{N_n \beta + N_s (1 - \beta)},$$

β étant la fraction de volume de métal normal. T_c étant constant pendant la pré-précipitation, et donné par l'expression B. C. S. $T_c \simeq 0,85 \theta_D \exp\left(-\frac{1}{(NV)_{\text{eff}}}\right)$, on en déduit que la croissance des zones doit se faire à fraction de volume de métal normal constant.

Ce mécanisme avait été supposé par des études métallographiques sur la ségrégation dans ces alliages. Gerold et al. [8] par des mesures de diffusion aux petits angles ont établi qu'une lacune de miscibilité métastable contrôlait la formation de zones G. P. dans Al-Ag (Fig. 7). Toutefois, Bonfiglioli et Guinier [9] avaient précisé qu'une telle situation ne pouvait s'établir immédiatement après trempe, mais seulement dans un état final où les deux phases ont alors des concentra-

tions bien définies. Dans notre cas, la trempe utilisée n'est pas très rapide et le diamètre minimal des zones mesurées nous laisse penser que nous sommes dans cet état final. Nous avons $m_A = \beta m_1(T) + (1 - \beta) m_2(T)$ où m_A est la concentration nominale en Argent, $m_1(T)$ et $m_2(T)$ la concentration en Argent respectivement des zones et de la matrice, T la température de vieillissement. La fraction en volume β ne dépend que de m_A et T .

FIG. 7. — Diagramme d'équilibre du système Al-Ag avec la lacune de miscibilité.

La solution solide ségrégée se comporte, alors, comme un supraconducteur « Sale » ($l < \xi_0$) et homogène avec un paramètre $NV = (NV)_{\text{eff}}$ unique, ce qui explique une largeur de transition étroite et un comportement magnétique quasi réversible. La température T_c et le champ critique H_c (reliés à $(NV)_{\text{eff}}$ par l'expression de l'énergie de condensation [10]) sont constants durant la pré-précipitation, mais varient avec la concentration m_A de l'alliage. A cause de leur dépendance avec le libre parcours moyen, H_{c2} et H_{c3} (mesuré à partir des courbes d'aimantation avec le champ magnétique parallèle à la surface de l'échantillon), décroissent durant le vieillissement et leur variation est en accord avec la relation de Gorkov-Goodman (Fig. 5) [11] et les résultats sur la supraconductivité de surface (Fig. 8) [12].

FIG. 8. — Variation du champ H_{c3} au cours du vieillissement.

Nous évaluons la température de transition pour différents alliages à l'aide de l'expression B. C. S. où la variation de θ_D est négligée. On prend

$$\frac{N_s}{N_n} = \frac{\gamma_{Al}}{\gamma_{Ag}} = 2,08, \quad (13)$$

m_1 (140 °C) = 53,9 % At et m_2 (140 °C) = 0,71 % At [6], et nous calculons la différence $\Delta T_c = T_c - T_c^0$, où T_c est la température de transition de l'alliage de concentration m_A et T_c^0 celle de l'alliage pour lequel $\beta = 0$ ($m_A \neq 0,71$ % At, T_c^0 (0,71 % At) = 1,12 °K). Sur la figure 9, l'écart entre les deux courbes calculées montre une forte dépendance de ΔT_c avec $(NV)_n$. Le meilleur accord est obtenu pour $(NV)_n = 0,1$. Ce résultat est à rapprocher de la valeur $(NV)_{Ag} = 0,1$ obtenue par Deutscher et al. [14].

L'écart entre la courbe théorique et les points expérimentaux peut avoir au moins deux causes. La frontière entre les phases N et S n'est probablement pas définie à mieux qu'une ou deux distances interatomiques, néanmoins c'est une frontière propre sans la présence d'oxyde qui limiterait sérieusement l'application de la théorie de la limite de Cooper. Nous avons enfin négligé l'influence de l'Argent sur le spectre de phonons de l'Aluminium et considéré que l'effet principal était de nature électronique et dû à la proximité d'un métal normal et d'un métal supraconducteur.

Les mesures des propriétés supraconductrices du système Al-Ag et leur interprétation accrédite l'hypothèse de l'existence d'une lacune de miscibilité proposée

FIG. 9. — Variation expérimentale et théorique de T_c avec la concentration en Ag.

$$\Delta T_c = T_c (\text{alliage } \beta \neq 0) - T_c^0 (\text{alliage } \beta = 0).$$

par Gerold. Ce résultat montre aussi que la supraconductivité peut être utilisée comme moyen supplémentaire pour l'étude de certains systèmes métallurgiques.

Remerciements. — Nous tenons à remercier M. Bethoux et M. Wintenberger pour de nombreuses et utiles discussions ainsi que M. Geneste qui a réalisé les observations au microscope électronique. Ce travail a été réalisé avec l'aide de la D. G. R. S. T.

Bibliographie

- [1] WALKER (C. B.) and GUINIER (A.), *Acta Met.*, 1953, **1**, 568.
- NICHOLSON (R. B.) and KELLY (A.), *Precipitation hardening*, p. 255, Progress in material sciences 10. Edit. Chalmers.
- [2] NEMOZ (A.), SOLECKI (J. C.), FAURE (J. P.) et KEYSTON (J. R. G.), *Rev. Phys. Appl.*, 1969, **4**, 42.
- [3] SOLECKI (J. C.), Thèse 3^e cycle, nov. 1969.
- [4] BLANC (J.), GOODMAN (B. B.) and NEMOZ (A.), *Proceedings of the Xth international Conference on Low Temperature Physics, Moscow, 1966*.
BLANC (J.), GENESTE (J.) and NEMOZ (A.), *Proceedings of the Colloquium of Bakouriani, Georgia (U. S. S. R.)*, 1968.
- [5] COOPER (L.), *Phys. Rev. Letters*, 1961, **6**, 698.
- [6] DEUTSCHER (G.) and DE GENNES (P. G.), *Superconductivity*, Edited by R. D. Parks (Marcel Dekker, Inc. N. Y. 1969, Vol. 2, Chap. 17).
- [7] DE GENNES (P. G.), *Rev. Mod. Phys.*, 1964, **36**, 225.
- [8] BAUR (R.) and GEROLD (V.), *Acta Met.*, 1962, **10**, 637.
- [9] BONFIGLIOLI (A. T.) and GUINIER (A.), *Acta Met.*, 1966, **14**, 1213.
- [10] DE GENNES (P. G.), *Superconductivity of metals and alloys* (W. A. Benjamin, Inc. N. Y., 1966).
- [11] GOODMAN (B. B.), *I. B. M. Journal*, 1962, **6**, 63.
- [12] SAINT-JAMES (S.) and DE GENNES (P. G.), *Phys. Letters*, 1963, **7**, 306.
- [13] KITTEL (C.), *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, Inc. N. Y., 1966).
- [14] DEUTSCHER (G.), LINDENFELD (P.) and WOLF (S.), *Phys. Rev. Letters*, 1969, **23**, 1102.