

$\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}, \text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ 薄膜的非晶形成成份及 超导转变温度

蒙如玲 周 萍 赵忠贤 郭树权 李 林

(中国科学院物理研究所)

1983年12月15日收到

提 要

用直流吸气溅射法在液氮冷底板上分别制备了 $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ 的薄膜. 其形成非晶的成份分别为 $\text{Ge} > 22\text{at}\%$, $\text{Si} > 18\text{at}\%$. 超导转变临界温度 T_c 在非晶状态下随着 Ge, Si 的含量增加而下降(约6—3K). 非晶 $\text{Mo}_{7.7}\text{Ge}_{2.3}$ 膜的晶化温度为780℃, 而非晶 $\text{Mo}_{7.8}\text{Si}_{2.2}$ 膜的晶化温度为480℃.

近数十年来, 非晶超导材料引起了科学家们的极大兴趣^[1,2], 它们不仅有良好的机械性能及抗辐照性能, 而且有相当高的上临界场 H_{c2} . 与它们的晶态对应者是无可比拟的. 但它们有一个致命的弱点, 即由于缺乏钉扎中心而临界电流极低, 因而仅能作为一种值得探索研究的有潜在实用价值的超导材料.

Collver 和 Hammond^[3] 用低温淬火技术系统地研究了 4d 和 5d 过渡族金属的平均价电子数 (c/a) 和超导转变温度 T_c 的关系, 得到一曲线显示单一而宽的峰, 峰中指示钼非晶应有最高的 T_c (约 9 K), 因此人们研究钼基非晶合金较多^[4,5].

我们选择 Mo-Ge, Mo-Si 的非晶为研究对象主要有两个目的: (1) 用高 T_c 的非晶验证“合作钉扎”现象^[6]; (2) 研究其晶化过程与超导电性的关系. 本报告仅是研究工作的第一步, 寻找 Mo-Ge, Mo-Si 的非晶形成化学成份范围及相应的超导转变温度, 并比较这两种材料的性能, 选择性能较好的做上述研究工作.

Mo-Ge, Mo-Si 样品是用曾获得高 T_c Nb_3Ge 的直流吸气溅射装置制备的^[7,8], 它有局部真空度高以及纯化氩气的优点, 因而制备出的薄膜应该是杂质含量较少的. 为了得到不同成份的 $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ 膜, 我们采用纯度为 99.95% 的钼片和半导体纯的锗(硅)片拼成各种 $\phi 30\text{mm}$ 的复合靶, 溅射在用液氮冷却的 $2 \times 10\text{mm}$ 的白宝石基片上, 溅射条件仍采用低电压、高氩气压力. 溅射率约为 $30 \text{ \AA}/\text{min}$, 膜的厚度约为 $1 \mu\text{m}$, 但由于锗与硅是半导体, 在直流电压下溅射率极低, 因此富锗(硅)的一侧基片上沉积的膜较富钼侧薄得多, 这是我们制备锗(硅)成份不够宽的原因.

我们用电子探针测定膜的钼、锗(硅)的成份, 用 X 射线衍射和高分辨电子显微镜(Jeol 200cx) 鉴定其相结构. 样品的超导转变温度 T_c 是用标准的四引线电阻法测定的.

由表 1 可见, 当锗的含量大于 22at% 时形成非晶, 在锗的含量为 21—22at% 时为微晶与非晶的混合态. 用电子显微镜观察[见图版 I 的图 1], 它是属于 bcc 结构的亚稳中间

表1 Mo-Ge 膜成份与结构和超导转变温度 T_c 的关系

成份	Ge at%									
	29.53	28.60	26.02	24.15	22.18	21.75	21.28	20.23	19.78	19.35
$T_c(\text{K})$	3.76	3.86	4.15	4.83	5.14	5.15	5.27	5.32	5.38	5.41
$\Delta T_c(\text{K})$	0.70	0.71	0.77	0.98	0.89	0.73	0.61	0.52	0.51	0.54
结构	非	非	非	非	非	微晶+非晶	晶	晶	晶	晶

相, 晶粒大小为 $100-200 \text{ \AA}$, 并无其它相析出。而当锗含量少于 $21\text{at}\%$ 时, 基本形成晶态。

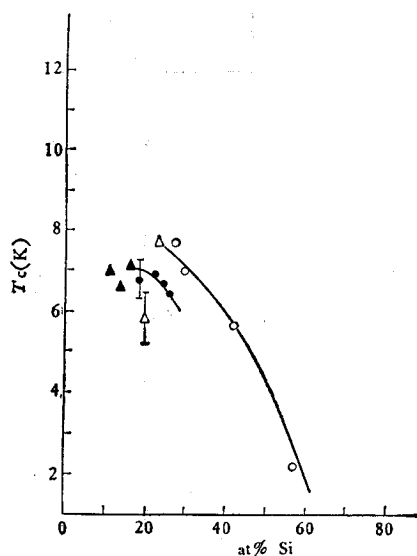
X 射线衍射分析结果表明; $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ 膜在硅的含量为 $18.6\text{at}\%$ 开始形成“非晶”(表 2)。硅含量在 $15.8\text{at}\%$ 时变为微晶与“非晶”的混合态, 硅降低到 $13.8\text{at}\%$ 后则为晶态。

表2 Mo-Si 膜成分与结构和超导转变温度 T_c 的关系

成份	Si at%							
	26.88	24.34	22.32	19.82	18.60	15.80	13.80	11.10
$T_c(\text{K})$	6.24	6.58	6.89	6.61	6.55	7.10	6.40	6.80
$\Delta T_c(\text{K})$	0.24	0.22	0.19	0.21	0.08	0.13	0.4	0.15
结构	非	非	非	非	非	微晶+非晶	晶	晶

实质上用电子显微镜观察, 上述硅含量的薄膜并没有获得真正的非晶而显示出明显的微晶组织, 只有在硅的含量增加到 $31\text{at}\%$ 时, 出现了完全的非晶态。Mo-Si 的晶态也是 bcc 结构, 但与 Mo-Ge 不同, 有明显的钼脱溶出来, 在图 2 (见图版 I) 中呈黑色块状。其选区电子衍射环的 d 间距完全是属于晶态钼。此外, Mo-Si 沉积膜有许多的龟裂, 尺度为 $300-500 \text{ \AA}$, 铃木等人^[9]发现他们沉积的厚 Mo-Si 膜 (约 0.5mm) 是垂直生长于基片上呈柱状组织, 表面的不平整度有 $2-3\mu\text{m}$ 也呈龟裂状态。他们是用扫描电镜观察的, 而我们是用高倍透射电镜观察的, 由此可知, 在薄的与厚的溅射 Mo-Si 膜中存在着粗大的及微细的裂纹, 这些裂纹显然影响了非晶态材料的机械性能, 而变得较脆。我们制备电镜样品时就发现很难获得完整的膜作电镜观察, 因而我们制备的 Mo-Si 电镜样品都有碳膜作衬底。Mo-Ge 膜则不然, 没有发现有龟裂现象, 它的机械性能显然较 Mo-Si 膜好。

在我们所做的锗(硅)成份范围内, Mo-Ge 膜的 T_c 要比 Mo-Si 膜低约 2K , 而 Mo-

图3 Mo-Si 合金成分、结构与超导转变温度 T_c 的关系

○, △ 为取自 Ikeda 的数据;
●, ▲ 为本工作实验数据

Ge 膜的 T_c 是随着锆的含量增加而降低, 但 Mo-Si 膜的 T_c 变化并不是随着硅含量的增加而降低, 只能说是在“非晶态”时是如此, 呈微晶时硅含量增加 T_c 反而提高, 其最高 T_c 为 7.1K. 为了便于比较, 我们将 T_c 与硅含量的变化关系和 Ikeda 等人^[10] 所做的结果画在一起(见图 3). 由此可见, 在非晶态范围内 T_c 是随着硅含量的增加而急剧下降, 但我们并没有发现在晶态 $\text{Mo}_{80}\text{Si}_{20}$ 及 $\text{Mo}_{75}\text{Si}_{25}$ 之间 T_c 突然降低的现象.

我们采用高温电阻法来测试 Mo-Ge, Mo-Si 薄膜的晶化温度 T_x , 这是一种对薄膜适宜而敏感的方法^[11], 选用了 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度, 绘出电阻随温度变化的曲线. 图 4 为 Mo-Ge 膜电阻与温度变化的曲线, 晶化温度 T_x 为 780°C , 续其后有电阻突然上升

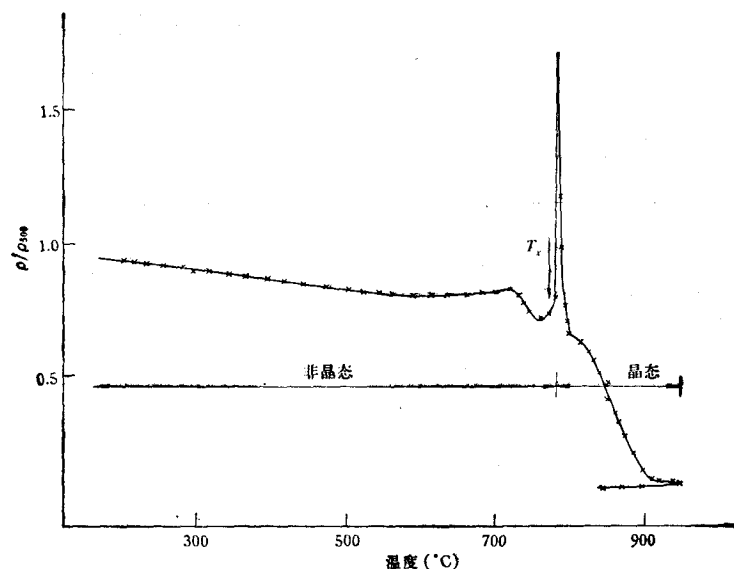


图 4 非晶态 $\text{Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ 薄膜电阻与温度的关系曲线

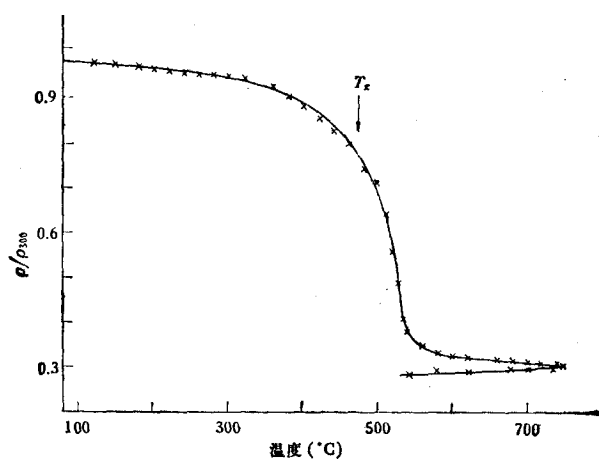


图 5 非晶态 $\text{Mo}_{78}\text{Si}_{22}$ 薄膜电阻与温度的关系曲线

的现象, 是否由于其它相变所引起, 待研究其晶化过程时再分析. 图 5 为 Mo-Si 膜的电阻与温度变化的曲线, 晶化温度 T_x 为 480°C , 较 Mo-Ge 膜的晶化温度低 300°C , 曲线平滑下降, 无突跳上升的现象.

从初步的实验结果可以判断 Mo-Ge 非晶膜较 Mo-Si 为好, 虽然它的 T_c 较低, 但是它具有非晶态的良好机械性能, 没有明显的钼析出, 更重要的是有较高的晶化温度, 它的非晶态稳定性应较 Mo-Si 膜好. 因而我们将选择 T_c 较高的 $\text{Mo}_x\text{-Ge}_{1-x}$ 作晶化过程与超导电性的研究.

参 考 文 献

- [1] W. L. Johnson, S. J. Poon, P. Duwez, *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 150.
- [2] W. L. Johnson, In *Rapidly Quenched Metals III*, Proc. 3rd. Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Vol. 2, British Metals Society, London, (1978), 1—16.
- [3] M. M. Collver, R. H. Hammond, *Phys. Rev. Lett.*, **30**(1973), 92.
- [4] W. L. Johnson, B. M. Clemens, Proc. 1979 Fall Meeting of TMS-AIME.
- [5] A. Inoue, Y. Takahashi, K. Aoki, S. Sakai, In Proc. 4th. Intern. Conf. on Rapidly quenched Metals, (Sendai, 1981), 1245.
- [6] P. H. Kes, C. C. Tsuei, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1930.
- [7] 蒙如玲、陈桂玉、赵伯儒、郭树权、李林、陈岚峰, *低温物理*, **2**(1980), 268.
- [8] 李林、赵伯儒、周萍、郭树权、赵有祥、陈岚峰, *科学通报*, **16**(1981), 975.
- [9] S. Ikeda, H. Fujimori, M. Ikebe, Y. Muto, K. Suzuki, In Proc. 4th. Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, (Sendai, 1981), 1253.
- [10] M. Kebe, Y. Muto, S. Ikeda, H. Fujimori, K. Suzuki, *Physica B+C*, Vol. **107**, B+C, No. 1—3, LT16 (1981), 387.
- [11] M. A. Marcus, *Acta Metall*, **27**(1979), 879.

THE SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE AND COMPOSITION RANG FOR THE FORMATION OF AN AMORPHOUS PHASE IN THE $\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ FILMS

MENG RU-LING ZHOU PING ZHAO ZHONG-XIAN GUO SHOU-QUAN LI LIN
(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

$\text{Mo}_x\text{Ge}_{1-x}$ and $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ films are prepared by d.c. getter sputtering method onto liquid nitrogen cooled substrate. The compositions forming the amorphous state are found to be $\text{Ge} > 22\text{at}\%$ and $\text{Si} > 18\text{at}\%$ respectively.

The superconducting transition temperature decrease with the increase of Ge, Si content from 6K to 3K in the amorphous state.

The crystallization temperature of $\text{a-Mo}_{77}\text{Ge}_{23}$ is 780°C and that of $\text{a-Mo}_{78}\text{Si}_{22}$ is 480°C .