

## 超高速淬火 Ag-Ge 合金的超导电性研究

赵忠贤 金铎 倪泳明 马明荣 车广灿

(中国科学院物理研究所)

周新铭

(冶金部昆明贵金属研究所)

1981年5月31日收到

有关 Ge 及 Ge 与其他金属界面的超导电性的起源是一个未被解决的问题。从七十年代初开始,一直吸引着很多学者的关注。在高压下(115kbar)晶态金刚石结构的 Ge 转变为金属相并显示了超导电性,超导转变温度  $T_c$  为 5.35K<sup>[1]</sup>。类点阵非晶态 Ge 仍保持半导体的属性,在相当于晶态 Ge 一半的压力下即可变成金属相并呈现超导电性。现在人们已认识到,在一定高压下能变成金属相的非金属一定能显示出超导电性。液态的非金属(如 Ge)也常显示出金属性,关键是如何在室温和低温下保持这种液态结构。西德科学家<sup>[2]</sup>在 4.2K 冷底板上共沉积 Ge 及贵金属(Cu, Ag, Au)膜,获得了类液态的非晶 Ge。他们认为,贵金属的存在阻止了 Ge-Ge 之间共价键的形成,从而稳定 Ge 的这种类液态的非晶结构,使之呈金属性。他们发现,当原子比近似为 1:1 时,  $T_c$  最高,这表明每个 Ge 原子几乎均被贵金属原子所包围。Ge-Cu, Ge-Au 的  $T_c$  相近,最高  $T_c$  约为 3.5K。而 Ge-Ag 的  $T_c$  相差较大,最高  $T_c$  仅为 1.2K。他们把这种超导电性归因于类液态非晶 Ge。为了证实这一点,他们又用氦轰击 Ge-Cu 薄膜,也得到了同样的超导转变温度。但是,重离子轰击造成的结果与冷底板沉积过程并不完全相同,而且 Ag-Ge 系统的  $T_c$  如此之低,使人们对于上述结论产生怀疑。为了研究 Ge 与其他金属界面的超导电性,有人选用超高速淬火。取 Al-Ge 的共晶成份进行液态超高速淬火,获得

了 Al-Ge 的交替式层鳞状结构<sup>[3]</sup>,从而造成了大量的 Al-Ge 界面,结果超导转变温度提高了,有两个小组将之归因于激子超导电性的存在增强了电子配对的相互作用。

总之,虽然对于 Ge 及其与金属界面的超导电性从不同的实验结果都引伸出了一些结论,但是除高压金属相超导之外,均不能完全令人信服。

最近,作者完全从另外一种角度来触及这一问题,即研究扩展固溶体的脱溶过程。在平衡相图中,Ge 与 Ag 形成简单的共晶,其共晶成份为 25.9at% Ge。Ge 在 Ag 中的平衡溶解度为 9.6at% (指共晶温度下的溶解度)。在这种成份下,每个原子平均价电子数为 1.29。按经验的固溶体理论,在特殊情况下(如超高速淬火或离子注入)固溶度极限应相应于每个原子平均价电子数为 1.40。作者之一及其合作者利用超高速淬火技术(淬火速度约为  $10^6$ K/秒)进行了扩展固溶度的研究,利用传统的判据得到 Ge 在 Ag 中的最大固溶度为 13.5at%, 其每个原子平均价电子数为 1.405(确定最大固溶度的传统判据是,随着 Ge 含量的增加,其点阵膨胀停止,并在 X 光衍射线中开始出现第二相的衍射线)。这一结论与从事扩展固溶体研究的其他作者的结果基本是一致的<sup>[4]</sup>。本文作者选取了两种成分的样品,即  $Ag_{88}Ge_{12}$  (处于扩展固溶态)和  $Ag_{86}Ge_{14}$  (Ge 含量稍大于最大固溶度)。用四引线法测量了电阻随温度变化的函数。从 20K 到

1.6K,其电阻随温度变化很小(约为1%),显示了典型的无序合金的电阻行为。利用稀释制冷机,又将测量范围从1.6K扩展到更低温度区,直到52mK。作者发现,  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  样品呈现了超导性,其超导起始转变温度为170mK(200mK电阻取为正常态电阻,取其电阻下降10%为起始转变温度),外推到零电阻的温度  $T_{c0}$  为75mK(四引线法测量电压,检测灵敏度为  $0.1\mu\text{V}$ )。同时发现,在170mK以下,其电阻  $R$  随温度  $T$  变化的规律满足于  $\log R \propto \log(T/T_{c0} - 1) + C$  的函数关系。其中  $C$  为常数,与正常态的电阻有关。电阻随温度变化的函数呈上述行为是渗透导电的典型行为<sup>[6]</sup>。而  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  的样品则直到52mK也没有显示出任何超导转变的迹象。

对于上述结果我们分析如下:在此之前,有人<sup>[7]</sup>在研究平衡相固溶体中发现,  $\text{Ag}_{92}\text{Ge}_8$  是超导的,其超导转变温度为24.8mK。我们所发现的超导性不能归因于此,因为在  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  中并没有发现超导性,  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  与  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  的绝大部分都是扩展固溶体,且两者的晶格常数也相同,如果扩展固溶相超导,两者均应超导。此外,我们注意到,在  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  中,其超导转变过程所显示的电阻随温度变化函数是渗透导电行为,这表明其超导电性来源于弥散分布在固溶体母体中的某种颗粒或细丝。

上述两种样品的X射线衍射分析结果给出了启发。最初X射线衍射分析是在六个月以前进行的,当时在  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  中并未发现明显的第二相衍射线,而在  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  中有明显的第二相衍射线(亚稳中间相)。在低温测试之后立即进行X射线衍射分析,发现在  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  中也出现了第二相衍射线,并与  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  的衍射线位置基本相似,而在  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  中还出现了第三相,即Ge的特征线。早期<sup>[9]</sup>有人发现,在Ge含量为22—23at%时,利用超高速淬火可以得到亚稳的六角结构相。而这种六角结构总是与富Ge的存在有关。有人认为这种六角结构的  $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{20}$  是超导的,其超导转变温度为850mK<sup>[4]</sup>。文献[4]作者对比了六角结构的Au-Ge合金,发现在320mK以上均不超导,而Au-Ge合金系统

所显示出的超导性则来源于一个未知相,即凡有此未知相的Au-Ge合金都显示超导性或迹象;凡是没有此未知相而有六角相者均在320mK以上不超导。对于这样一个早期结果,我们可以看出,第一,对有六角结构的  $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{20}$  合金的超导性来源,提出了问题;第二,提供了一个可以探索与研究的未知相。

从我们的结果看,超导性,至少在我们的样品中,不是来源于六角相,因为  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  的六角相线比  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  更为确定,而  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  在52mK以上仍不超导。对于  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  样品,X光分析结果没有给出有金刚石结构Ge出现的证据,因此还不能简单地用类似于Al-Ge界面可能存在激子超导性来解释。本样品的制备工艺过程与时效处理,也不能给出类液态非晶态Ge存在的条件,因此也不能用类液态非晶态Ge的超导性来解释。同时,从X射线衍射线上也未发现Au-Ge系统中存在的那种未知相衍射线。我们注意到,六个多月的室温时效处理在两个样品中已看出了脱溶效果。  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  最初没有明显的第二相衍射线,六个月后变得明显,并且是六角结构相线,而  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  除六角相线明确之外,还出现了Ge的特征线。根据固溶体的脱溶过程,第II G. P. 区虽然在本实验中的X光分析中还看不到,但完全可能在  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  中存在,这种共格结构可以在固溶体的fcc的(111)面上( $d_{(111)} = 2.3613 \text{ \AA}$ )与hcp的(002)面上( $d_{(002)} = 2.3615 \text{ \AA}$ )存在。这种残留的第II G. P. 区,可能是  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  的超导性来源。而在  $\text{Ag}_{86}\text{Ge}_{14}$  中,则因为初始样品中有第二相线而不易出现共格脱溶过程。此外,我们仔细地比较两个样品的衍射线的位置与强度,其六角结构虽然相似,但是可能其层错结构是不同的。因此作为第二个假设,其超导性也可能来源于特定的层错结构,这都需要进一步的实验分析与证明。

总之,我们的初步结论是:(1)在  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  扩展固溶体中出现的超导性来源于弥散地分布在固溶体中的某种颗粒或细丝。(2)到目前为止,所见到的其他作者的结论都还不能对  $\text{Ag}_{88}\text{Ge}_{12}$  中的超导性作出满意的解释。

作者感谢李林、洪朝生、梁敬魁、管惟炎诸教授对此工作的兴趣、支持与有益的讨论。

### 参 考 文 献

[1] W. Buckel et al., *Phys. Lett.*, 17(1965), 187.  
 [2] B. Strizker et al., *Z. Physik B*, 24(1976), 367.  
 [3] C. C. Tsuei et al., *Phys. Rev B*, 9(1974), 4742.

[4] H. L. Luo, *Science*, 145(1964), 581.  
 [5] W. Klement, *J. Inst. of Metals*, 90(1961—1962), 27.  
 [6] C. J. Lobb, Technical Report, No. 16, (1980), Division of Applied Sciences, Harvard University, U.S.A.  
 [7] A. C. Mota et al., *Solid State Commun.*, 20(1976), 1025.

## 区熔<sup>1)</sup>[115]硅单晶的外形特征

徐文耀 (天津 1446 研究所)

1980 年 5 月 8 日收到

在半导体硅材料的研究和应用中,广泛地使用沿[111]和[100]晶向生长的硅单晶,而对其他晶向生长的硅单晶,则研究和应用较少.对沿[115]生长的硅单晶国外虽有报道<sup>[1,2]</sup>,但应用还不普遍,国内还未研究报告.本文总结了我们对区熔[115]硅单晶的研究工作.在文献[1]中仅就[115]硅单晶的生长机理同[111]硅单晶进行了比较,同时研究了固-液界面的不同特点,指出[115]硅单晶生长无(111)小平面(facet)效应,因此均匀性较好.我们着重研究了有位错和无位错[115]硅单晶的外形特征,沿[115]生长单晶时对漩涡(swirl)缺陷的抑制作用以及P型高阻硅电阻率( $>1000\Omega \cdot \text{cm}$ )在断面的不均匀性等问题.

### 一、[115]硅单晶的外形特征

#### 1. 沿正[115]晶向生长的硅单晶

经X光定向的[115]籽晶被装在校正的籽晶夹里,我们用通常的区熔工艺生长了有位错和无位错[115]硅单晶,并观察到有位错的[115]硅单晶,该单晶的外形特征类似于[001]硅单晶,例如平行于生长轴也出现四条生长稜线(growth line),不过这些生长线的位置不同于[001]的硅单晶,如图1和图2所示.在图1中A, B, C, D 四点为[001]单晶四条生长稜线同(001)的交点,其连线互相垂直,且分别沿

[110]及 $[\bar{1}10]$ 方向.图2中A, B', C, D' 四点是[115]单晶四条生长稜线同(115)的交点,其中A, C 两点连线通过轴心,其方向为 $[\bar{5}52]$ . B', D' 两点则移近A点,其连线不通过轴心,而

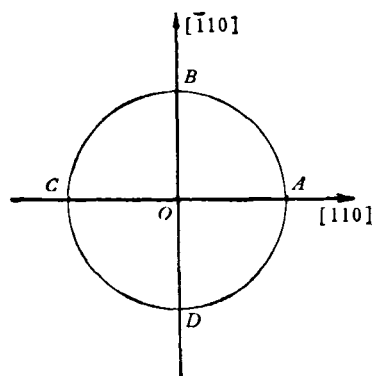


图1 [001]生长的硅单晶横截面上生长稜线分布示意图

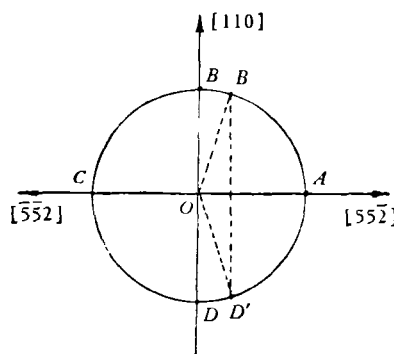


图2 [115]生长的硅单晶横截面上生长稜线分布示意图

1) 区熔即 Floating-zone.