

溅射 Nb-Ge 膜的研究

李 林 赵柏儒 周 萍 郭树权 赵有祥

(中国科学院物理研究所)

陈 岚 峰

(冶金部有色金属研究总院)

A15 Nb₃Ge 化合物, 仍是目前已发现的超导转变温度最高的超导体, 但其 T_c 的高低与制备方法密切相关; 用电弧熔炼的大块材料, T_c 在 6K 附近, 但 Matthias 等使用快速淬火的办法, 可制备 $T_c \sim 17K$ 的样品^[1], 用薄膜淀积技术, 可成功的制备高 T_c 的 A15 Nb₃Ge 样品。

1973 年, Gavalier 首先用高 Ar 气压力下直流溅射技术, 获得高 T_c Nb₃Ge^[2]。之后, 许多科学工作者对此化合物作了大量的研究^[3-5]。到现在为止, Paidassie 等报道的 23.6K (用 CVD 法制备的 A15 Nb₃Ge) 仍是最高的转变温度^[6]。一般薄膜淀积法, 被认为是一种非常快速的气相淬火方法, 用这种方法可以保持在高温时形成的相, 这就表明在 $< 1,000^\circ C$ 下形成的高 T_c -A15 Nb₃Ge 相是一种亚稳相; 事实上, 在 Nb-Ge 平衡相图中, 没有化学配比的 A15 Nb₃Ge 相存在^[7]。近年来, 不同实验室的研究工作者们提出一种设想, 就是这种高 T_c 相是由于外延生长形成的^[8-10] 而 O 对 A15 Nb₃Ge 起着稳定作用^[11]。

虽然如此, 对于高 T_c A15 Nb₃Ge 的成相规律还是说法不一, 我们的研究目的是探索吸气溅射获得的高 T_c ($> 21K$) Nb-Ge 膜的淀积参数与高 T_c A15 相 Nb₃Ge 形成的关系。

一、实 验

我们用一台自制的直流吸气溅射设备制备样品, 对此设备的详细介绍已刊在文献[12]。系

表 1 Nb-Ge 膜的溅射条件及其超导转变温度

实验次数	靶成份	溅 射		T_b ($^\circ C$)	淀积时间 (hr)	膜 厚 ($\text{\AA}$)	相结构及 A15 点阵常数	T_c	
		电 压	电流密度					起 始 (K)	宽 度 (K)
1	Nb ₃ Ge	750	4.3	1000	4	5000	A15 $5.15 \pm 0.002 \text{\AA}$	19.9	0.9
2	Nb ₃ Ge	300	4.6	850**	5	5500	A15 + Nb ₃ Ge, $5.146 \pm 0.002 \text{\AA}$	21.2	1.8
3	Nb ₃ Ge	600	5.7	850	4.5	6000	A15 $5.165 \pm 0.002 \text{\AA}$	16.1	2.0
4	Nb ₃ Ge	600	4.3	850	4.5	6000	A15 $5.156 \pm 0.002 \text{\AA}$	18.8	2.0
5	Nb ₃ Ge	400	4.6	850	4.5	5000	A15 $5.21 \pm 0.002 \text{\AA}$	18.0	2.0
6	Nb _{2.8} Ge _{1.2}	600	4.3	800	4.0	5500	Nb ₃ Ge ₃ + W. A15	17.0	3.0
7	Nb _{2.8} Ge _{1.2}	400	3.9	750	5.0	5000	Nb ₃ Ge ₃ + W. A15	16.5	3.0
8	Nb _{2.8} Ge _{1.2}	600	5.0	900	5.0	6000	A15 $5.158 \pm 0.002 \text{\AA}$	20.0	1.9
9	Nb _{2.8} Ge _{1.2}	600	4.7	950	3.5	4500	A15 $5.146 \pm 0.002 \text{\AA}$	20.3	1.0
10	Nb _{2.8} Ge _{1.2}	600	4.0	980	4.5	6000	A15 + Nb ₃ Ge, $5.14 \pm 0.002 \text{\AA}$	23.0	1.4

*: 点焊在 Ta 片加热器底面的热电偶指示温度,

** : 从通过 Ta 片加热器的电流估计的温度。

本文 1981 年 1 月 24 日收到。

统中的真空度高于 5×10^{-7} 托, 溅射是用 Zr-Al 合金净化的 Ar 气进行的。在准备溅射实验时, 我们总是将整个真空系统连续地抽气及烘烤数天, 然后用净化的 Ar 清洗系统三次, 再抽到原来的真空度, 最后将 Ar 充入真空室到需要的压力。每次溅射实验需要一周时间。

用 $2.5 \times 10 \times 0.5\text{mm}$ 的白宝石作基片, 基片在放入溅射室前, 必需彻底的清洗乾净, 基片表面不能有粉尘及油迹。基片是用 Ta 片通过电流加热的, 每次可放 5 片。测温是用 Pt-PtRh 热电偶点焊在 Ta 片底部进行的, 但是淀积膜的实际温度要比热电偶测出的温度低得多, 准确的测温技术尚未解决。溅射使用直径为 3cm 的圆形复合靶。在 3cm 直径的 Nb 片平面上刻 8—9 条 1mm 深的槽, 将磨光为 1mm 正方的 Ge 条, 塞进槽中与 Nb 紧密配合。Ge 条的根数是根据计算, 使靶面的 Nb/Ge 接近三。

从文献[13], 得知获得高 T_c 起始温度的溅射条件是: 直流低电压, 高 Ar 压力, 低淀积速率及淀积温度 T_D 在 750—1,000℃ 范围。在我们的溅射实验中基本用了一种 Ar 压力 $\sim 500 \mu\text{m}$,

表 2 Nb-Ge 膜中的 Nb 和 Ge 的成份

	化 学 分 析 (at. %)		电子探针分析 (at. %)	
	Nb	Ge	Nb	Ge
1	74.35	25.65		
2	67.50	32.50	65.55	34.45
3	80.00	20.00	80.50	19.50
4			88.37	11.64
5			76.20	23.80
8			80.15	19.85
9			81.45	18.55
10			68.40	31.60

其它溅射条件列入表 1。预溅射一小时, 正式溅射时间根据厚度的要求一般在 4—5 小时。膜的厚度是用基片增重法测定, 减重法校正, 膜的密度 $\sim 8.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。从膜的厚度及相应的淀积时间, 得到淀积速率为 $10\text{--}20 \text{ \AA}/\text{m}$ 。淀积膜的 Nb-Ge 成份用电子探针测定, 用化学分析 (分光光度法) 校正, 分析结果列入表 2。用 X-光衍射法鉴定 Nb-Ge 膜中的相结构以及测定 A15 相的点阵常数。超导转变温度曲线是用四引线电阻法, 用标订过的碳电阻及锗电阻测量。

二、实验结果

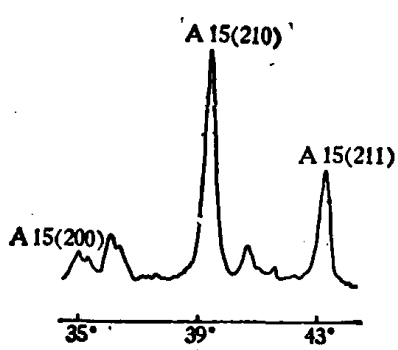


图 1 最佳样品的 x-光衍射分析图(实验 10)

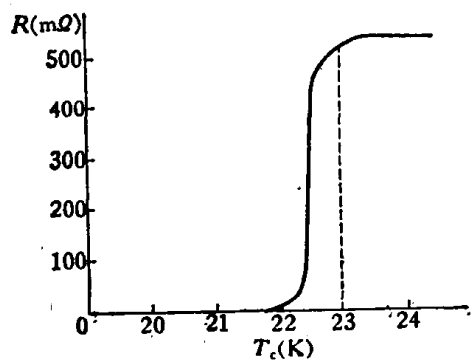


图 2 最佳样品的超导转变曲线
 T_c 起始温度取在 $0.98R_N$ (R_N = 正常态电阻)

三、讨 论

从实验结果可见,在淀积温度 T_D 为 750—1000℃ 范围时, T_c 随着沉积温度的增加而增加(图 3).从X-光衍射分析的结果,当 T_D 增加时 A15 相增多而 Nb_5Ge_3 相减少,反之亦然(图 4).

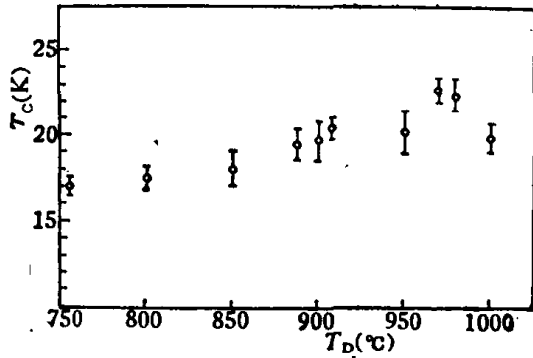


图 3 淀积温度 T_D 与样品 T_c 的关系

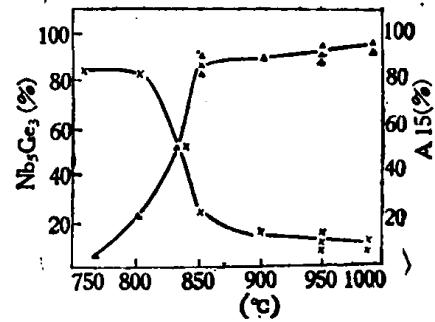


图 4 T_D 与 A15 相及 Nb_5Ge_3 相的百分比增减的关系

Δ A15; $\times$ Nb_5Ge_3

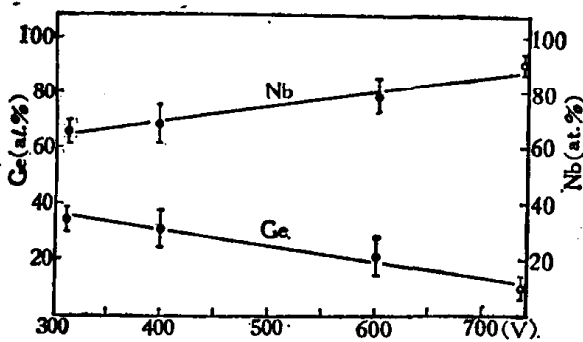


图 5 在 Nb-Ge 膜中溅射电压与 Nb、Ge 原子百分比的关系

在溅射电压 300—750V 范围内,低电压得到较多的 Ge 原子,而增高电压, Nb 的原子增多,图 5. 这种现象可能是由于复合靶中 Ge 较 Nb 容易被溅射所致.

从表 1、2 可见,制备单相的 A15 结构并不困难,但大部分是非化学配比的,并且富 Nb. 在第 5 次实验中,得到近化学配比的单相 A15 结构,但是 T_c 并不高 $\sim 18K$, 并且点阵常数甚至大到 $5.21 \text{ \AA}$. 从这个样品的 X- 光衍射分析,

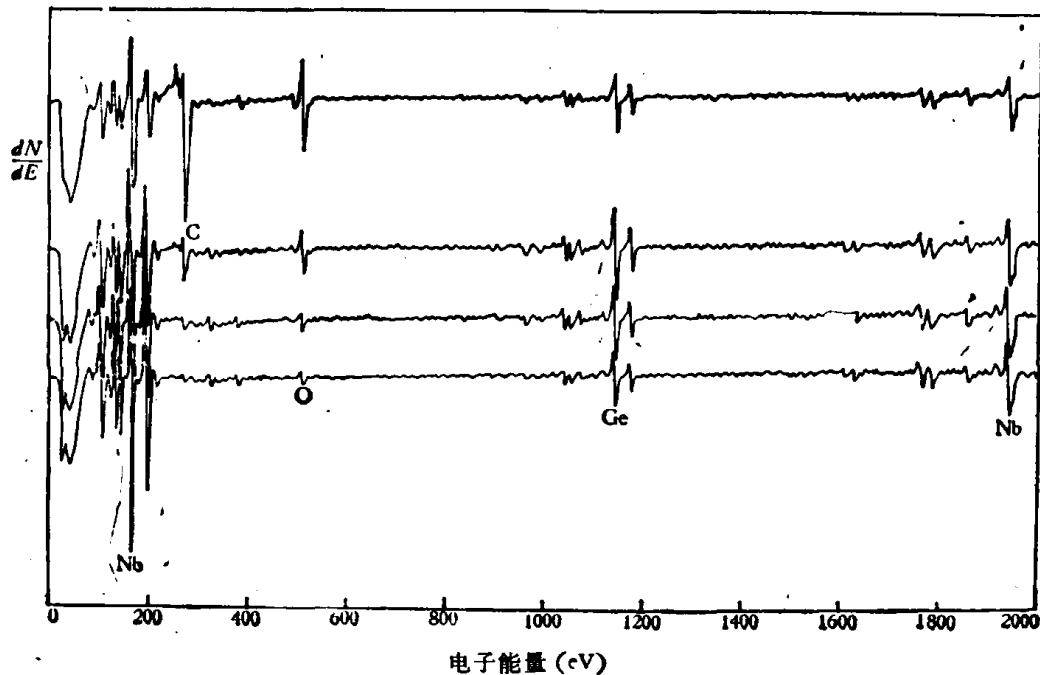


图 6

A15 的最强峰 (210), 从 39° 移到 38.8° 。为了消除这种现象, 我们换了一个靶子 ($\text{Nb}_{2.8}\text{Ge}_{1.2}$), 但是实验结果仍然相同 (见表 1 中实验次数 8、9)。我们考虑很可能在 Ar 气中含有较多的 O, N 以及其它气体杂质造成的后果。在后来的实验中, 我们采取边净化 Ar 气边通入真空室的措施; 即将 Ar 气徐徐通过加热的 Zr-Al 合金, 并将通入真空室的进 Ar 管子浸入液 N 中。经过这样处理, 实验 10 获得的薄膜样品有最高的 T_c 起始温度, 实验 10 的 5 片样品 T_c 起始温度及转变宽度分别为 23K ΔT 1.4K, 22.3K ΔT 0.9K, 22.3K ΔT 0.9K, 22K ΔT 1K, 22K ΔT 1K 但从 X-光衍射分析可见, 最佳样品中有第二相 Nb_5Ge_3 出现 (图 1)。俄歇分析表明样品中含 O 量极低, 没有发现 N_2 , 但是表面的 C 含量较高 (图 6)。虽然如此, 第二相 Nb_5Ge_3 及表面 C 的污染, 并没有损坏样品的 T_c 。

四、结 语

从我们进行的一系列溅射实验的结果, 最佳的样品 T_c 起始温度为 23K, 转变宽度为 1.4K, A15 的点阵常数为 $5.14 \text{ \AA}$ 。改变淀积温度 T_D , A15 相的含量及 T_c 的高低也相应的变化。我们的实验中最优的溅射条件是: $T_D \simeq 980^\circ\text{C}$, $V = 600$, Ar 压力 $= 500 \mu\text{m}$ 。 ($T_D = 970^\circ\text{C}$, 其他条件基本不变, 也获得了起始转变温度 $= 23\text{K}$ 的结果。) Nb-Ge 膜中, 含一定量的 O 或富 Nb, 都可以稳定 A15 相, 但是这种结构点阵常数大, 而是无序的, 自然 T_c 也不高。我们推测得到高 T_c -A15 Nb_3Ge 的最佳条件, 应有一临界的气体杂质含量, 而且偏于富 Ge。为了论证这种推测是否正确, 正在进行高 T_c ($> 21\text{K}$) Nb-Ge 膜的分析研究工作。

致谢: 张殿林、林淑媛同志对 T_c 的测试给予大力协助, 谢侃同志承担了俄歇分析, 郭照斌同志作了化学分析, 孙桐贤同志提供了基片, 赵忠贤同志给予本工作大力支持, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Matthias, B. T., Geballe, T. H., Willens, R. H., Corenzwit, E. & Hull, Jr. G. W., *Phys. Rev.*, **139** (1965), A1501.
- [2] Gavalier, J. R., *Appl. Phys. Lett.*, **23**(1973), 480.
- [3] Testardi, L. R., Wernick, J. H. & Royer, W. A., *Solid State Commun.*, **15**(1974), 1.
- [4] Hammond, R. H., Geballe, A. B. & Zubeck, T., *IEEE Trans. Magn. Mag.*, **13**(1977), 311.
- [5] Somekh, R. E. & Evetts, J. E., *IEEE Trans. Magn. Mag.*, **15**(1979), 1.
- [6] Paidassi, S., Spitz, J. & Besson, J., *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 105.
- [7] Jorda, J. L., Flükiger, R. & Müller, J., *J. Less-Common Metals*, **62**(1978), 25.
- [8] Gavalier, J. R., 将在 *J. Vac. Science and Tech.* 发表.
- [9] Krevet, B., Schauer, W. & Wüchner, F., *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 704.
- [10] Dayem, A. H., Geballe, T. H., Zubeck, R. B., Hallak, A. B. & Hull, Jr. G. W., *Appl. Phys. Lett.*, **30** (1977), 541.
- [11] Gavalier, J. R., Ashkin, M., Braginski, A. I. & Santhanam, A. T., *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 395.
- [12] 蒙如玲、陈桂玉、赵柏儒、郭树权、李林、陈岚峰, 低温物理, **2**(1980), 4:268.
- [13] Somekh, R. E., *Phil. Mag.*, **B37**(1978), 6.