

РОЛЬ КИСЛОРОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК Nb_3Ge С ВЫСОКИМИ КРИТИЧЕСКИМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ

А.И. Головашкин, Е.В. Печень

Показано, что для формирования сверхпроводящих пленок Nb_3Ge с рекордно высокими T_c необходимо присутствие кислорода, который стабилизирует решетку А-15 на границах пленки и облегчает появление зародышей высокотемпературной фазы. Достигнутая полная сверхпроводимость при 22,2К, $T_c = 22,5К$ и начало сверхпроводящего перехода 23,2К.

Многие факты указывают на нестабильность, присущую высокотемпературным сверхпроводникам [1 – 4]. Для превышения существующих рекордных значений критических температур T_c важно исследовать механизмы стабилизации их высокотемпературных фаз. Наиболее интересно с этой точки зрения соединение Nb_3Ge , единственный в настоящее время материал, полностью сверхпроводящий при температуре кипения водорода. В последнее время появился ряд работ, отмечавших положительную роль кислорода при формировании Nb_3Ge с высокой T_c [5, 6]. Настоящая работа посвящена изучению стабилизирующей роли кислорода в процессе образования пленок Nb_3Ge с высокими, в том числе рекордными T_c .

Эксперимент. Пленки Nb_3Ge изготавливались методом катодного распыления на постоянном токе с составной мишенью [7]. Распыление проводилось в аргоне с различным содержанием кислорода (и азота). Одновременно изготавливалось 10 – 13 образцов различного состава.

Условия распыления изменялись в пределах: напряжение $V = 480 – 2300$ В, давление аргона $P = 0,2 – 1$ тор. Кривые перехода пленок в сверхпроводящее состояние измерялись четырехконтактным методом. Температура определялась с точностью лучше 0,1К. Контроль проводился с использованием жидкого водорода. Для ряда пленок выполнены рентгено-структурные измерения, рентгеновский микроанализ состава и примесей. Методом оже-спектроскопии изучалось распределение компонент и примесей по толщине и по поверхности пленок.

Результаты. Влияние кислорода на T_c пленок Nb_3Ge исследовалось во всем использованном интервале P и V (при мощности $\lesssim 3$ Вт/см², ограниченной плавлением Ge). Пленки с высокими T_c были получены в "жестких" ($P = 0,2 – 0,4$ тор, $V \gtrsim 1700$ В) и "мягких" ($P = 0,5 – 1$ тор, $V \lesssim 1700$ В) режимах распыления (расстояние мишень-подложка – 2 см). Несмотря на некоторую условность, такое разграничение связано с существенным различием в свойствах образцов.

В "жестких" режимах образцы с $T_c \sim 20К$ получались лишь в аргоне с содержанием кислорода $\gtrsim 5 \cdot 10^{-4}\%$, например, в аргоне спектральной чистоты (99,995%, азота $2 \cdot 10^{-3}\%$). В аргоне чистоты 99,999% (основная

примесь — азот) или спектрально-чистом, но очищенном по кислороду до $2 \cdot 10^{-5}\%$ T_c падали до 10 — 15К. При повышении парциального давления кислорода в установке до $(0,4 - 3) \cdot 10^{-5}$ тор формировались высокотемпературные пленки с высокой воспроизводимостью. Эксперименты с различным содержанием O_2 в аргоне однозначно доказали стабилизирующую роль кислорода при образовании пленок Nb_3Ge в условиях действия различных разрушающих факторов: облучения энергичными частицами ("жесткости режима), примеси азота, отклонения температуры подложки T_D от оптимальной и т. д.

Пленки с высокими T_c , полученные в "жестких" режимах, характеризуются отношением сопротивлений при 300 и 25К $R_{300}/R_{25} \approx 1,2 - 1,6$, наличием "хвостов" на кривых перехода, увеличением размера зерна с ростом содержания O_2 в аргоне. Наблюдалось два максимума на зависимости T_c от состава (рис. 1) при распылении в аргоне с некоторым дефицитом кислорода $(1 - 2) \cdot 10^{-6}$ тор). При этом стехиометрическому составу соответствовал локальный минимум T_c и аномально высокое отношение R_{300}/R_{25} , доходившее до 4,6.

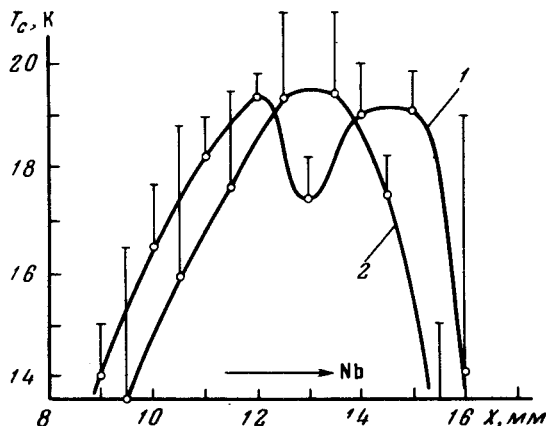


Рис. 1. Зависимость T_c пленок Nb_3Ge от положения на подложке, характеризующего состав образца ($V = 2000$ В, $P = 0,3$ тор). Кривая 1 — для давления кислорода $2 \cdot 10^{-6}$ тор, кривая 2 — 10^{-5} тор. Для каждой точки отмечены также начало перехода в сверхпроводящее состояние

Пленки полученные в "мягких" режимах, имели $R_{300}/R_{25} = 1,6 - 3,0$, резкие кривые перехода, один максимум в зависимости T_c от состава. Критическая толщина была в три — четыре раза меньше и тем меньше, чем "мягче" режим (даже при толщине 800 \AA $T_c^{(H)} = 19$ К). Для формирования пленок с высокими T_c было достаточно $2 \cdot 10^{-5}\%$ O_2 в аргоне во всем широком диапазоне P и V . С улучшением чистоты условий и смягчением режимов T_c возрастала. Максимальная чистота достигалась при $V = 550 - 700$ В, $P = 0,65 - 0,8$ тор. При давлении кислорода в установке $(0,2 - 1) \cdot 10^{-6}$ тор в районе наивысшей чистоты ($V/P \sim 1$ кВ/тор) обнаружена область режимов, где формировались образцы, аналогичные полученным в "жестких" режимах с дефицитом кислорода (рис. 2). В этой области добавление кислорода повышало T_c образцов. Пленки с максимальными T_c были получены на границе области максимальной чистоты с более "мягкими" режимами. Достигнута полная сверхпроводимость при 22,2К с $T_c = 22,5$ К и $T_c^{(H)} = 23,2$ К. Существенной зависимости T_c от скорости осаждения пленки не обнаружено. Образцы с $T_c >$

$> 21\text{K}$ получались в интервале скоростей $0,5 - 6 \text{ \AA}/\text{сек}$. Оптимальная $T_{\text{д}} = 825 \pm 20^\circ\text{C}$. Содержание кислорода в пленках $\lesssim 2\%$ (в "мягких" режимах меньше), азота и других примесей $< 1\%$ (даже при $2 \cdot 10^{-3}\%$ азота в аргоне). Содержание кислорода на поверхности ~ 1 атом на ячейку, толщина богатого кислородом слоя растет с увеличением "жесткости" режима и толщины пленки.

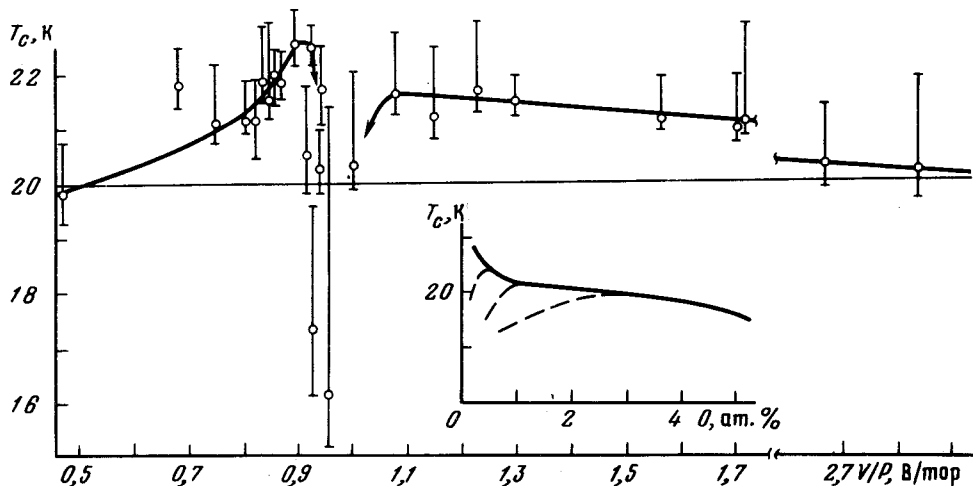


Рис. 2. Зависимость T_c от V/P для "мягких" режимов. Парциальное давление кислорода вне камеры — $(0,2 - 1) \cdot 10^{-6}$ тор. Отрезками указаны начало и конец переходов. На вставке качественно показана зависимость T_c от содержания кислорода в пленках. Пунктирные линии показывают действие разрушающих факторов

Обсуждение. Более стабильная σ -фаза мешает формированию фазы А-15 в пленках Nb_3Ge вблизи стехиометрии [8]. Внедряясь в решетку, кислород увеличивает ее постоянную, снимает тетрагональные напряжения, стабилизирует ее, хотя и снижает T_c . Важно стабилизировать как зародыши фазы А-15 в первых слоях осаждаемой пленки [9], так и ее поверхность (одновременно защищая от энергичных частиц).

В глубине пленки с решеткой А-15 присутствие кислорода энергетически не выгодно, он вытесняется на границы зерен и поверхность (напоминает зонную очистку), т. е. здесь кислород играет в основном каталитическую роль. В процессе роста пленки атомы Nb и Ge "растворяются": в богатом кислородом поверхностном слое и формирование решетки происходит в нижней части этого слоя. Как недостаток кислорода (отсутствие стабилизации), так и его избыток (частичная задержка внутри пленки) снижают T_c (вставка к рис. 2).

Температура подложки должна обеспечить разумную скорость диффузии атомов, но препятствовать интенсивному росту σ -фазы (эксперимент дает $650^\circ\text{C} \lesssim T_{\text{д}} \lesssim 900^\circ\text{C}$). Модель объясняет и другие результаты. Дестабилизирующие факторы требуют повышенного количества кислорода для получения высоких T_c , что приводит к растянутым переходам, когда толщина "окисного" слоя на зернах превышает длину когерентности. Было замечено повышение содержания кислорода в пленках при значительном недостатке O_2 в аргоне. Снижение коэффициен-

та прилипания кислорода к пленке, растущей в оптимальных условиях, связано с наличием тонкого поверхностного слоя, сильно обогащенного кислородом. При недостатке кислорода сорбирование его увеличивается из-за несовершенной структуры пленок.

Стабилизирующую роль играет также некоторое отклонение состава от стехиометрического (рис. 1). При точной стехиометрии и недостатке кислорода резкий рост числа антиструктурных дефектов, нарушая целостность цепочек, понижает T_c . Усредненные геллеровские радиусы элементов, находящихся в неэквивалентных узлах решетки А-15, несколько сближаются, достигается устойчивость с сохранением типа решетки и резко увеличивается R_{300}/R_{25} .

Заключение. Кислород, по-видимому, не единственная примесь, способная стабилизировать решетку А-15 [6, 10]. Эффективность кислорода в повышении T_c связана с его вытеснением на поверхность пленки. Стабилизирующее действие примесей можно использовать для создания новых сверхпроводящих соединений. Повысить T_c можно и в Nb_3Ge , если улучшить чистоту по кислороду при одновременном уменьшении дестабилизирующих воздействий.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 февраля 1979 г.

Литература

- [1] В.Т.Маттиас. *Physica*, **69**, 54, 1973.
- [2] L.R.Testardi. *Phys. Rev.*, **B5**, 4342, 1972.
- [3] Ю.А.Изюмов, Э.З.Курмаев. *УФН*, **113**, 193, 1974.
- [4] А.И.Головашкин, Т.И.Кузнецова. Препринт ФИАН, №29, №156, 1978.
- [5] J.R.Gavaler, J.W.Miller, B.R.Appleton. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 237, 1976; R.A.Sigsbee. *IEEE Trans. on Magn.*, **V.Mag. 13**, 307, 1977; R.E.Somekh. *Proc. LT-15*, **1**, 398, 1978.
- [6] A.V.Hullak, R.H.Hammond, T.H.Geballe, R.V.Zubeck. *IEEE Trans. on Magn.*, **v. Mag., 13**, 311, 1977.
- [7] А.И.Головашкин, Е.В.Печень. *ФТТ*, **21**, вып. 4, 1979; Материалы НТ-20, ч. 3, 181, 1978.
- [8] D.Dew-Hughes. Preprint Brookhaven Lab. USA, 1975.
- [9] J.R.Gavaler, M.Ashkin, A.I.Braginsky, A.I.Santhanam. *Proc. LT-15*, **1**, 400, 1978.
- [10] R.E.Enstrom, J.J.Hanak, J.R.Appert, K.Strater. *J. Electrochem. Soc.* **119**, 743, 1972.