

用As离子注入法生成Nb(As) 超导膜实验研究

王大椿 孟宪仁 吴瑜光

(北京师范大学)

用 150 keV 的 As 离子大剂量注入到铌膜上, 在一定条件下制备了超导膜。其超导转变温度为 6.6 K。注入层的厚度约 67 nm, 用迭代扣谱法求得了此层中的砷浓度分布, 得到了 Nb 与 As 原子浓度的比值为 2.2。此样品是富铌的 Nb(As) 超导膜, 其超导转变温度比理想的 Ti_3P 结构的 Nb_3As ($T_c=0.3$ K) 高 6.3 K。

关键词 转变温度 T_c , 迭加扣谱法。

一、引言

Nb_3Ge 超导膜的转变温度 T_c 在 1974 年就达到了 23.2 K^[1]。从此人们就从理论上和经验上都预言^[2-4]: 周期表中与 Ge 在同一周期又相毗邻的 As 和 Si, 如果能形成理想配比的 A_{15} 结构的 Nb_3As 和 Nb_3Si , 那么, 它们的 T_c 值将在 25 K 以上。然而, 十多年来这些预言始终未被实验所证实, 1976 年, Gusber 等人^[5]用常规的高频冶炼法得到主要成份为 Ti_3P 结构的 Nb_3As 化合物, 其 T_c 为 0.3 K, 尽管 Nb-As 组分得到了理想的配比, 但没有呈现出亚稳的 A_{15} 结构。我们用 150 keV 的 As 离子大剂量注入到 Nb 膜产生了比 Ti_3P 结构的 Nb_3As 具有更高 T_c 值的 Nb(As) 超导膜。

二、样品制备、晶格结构分析及 T_c 的测定

铌膜是中国科学院物理所提供的。底衬为微晶玻璃, Nb 层厚度约 260 nm, 其 $T_c=7.9$ K。注入前对 Nb 膜作的 X 射线衍射分析表明, 主要出现的是 bcc 结构的(110)峰。

As 离子的注入能量为 150 keV, 剂量 $\sim 1.7 \times 10^{17} As^+/cm^2$, 束流密度 $\sim 20 \mu A/cm^2$ 。注入后 Nb 膜晶格受到损伤。再用 X 射线衍射分析, bcc 结构的(110)峰大大减弱; 金相检验表明样品出现了不少蚯蚓状缺陷。测试 T_c 一直到 4.2 K 样品都不呈现超导性。为了恢复样品的有序结构, 提高超导性能, 把样品装在石英管内, 抽空到 $1.3 \times 10^{-5} Pa$ 时把石英管封死, 在 800°C 温度下给予 30 min 的退火处理。对退火后样品所作的 X 射线衍射分析表明, bcc 结构的(110)峰极大地增强, 并且有规律地出现了(200)和(20)峰(如图 1 所示), 但没有出现 Nb_3As 或其它相, 样品是在(110)面有强烈结构的 As 填隙的 Nb(As) 体心立方多晶固溶体。退火后, 样品中蚯蚓状缺陷消失, 晶格得到恢复。与 Nb 多晶膜相比, 离子注入并经 800°C 退火后的样品其(110)峰向低角度位移 0.5° 左右, 因此, Nb(As)

多晶固溶体的晶胞比纯 Nb 增大约 0.3%。

用标准的四端电阻法测得退火后样品的超导转变温度 $T_c = 6.6$ K, 转变宽度 $\Delta T_c = 0.3$ K, 如图 2 所示。

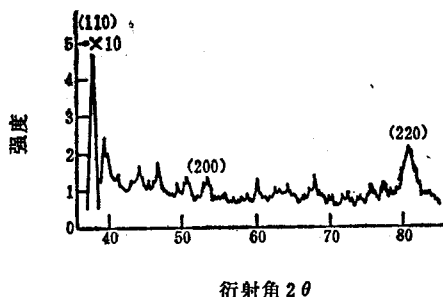


图 1 Nb(As) 超导膜的 X 射线衍射谱

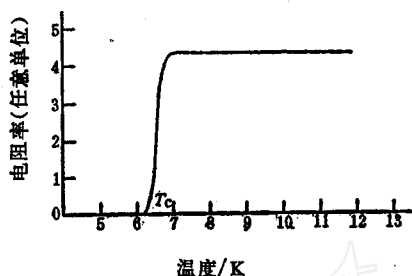


图 2 Nb(As) 样品的超导转变曲线

三、背散射方法测定样品的组分比及其浓度分布

背散射实验是在物理所串列加速器上进行的, $^4\text{He}^+$ 束能量为 2.0 MeV, 垂直于样品方向入射, 探测角为 160° , 探测系统(包括束流能散)的能量分辨率为 23.5 keV, 道宽为 3.336 keV。

Nb(As) 超导膜是大剂量 As 离子注入 Nb 膜制备的, 在注入层(包括扩散层)中, As 原子密度为 Nb 原子密度的百分之几十, ^4He 离子在砷原子上的背散射谱重叠在铌的背散射谱上。我们用迭代扣谱法和修正阻止截面因子相结合获得了砷原子在样品中的深度分布。

样品在离子注入前(即纯 Nb 膜)的背散射谱第 j 道的谱高度为^[6],

$$H_{\text{Nb}}(j) = Q\Omega\sigma_{\text{Nb}}(E_j)N_{\text{Nb}}\tau(j)$$

其中

$$\tau(j) = \frac{\delta E}{[S(j)]_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}}, \quad (2)$$

$$[S(j)]_{\text{Nb}}^{\text{Nb}} = N_{\text{Nb}}[\varepsilon(j)]_{\text{Nb}}^{\text{Nb}} \quad (3)$$

Q 是入射 ^4He 离子总数, Ω 是探测器的立体角, $\sigma_{\text{Nb}}(E_i)$ 是能量为 E_i 的 ^4He 离子在 Nb 原子上的卢瑟福散射截面, N_{Nb} 是铌膜的原子密度, $\tau(j)$ 是和道宽 δE 对应的薄层厚度, $[S(j)]_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}$ 是能量损失因子, $[\varepsilon(j)]_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}$ 是阻止截面因子。

在注入层中, 由于 As 原子的加入从而增大了对入射粒子的阻止本领, 相应于道宽的薄层厚度 $\tau(j)$ 减小, 因此, 与纯铌相比, 注入层的背散射谱会出现下陷(如图 2 中点划线部分), 其中的一部分下陷又由 As 原子上背散射计数所填充, Nb(As) 膜的背散射谱高度应由两部分(即在 Nb 原子上的背散射和在 As 原子上的背散射)组成:

$$H_{\text{Nb(As)}}(j) = H_{\text{Nb}}^1(j) + H_{\text{As}}(j)^{\text{Nb}} \quad (4)$$

其中

$$H_{\text{Nb}}^1(j) = Q\Omega\sigma_{\text{Nb}}(E_i)N_{\text{Nb}}(t_{\text{Nb}}^{\text{Nb}})\tau^{\text{Nb}}(j) \quad (5)$$

$$H_{\text{As}}(j) = Q\Omega\sigma_{\text{As}}(E_i)N_{\text{As}}(t_{\text{As}}^{\text{As}})\tau^{\text{As}}(j) \quad (6)$$

$$\tau^{Nb}(j) = \begin{cases} \frac{\delta E}{[S(j)]_{Nb}^{Nb(As)}}, & \text{(在注入区)} \\ \frac{\delta E}{[S(j)]_{Nb}^{Nb}}, & \text{(在注入区外)} \end{cases} \quad (7)$$

$$\tau^{As}(j) = \frac{\delta E}{[S(j)]_{As}^{Nb(As)}}, \quad \text{(在注入区)} \quad (8)$$

$$[S(j)]_{Nb}^{Nb(As)} = N_{Nb}(t_j^{Nb})[e(j)]_{Nb}^{Nb} + N_{As}(t_j^{As})[e(j)]_{Nb}^{As} \quad (9)$$

$$[S(j)]_{As}^{Nb(As)} = N_{Nb}(t_j)[e(j)]_{As}^{Nb} + N_{As}(t_j^{As})[e(j)]_{As}^{As} \quad (10)$$

$$t_j^{Nb} = \sum_{i=0}^j \tau^{Nb}(i) \quad (11)$$

$$t_j^{As} = \sum_{i=0}^j \tau^{As}(i) \quad (12)$$

t_j^{Nb} 和 t_j^{As} 分别为与 $H_{Nb}(j)$ 和 $H_{As}(j)$ 相应的深度, 样品深度 t_j^{As} 处的 As 原子浓度由下式给出:

$$N_{As}(t_j^{As}) = \frac{\sigma_{Nb}(E_0)\delta E}{\sigma_{As}(E_j)[e(0)]_{Nb}^{Nb}} \cdot \frac{H_{As}(j)}{H_{Nb}(0)} \cdot \frac{1}{\tau^{As}(j)} \quad (13)$$

其中 $H_{Nb}(0)$ 是纯铌膜的表面谱高度, 由实验测得。从 X 射线衍射结果表明, 退火处理后, As 原子占据铌晶胞的填隙位置, 铌晶胞体积基本不变, 但是, 铌的俄歇信号强度和溅射时间之间却表现出恒定关系, 这些都说明 As 离子注入使一部份晶胞里的铌原子被挤到晶粒边界附近, 而对铌层体积的影响很小, 因此, 可以认为在注入层中的 Nb 原子密度和纯铌膜的 Nb 原子密度相同, 即 $N_{Nb}(t_j) = N_{Nb}$ 。

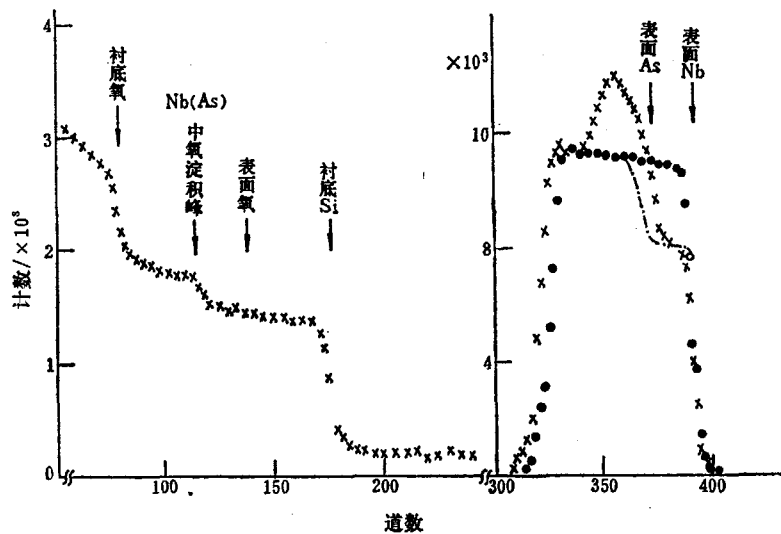


图 3 2.0 MeV He 离子在纯 Nb 膜和 Nb(As) 超导膜上的背散射谱(由束流归一得到)

·——纯 Nb 膜谱; ×——Nb(As) 膜谱; ····, 计算得到的 Nb 成分谱。

入射离子在 As 原子上的背散射谱高度 $H_{As}(j)$ 及 As 原子的浓度分布由上述各式采用迭代扣谱法和阻止截面修正相结合的办法求得。作为零级近似, 令 $H_{As}^{(0)}(j) = H_{Nb(As)}(j) - H_{Nb}(j)$ 并代入(14) 式便得到 Nb(As) 层中较深部分的 As 原子浓度的零级近似值

$N_{As}^{(0)}(t_i)$, 把此值代入(10), (7) 和(5) 式就可求得图 3 中下陷区的 Nb 谱高度 $H_{Nb}^{(j)}$, 再令 $H_{As}^{(0)}(j) = H_{Nb(As)}(j) - H_{Nb}^{(j)}$ 即求得填充在下陷区及其附近的 As 谱高度, 从而求得注入层中较浅部分的 As 原子浓度。只须几次重复上述步骤, 就可求得整个注入层中具有足够精度的 As 原子浓度分布 $N_{As}(t_i^*)$ 。

图 3 示出了背散射实验测得的能谱图。黑圆点和黑叉号分别表示纯铌膜和 Nb(As) 超导膜的背散射谱, 两者由束流归一。点划线是计算所得, 它表示 Nb(As) 超导膜中 Nb 成分谱应该下陷的位置。

由迭代扣谱法求得的 Nb(As) 超导膜中 As 原子浓度随深度的分布示于图 4。从图中可知, 砷分布的 FWHM 值为 67 nm, 其尾巴可延展到 85 nm。

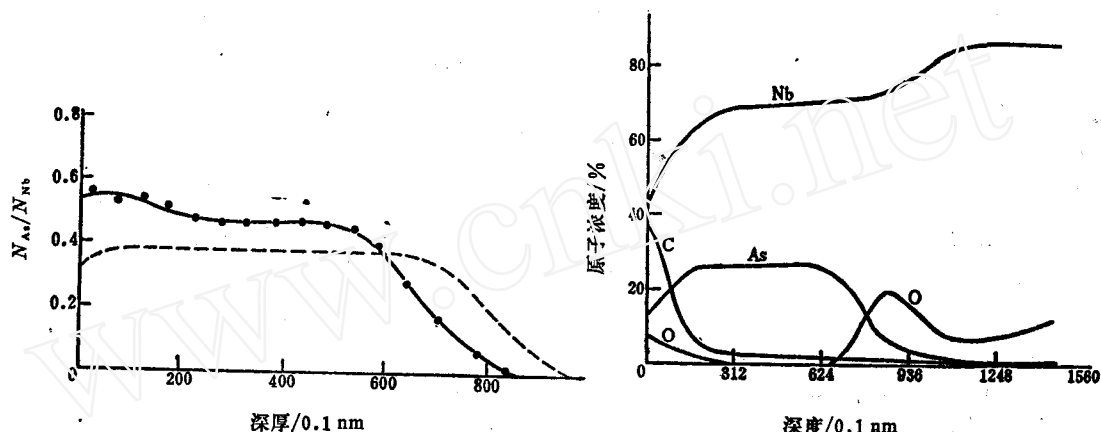


图 4 Nb(As) 超导膜中 As 原子对 Nb 原子的浓度比随深度的变化

图 5 用俄歇谱仪测得的 Nb(As) 超导膜中各组分原子浓度百分率随深度的变化

我们用背散射方法还测量了未退火样品和 1000°C 温度下退火 30min 的 Nb(As) 膜样品。对于未退火样品, 砷浓度分布接近“高斯型”从中估算出 150 keV 的砷离子在铌膜中的平均投影射程及其标准偏差(即射程分布)分别为 34 nm 和 20 nm, 用 LSS(Lindhard, J., Scharff, M., Schiott, H.E.)^[7] 理论计算所得的值分别为 38 nm 和 13 nm。从背散射实验结果可估算出 As 原子在铌膜中 800°C 温度下的有效扩散系数为 $1.0 \times 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

为了比较, 对同一 Nb(As) 超导膜样品进行热中子活化分析和俄歇谱仪测量。用背散射、中子活化、俄歇谱法测得 As 离子总剂量分别为 2.11×10^{17} , 1.92×10^{17} 和 $1.65 \times 10^{17} \text{As}^+/\text{cm}^2$ 。俄歇谱分析的结果表示于图 5 和图 4(虚线所示) 中。图 5 是根据溅射时穿透 Nb 层的时间和 Nb 层厚度求得的溅射速率后, 从样品组分原子的百分浓度随时间变化曲线图上转换而得到的。从图 5 可知, Nb(As) 超导膜存在氧和碳的污染。在 80—90 nm 深处还有氧的淀积峰, 这个氧淀积峰在背散射谱(图 3) 上也明显可见, 这可能是由于砷离子注入时对氧的反冲和砷离子在高温下扩散时对氧的挤压造成的。

四、结果和讨论

1. 用离子注入法获得了 Nb(As) 超导膜, 其超导转变温度高于理想配比的 Ti_3P 结构的 Nb_3As 的超导转变温度。

2. 由背散射方法测得, 在注入层(包括扩散层)中, 铌与砷的原子密度之比的平均值为 2.2. 这说明我们制备的 Nb(As) 超导膜不是 Ti₃P 结构的 Nb₃As, 而是富 Nb 的超导膜. Nb 和 As 的组分比, 究竟以何值最合适(T_c 最高), 尚须进一步研究.

3. 注入到 Nb 层中的 As 原子在 800°C 温度下, 退火 30 min, 其分布形状偏离退火前的“高斯型”而趋于平坦, 其有效扩散系数达 1.0 × 10⁻¹⁵ cm²/s 的量级, 这对于制备较厚的均匀的 Nb(As) 膜是有利的.

4. 样品易受氧的污染. 如果在 Nb 膜制备、离子注入及退火过程中多次受到严重的氧污染, 则砷离子在 Nb 膜中的扩散和 Nb-As 组分比均会受到严重影响, 使样品超导性能下降甚至不超导. 例如, 一块经 1000°C 温度下退火 30 min 的 Nb(As) 样品, 在 40 nm 和 100 nm 附近都有较高浓度的氧, 砷原子被兜在两氧峰之间(即分布在 80 nm 附近区域), 而在表面, 砷的浓度很低. T_c 测试表明, 该样品一直到 4.2 K 仍不超导. 这些情况说明氧的存在会严重地影响砷原子在铌中的扩散和分布, 影响样品的超导性能. 建立好的真空系统, 排除氧污染是制备超导 Nb(As) 膜的关键之一.

5. 迭代扣谱法在测定大剂量注入较基体稍轻的元素之分布时是有效的. 只要背散射计数有足够好的统计(在本实验中好于 1%), 所求分布的误差或精度是满意的. 对铌层中砷浓度的分析, 其相对误差在 5—10% 之间.

参 考 文 献

[1] Testardi, L. R. et al., *Solid State Commun.*, **15**, 1(1974).
 [2] Johnson, G. R. and Douglass, D. H., *J. Low Temp. phys.*, **14**, 572(1974).
 [3] Hughes, D. D. and Rivlin, V. G., *Nature*, **250**, 723(1975).
 [4] Hughes, D. D., *Cryogenics*, **15**, 435(1975).
 [5] Gusber, D. L. et al., *Phys. Rev.*, **B14**, 3856(1976).
 [6] 朱维干等, *Backscattering Spectrometry*, Academic press, New York, 1978, Chapter 3.
 [7] Lindhard, J. et al., 1963, *Kgl. Danske vid., Mett-Fys. Medd.*, **33**(14) 1963.

(编辑部收到日期: 1986 年 3 月 10 日)

A STUDY ON SUPERCONDUCTING FILMS OF Nb(As) PRODUCED BY ARSENIC ION IMPLANTATION

WANG DACHUN MENG XIANREN WU YUGUANG

(Beijing Normal University)

ABSTRACT

Superconducting film is prepared by implanting high dose As ions with 150 keV into Nb film on the microcrystallite glass substrates, and annealing at the temperature of 800 °C for 30 minutes in the vacuum of 1.3 × 10⁻⁵ Pa. The superconducting transition temperature, T_c, equals 6.6K. The thickness of implantation layer is about 67 nm. The concentration profile of arsenic in the implantation layer is measured by iterative subtracting backscattering spectrum method. The concentration ratio of Nb atom to As atom, N_{Nb}/N_{As}=2.2, is obtained. Consequently, the sample is not an ideal Nb₃As of Ti₃P configuration but a Nb rich superconductor film of Nb(As). However, its superconducting transition temperature is higher than that of Nb₃As of Ti₃P type. The latter's transition temperature is 0.3 K only.

Key words Transition temperature, Iterative subtraction of spectra.