

СТАБИЛИЗАЦИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЫ  $Nb_3Si$   
С ПРИМЕСЬЮ Ge

Е. В. Печень

УДК 537.312.6

Обнаружена стабилизация сверхпроводящей фазы  $Nb_3Si$  добавками германия, эффективно действующая даже при концентрациях  $\sim 0,1$  ат.%. Постепенным обогащением фазы A15 непрерывным элементом получены образцы  $Nb_3Si$  с началом сверхпроводящего перехода  $T_c^0 = 18,8 - 19$  К и  $Nb_3Ge$  с  $T_c^0 = 24,5$  К.

На пути создания высокотемпературной сверхпроводящей фазы (ВСФ)  $Nb_3Si$  еще в большей степени, чем в случае  $Nb_3Ge$ , встала проблема преодоления ее нестабильности. Поэтому система  $Nb-Si$  остается малоизученной: приводятся противоречивые сведения о величине постоянной решетки  $a_0$  фазы A15 с различными значениями  $T_c$  /1-3/, высказываются даже предположения, что сверхпроводимость сплавов  $Nb-Si$  обуславливается присутствием неизвестных до сих пор фаз /4/. Настоящая работа посвящена изучению особенностей формирования и механизмов стабилизации ВСФ  $Nb_3Si$ .

Пленки  $Nb-Si$  изготавливались методом геттерного катодного распыления с составной мишенью, позволяющей за один рабочий цикл получить серию образцов различного состава /5/ (градиент состава - 1-2 ат.%/мм). Температура сапфировых подложек составляла 660-680 °С;  $T_c$  образцов определялись с точностью 0,1 К резистивным методом. Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра ДРОН-2 /6/.

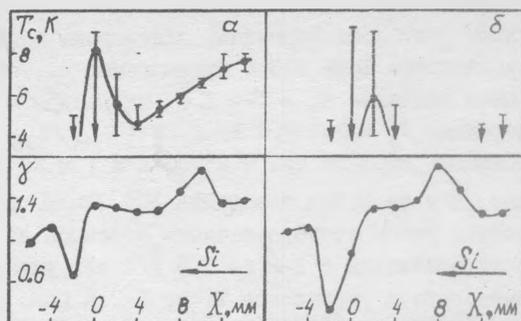
Исследование образцов  $Nb-Si$ , полученных в "мягких" (см. /5/) режимах катодного распыления показало, что кроме твердого раст-

вора в системе Nb-Si сверхпроводимость при температуре  $T > 4,2$  К обнаруживает лишь фаза AI5. Образцам, содержащим наибольшее в данной серии количество фазы AI5 с минимальным  $a_0$ , соответствовали максимальные значения  $T_c = 7-8$  К (температура начала сверхпроводящего перехода  $T_c^0 = 7,5-8,8$  К) и  $\gamma \equiv R_{300}/R_{25}$  (где  $R_{300}$ ,  $R_{25}$  - сопротивления образца при  $T = 300$  К и  $T = 25$  К).

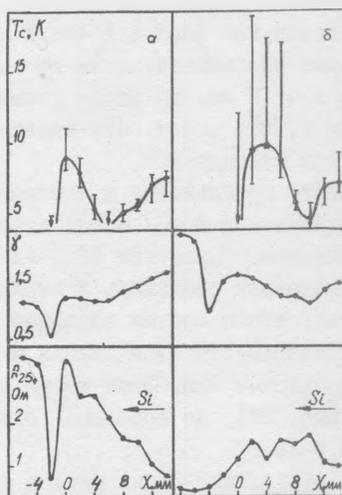
Установлено, что за время осаждения ВСФ  $Nb_3Si$  распадается. Сокращение времени разогретого состояния образцов за счет повышения скорости осаждения с 1-2 до 3-5 Å/с или уменьшения толщины пленок приводило к увеличению  $T_c$  на 1-2 К (см. рис. 1а и 2а). Отжиг при  $T \approx 680$  °С в безмасляном вакууме  $\sim 10^{-6}$  торр в течение 30 мин резко понижал  $T_c$  как образцов с составом, соответствующим области твердого раствора ( $x > 4$  мм, рис. 1), так и образца, содержащего наиболее богатую кремнием фазу AI5 ( $x = 0$ ). В то же время некоторый подъем  $T_c^0$  образцов  $x = 0$  и  $x = 2$  мм говорит о том, что распад ВСФ в одних зернах или частях зерен происходит наряду с продолжающимся процессом ее образования в других. Основное количество фазы AI5 с  $T_c = 7-8$  К разрушается за 30 мин, в то же время как фаза с  $T_c \leq 6$  К в данных условиях оказывается достаточно стабильной. Если до отжига величина  $\gamma < 1$  была лишь в образце  $x = -2$  мм, то после отжига  $\gamma < 1$  наблюдалось и в образце  $x = 0$ , что может быть связано с мелкодисперсным выделением Si при распаде ВСФ.

С целью дальнейшего приближения к стехиометрическому составу был применен предложенный в [5] метод стабилизации ВСФ, заключающийся в постепенном обогащении фазы AI5 непрерывным элементом. Реализация методики сводилась к перемещению мишени вдоль градиента состава так, чтобы состав образцов обогащался кремнием. При этом близкие к поверхности слои пленки находились в разогретом состоянии в течение 1-2 мин. Этот метод дал увеличение  $T_c$  образцов до 9,7 К (рис. 2б), но особенно существенно поднялись значения  $T_c^0$  - до 18,8-19 К.

Обнаружено, что достижение очень низкой концентрации примесей приводит к прекращению образования фазы AI5 в системе Nb-Si. При попытке стабилизации  $Nb_3Si$  кислородом путем добавления его в аргон вплоть до парциального давления  $5 \cdot 10^{-5}$  торр  $T_c$  образцов оставались ниже 4,2 К в случае достижения максимальной (в на-



Р и с. 1. Зависимость  $T_c$  и  $\gamma$  от положения образца вдоль градиента концентрации  $Si$  относительно оси мишени (время осаждения образцов - 30 мин). Начало и конец перехода обозначены концами отрезков; а - до отжига, б - после отжига



Р и с. 2. Зависимость  $T_c$ ,  $\gamma$  и  $R_{25}$  от положения образца вдоль градиента концентрации  $Si$  (время осаждения образцов - 20 мин); а - с фиксированной мишенью, б - с перемещающейся мишенью

ших условиях) чистоты по другим примесям. Присутствие же примеси Ge уже в количестве десятых долей атомного процента стимулировало формирование ВСФ. В оптимальных режимах распыления образование ВСФ прекращалось лишь в том случае, если в катодном блоке после очистки его внутренних стенок и деталей химическим травлением производилось многократное распыление Nb-Si и ни одна из деталей мишени не использовалась ранее в опытах с Ge. Распыление Nb-Ge в катодном блоке приводило к тому, что пленки Nb<sub>3</sub>Si, полученные в нескольких последующих циклах осаждения, всегда имели высокие значения T<sub>c</sub>. Оценка концентрации Ge, содержащегося в таких образцах, микрорентгеноспектральным методом показала, что она не превышает десятых долей атомного процента (предел чувствительности установки). Присутствие Ge удалось обнаружить лишь по слабому уширению сверхпроводящего перехода Nb, осажденного в установке вслед за опытами по напылению Nb-Ge. Оценки показали, что содержание Ge в образцах Nb<sub>3</sub>Si с высокими T<sub>c</sub> составляло < 0,1 ат. %.

По нашему мнению, для обеспечения ПЖК-механизма роста /5/ ВСФ Nb<sub>3</sub>Si, как и в случае Nb<sub>3</sub>Ge, необходим кислород. Стабилизация Nb<sub>3</sub>Si с очень низкими T<sub>c</sub> кислородом обнаружена в /3/. Стабилизирующая роль примеси Ge, по-видимому, заключается в обеспечении зародышеобразования, поскольку в системе Nb-Si не существует равновесной фазы Al5 ни при каких концентрациях Si.

В свете полученных результатов следует отметить, что неконтролируемые следы Ge или другого элемента с близким геллеровским радиусом /7/, стабилизирующие ВСФ, по-видимому, присутствуют при изготовлении пленок Nb<sub>3</sub>Si различными авторами.

Метод перемещающейся составной мишени позволил достигнуть в пленках Nb<sub>3</sub>Ge в первом же опыте T<sub>c</sub><sup>0</sup> = 24,5 К. Этот образец был получен непосредственно после изготовления в катодном блоке пленок Nb-Si. Таким образом, возможна также стабилизация фазы Nb<sub>3</sub>Ge кремнием (вкрапления сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Ge при T = 25 К были обнаружены и ранее в /8/). В работе /3/ отмечалось, что в высокотемпературных образцах Nb<sub>3</sub>Ge был обнаружен Si в малых (< 1 ат. %) количествах и делалось предположение о стабилизирующей роли Si в таких образцах. Механизм такой стабилизации, если она имеет место, по-видимому, отличается от механизма стабилизации кислородом /5/. Примесь Si может стимулировать об-

разование структуры  $Al_5$  с меньшим параметром решетки, а значит более богатой германием, более близкой по составу к точной стехиометрии.

Как показано в /8/, величина  $a_0$  в пленках  $Nb_3Ge$  при рентгеноструктурных измерениях определяется всей фазой  $Al_5$ , а  $T_c$  — лишь частью ее, имеющей минимальный параметр решетки и наиболее совершенную структуру. Это еще в большей степени характерно для столь неравновесного соединения, как  $Nb_3Si$ . Поэтому лишь использование данных по наиболее "резким" сверхпроводящим переходам (причем необходимо сопоставление различных значений  $a_0$  не с  $T_c^0$  /2/, а с  $T_c$ ) позволяет внести ясность в противоречивую информацию о величине  $a_0$  в  $Nb_3Si$ . Данные, полученные в настоящей работе, а также в /9,10/ позволяют, по нашему мнению, установить, что значениям  $T_c = 8-9$  К в фазе  $Al_5 Nb_3Si$  соответствует  $a_0 \approx 5,12$  Å, а  $T_c = 16-18$  К —  $a_0 \approx 5,09$  Å. Экстраполяция зависимости  $T_c(a_0)$  к значению  $a_0 = 5,08$  Å /7/ дает для стехиометрического  $Nb_3Si$   $T_c \geq 21$  К.

Поступила в редакцию  
29 сентября 1982 г.  
После переработки  
22 февраля 1983 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. R. E. Somekh, J. Phys., 39, 398 (1978).
2. R. D. Feldman, R. H. Hammond, T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett., 35, 818 (1979).
3. S. Paidassi, J. Appl. Phys., 50, 3556 (1979).
4. E. L. Haase, O. Meyer, IEEE Trans. Magn., 17, 541 (1981).
5. А. И. Головашкин, Е. В. Печень, ФНТ, 6, 454 (1980).
6. А. И. Головашкин и др., ФММ, 54, 72 (1982).
7. G. R. Johnson, D. H. Douglass, J. Low Temp. Phys., 14, 565 (1974).
8. А. И. Головашкин и др., ФТТ, 23, 1324 (1981).
9. T. Ogushi et al., J. Low Temp. Phys., 41, 13 (1980).
10. G. R. Stewart, B. Olinger, L. R. Newkirk, Sol. St. Comm., 32, 5 (1981).