

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СПЛАВОВ V-In-Ge МЕТОДОМ РАЗДЕЛЬНОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

А. И. Головашкин, И. С. Левченко

1. В настоящее время рекордные критические параметры имеют сверхпроводящие сплавы с решеткой A-15 на основе ниобия и ванадия /1/. Большинство сверхпроводящих соединений указанного типа образуется из расплава по перитектической реакции. При этом требуется длительный отжиг при температурах 1700-1800°C. Таким способом трудно получить соединения, нестабильные при столь высоких температурах.

В последнее время для получения сплавов с решеткой A-15, обладающих высокими критическими параметрами, нами и рядом других авторов успешно использован метод раздельного испарения компонентов в вакууме /2-5/. Таким методом удается изготавливать сплавы, не прибегая к очень высоким температурам. В этом случае смесь элементов необходимой концентрации создается в процессе конденсации при температурах, существенно меньших, чем температуры плавления ванадия и ниобия. Оптимальная температура отжига приготовленного образца также оказывается довольно низкой. Указанное обстоятельство позволяет использовать метод вакуумного напыления для создания сплавов, нестабильных при высоких температурах. Недавно /6/ таким методом был получен сплав $V_{3/4}Al$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 9,6^\circ K$. В настоящем сообщении описан метод получения нового сплава V-In-Ge с максимальным значением $T_c = 8,1^\circ K$.

2. Сплавы V-In-Ge изготавливались с помощью одновременного испарения в вакууме ванадия и смеси индия с германием из разных испарителей. Вакуум при испарении составлял $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Для испарения ванадия использовалась либо электронная

пушка /7/, либо вольфрамовая "косичка". Смесь In-Ge испарялась из танталовой лодочки, где она предварительно приготовлялась. Использование смеси индия с германием облегчает как испарение германия (температура плавления такой смеси в области исследованных концентраций около 600°C /8/), так и конденсацию индия на подложке, и повышает вероятность образования тройного сплава.

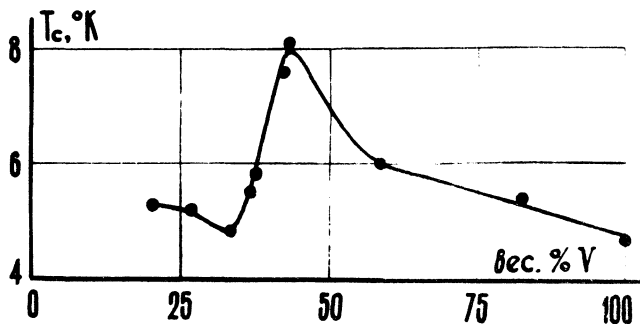
Для приготовления сплавов использовались ванадий чистотой 99,7%, индий ИИ-00 чистотой 99,99% и германий ГЭС-44 гр. Ш Г6.

В качестве подложек служили полированные рубиновые пластинки и стержни, нагреваемые до 500°C в специальной печи. Уменьшение температуры подложки при испарении ухудшало сверхпроводящие свойства сплава. Скорость конденсации сплава на подложке составляла ~ 20 Å/сек, слой толщиной 0,5 - 0,7 мк напылялись за несколько минут.

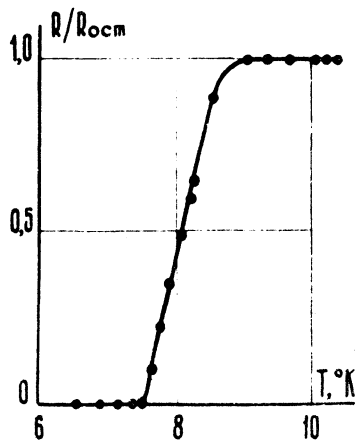
Напыленные слои отжигались в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. в той же камере в течение 1 часа при температуре 600°C. Увеличение температуры отжига уменьшало критическую температуру образцов. Следует отметить, что при изготовлении сплавов методом вакуумного испарения достаточно относительно небольших времен отжига, так как компоненты хорошо перемешаны уже в процессе конденсации /2-3/.

3. Описанным методом были приготовлены образцы сплавов пятнадцати составов. Определение состава проводилось методом взвешивания /2/. Более подробно исследовались сплавы, в которых соотношение атомных концентраций индия и германия составляло 4:1. Это связано с тем, что исходя из валентности исследуемой системы следует ожидать максимальной T_c у соединения $V_3In_{0,8}Ge_{0,2}$ /9/. Кроме того, известно, что в сплавах указанного типа влияние переходного элемента на T_c значительно существеннее, чем группы непереходных элементов /10/.

На рис. 1 приведена зависимость критической температуры T_c сплавов $V_xIn_{0,8}Ge_{0,2}$ от содержания ванадия. Величина T_c определялась резистивным методом. За T_c принималась температура, соответствующая половине остаточного сопротивления $R_{ост}$. Температура измерялась с помощью угольного термометра Аллен-Бредли. Ошибка в определении T_c не превышала 0,1°K. На рис. 2



Р и с. 1. Зависимость T_c сплавов $V_x\text{In}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ от концентрации ванадия.



Р и с. 2. Изменение сопротивления с температурой при переходе в сверхпроводящее состояние образца сплава $V_2\text{In}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, имеющего $T_c = 8,1^\circ\text{K}$.

дана кривая перехода в сверхпроводящее состояние образца с максимальной T_c .

Максимальная критическая температура $T_c = 8,1^\circ\text{K}$ (начало перехода при $9,0^\circ\text{K}$) соответствует сплаву с $x = 2$ (при этом весовое содержание ванадия в сплаве составляет 45%). Также, как и в изученных нами ранее напыленных сплавах Nb-Sn /3/, максимальное значение T_c наблюдается для составов с избытком непереходных элементов по сравнению с содержанием их в сплаве стехиометрического состава.

Толщина образцов сплава $V_x\text{In}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, результаты для которых приведены на рис. 1, составляла от 0,25 мк до 1 мк. Толщина образца с максимальной T_c была около 0,7 мк. Было приготовлено также несколько образцов меньшей толщины. Образцы толщиной $\sim 0,1$ мк, содержащие 30 - 50 вес. % ванадия, имели $T_c = 3,0 - 3,2^\circ\text{K}$; образец толщиной 0,05 мк, содержащий 40 вес. % V, не переходил в сверхпроводящее состояние до температуры $1,7^\circ\text{K}$.

Ширина интервала перехода для образцов $V_x\text{In}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, включая и тонкие, составляла $0,1 - 1^\circ\text{K}$. Сопротивление всех образцов при переходе в сверхпроводящее состояние падало до нуля.

Для исследованных сплавов было измерено отношение сопротивлений при комнатной и азотной температурах R_K/R_N и остаточное сопротивление. Для образцов, содержащих 20 - 50 вес. % ванадия, величина $R_K/R_N = 3 - 3,5$, для образцов содержащих 60 и 80%, $R_K/R_N = 2,0$. Остаточное сопротивление составляло несколько процентов от R_K .

При изменении соотношения атомных концентраций In и Ge в сплаве по сравнению с величиной 4:1 T_c понижалась. Так для образцов, содержащих 40 - 45 вес. % ванадия и имевших соотношение атомных концентраций индия и германия 2 : 1, величина $T_c = 4,9 - 5,8^\circ\text{K}$.

Критическая температура контрольных образцов чистого ванадия, приготовленных в тех же условиях, что и исследованные сплавы, составляла $4,7^\circ\text{K}$. Величина T_c напыленных образцов сплава $\text{In}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ была $< 4,2^\circ\text{K}$.

Для выяснения роли германия в исследованной тройной системе V-In-Ge были изготовлены также образцы "сплава" V-In. Образцы напылялись вышеописанным методом как на подложки, имевшие комнатную температуру, так и нагретые до 500°C . Большинство

приготовленных нами образцов имели $T_c = 3,2 - 3,4^\circ\text{K}$, что близко к T_c чистого индия ж). Лишь в некоторых из них на зависимости сопротивления от температуры наблюдался второй переход при $T \approx 5^\circ\text{K}$. Изменение сопротивления при этом переходе составляло 5 - 10% от остаточного сопротивления. Мы полагаем, что в последних случаях наблюдался переход в сверхпроводящее состояние чистого ванадия. Полученные результаты показывают, что увеличение T_c в сплаве V-In-Ge по сравнению с T_c ванадия связано с присутствием германия.

Следует отметить, что при изготовлении ванадиевых сплавов на стеклянных или кварцевых подложках или в кварцевых ампулах образуется соединение V_3Si /7, II/. Небольшая примесь этого соединения может сильно исказить результаты измерений исследуемых сплавов. Например, при совместном напылении ванадия и индия на кварцевую подложку, нагретую до 700°C , мы получали образцы с $T_c = 14^\circ\text{K}$. Даже образец "чистого" ванадия, напыленный на такую подложку при температуре 1100°C , имел $T_c = 13,5^\circ\text{K}$.

В заключение выражаем благодарность Г. П. Мотулевич за постоянное внимание к работе и полезные советы.

Поступила в редакцию 21 февраля 1972 г.

После переработки 24 апреля 1972 г.

Л и т е р а т у р а

- I. Сб. "Сверхпроводящее соединение ниобий-олово". Изд. "Металлургия", М., 1970 г: А. П. Леванюк, Р. Н. Сурис. УФН, 91, II3 (1967); А. Echarrri, М. Spadoni. Cryogenics, 8, 274 (1971); Р. Н. Willens, Т. Н. Geballe, А. С. Gossard, J. P. Maita, А. Menth, G. M. Hull, Jr., R. R. Soden. Solid State Commun., 7, 837 (1969); G. Arrenius, E. Corenzwit, R. Fitzgerald, G. W. Hull, Jr., H. L. Luo, B. T. Matthias, W. H. Zachariasen. Proc. Natl. Acad. Sci. US., 61, 621 (1968).

ж) Критическая температура сплава V-In, приготовленного металлургическим путем, меньше $4,2^\circ\text{K}$ /II/.

2. А. И. Головашкин, И. С. Левченко, Г. П. Мотулевич. *ЖЭТФ*, 57, 74 (1969); Препринт ФИАН № 44, 1969 г.
3. А. И. Головашкин, Е. Д. Доннер, И. С. Левченко, Г. П. Мотулевич. *ЖЭТФ*, 59, 1967 (1970); *ФММ* 33, в.5 (1972).
4. A. Jiao, T. Noguche, J. Uchida, A. Kono. *Journ. of Vac. Sci. and Techn.*, 7, 357 (1971).
5. R. H. Hammond, D. P. Snowden, C. H. Meyer, Jr., J. H. Peregue, Jr., G. H. Kelly, M. O. Stern. *J. Appl. Phys.*, 40, 2010 (1969); H. C. Schindler. *J. Appl. Phys.*, 39, 2528 (1968).
6. L. D. Hartsough, R. H. Hammond. *Solid State Commun.*, 9, 885 (1971).
7. А. И. Головашкин, А. А. Шубин. Препринт ФИАН № 65, 1965 г.
8. Е. А. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем, т.2, стр. 533. М., Физматгиз, 1959 г.
9. B. T. Matthias. *Progress in Low Temperature Physics*, ed. C. J. Gorter, V. II, New York, 1957, p. 138; B. T. Matthias, T. H. Geballe, L. D. Longinotti, E. Corenzwit, G. W. Hull, R. H. Willens, J. P. Maita. *Science*, 156, 645 (1967).
10. F. J. Cadieu. *Journ. Low Temp. Phys.*, 2, 393 (1970).
- II. Н. Е. Алексеевский, Н. Н. Михайлов. Письма в *ЖЭТФ*, 6, 584 (1967).