



KfK 2914
Mai 1980

Keimbildung und Phasenwachstum von hoch- T_c Nb_3Ge - Aufdampfschichten

B. Krevet
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Technische Physik
KfK 2914

Keimbildung und Phasenwachstum von hoch- T_c Nb₃Ge-
Aufdampfschichten^{†)}

B. Krevet

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

^{†)} Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Unsere Aufdampf- und Sputterexperimente zeigen, daß eine notwendige Voraussetzung für die Präparation von Nb₃Ge-Schichten mit hohen Übergangstemperaturen ($T_c > 21K$) die Konstanz der Teilchenströme der einzelnen Komponenten ist, sowie eine niedrige kinetische Energie (thermische Energie) der auf das Substrat auftreffenden Atome. Einen weiteren entscheidenden Einfluß spielen die Verunreinigungen, die zum einen als Restgase im Rezipienten und zum anderen in den Materialien enthalten sind. Je reiner die Ausgangsmaterialien und je besser die Vakuumbedingungen sind, um so bessere T_c -Werte sind erreichbar, wenn die Keimbildung der A15-Phase erfolgt ist. Letztere wird jedoch mit abnehmender Konzentration der Verunreinigungen ständig schwieriger. Durch Vorbeschichtung der Saphirsubstrate mit oxidierten Cr- und Ta-Schichten, durch geeigneten Sauerstoff-Partialdruck während des Wachstums der ersten Atomlagen oder durch niedrige Substrattemperaturen zu Beginn der Präparation kann jedoch die Keimbildung gefördert werden. Die Ergebnisse lassen sich im Rahmen eines Modells deuten, das die Bildung der stöchiometrischen A15-Phase aus einer möglichst homogenen NbGe-Mischung im Verhältnis 3:1 annimmt. Der keimbildungsfördernde Einfluß von Substratvorbeschichtungen mit Cr oder Ta, sowie von Sauerstoffzusatz oder bei Verwendung niedriger Substrattemperaturen zu Beginn des Schichtwachstums besteht darin, daß durch Reduzierung der Nb- und Ge-Beweglichkeiten eine Entmischung verhindert und die Ausbildung konkurrierender, stabilerer Fremdphasen unterdrückt wird.

Nucleation and Phase Growth of High- T_c Coevaporated Nb₃Ge Films

Abstract

Our Nb₃Ge coevaporation and sputter experiments show that a necessary condition to achieve high transition temperature ($T_c > 21K$) is to have constant rates and low thermal energy of the components nucleating on the hot sapphire substrates. Additionally, impurities in the residual gas atmosphere or incorporated in the source materials (Nb) have a great influence on the film properties. Transition temperature increases with decreasing impurity content and decreasing pressure during preparation, if A15 phase nucleation has taken place. Nucleation - on the other hand - is hindered as impurity concentration diminishes. Precoating of the substrates with oxidized Ta- or Cr-layers, initial oxygen addition during the first atomic layers or initially low substrate temperature ($\leq 20^\circ C$) is beneficial for the A15 nucleation. Our results can be explained by a model, which assumes the formation of the stoichiometric A15 phase from a homogeneous 3:1 NbGe mixture. The beneficial influence of the preparation conditions mentioned before is to reduce the Nb and Ge mobility and to prevent a separation of the constituents and the formation of other competing and more stable NbGe phases.

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung	1
2. Eigenschaften von Nb ₃ Ge	5
3. Die UHV-Anlagen	10
3.1 Aufdampfanlage	11
3.2 Sputteranlage	15
4. Schichtanalyse	17
4.1 T _c -Messung	17
4.2 Röntgenanalyse	17
4.3 Bestimmung der Zusammensetzung und Schicht- dicke	18
5. Präparation der Nb ₃ Ge-Schichten. - Der Einfluß der Apparatur	20
5.1 Die Präparation durch Elektronenstrahl- Verdampfen	23
5.2 Die Präparation durch Kathodenzerstäubung	25
6. Der Einfluß von Substratvorbeschichtungen und Verunreinigungen auf die Keimbildung und T _c von Nb ₃ Ge: Ergebnisse und Diskussion	28
6.1 Der Einfluß der Nb-Sorten	29
6.2 Der Einfluß der Substratvorbeschichtung	32
6.3 Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Nb ₃ Ge-Schichtdicke	35
6.4 Mögliche Ursachen für die Beeinflussung von T _c und Phasenwachstum	39
6.5 Der Einfluß von Verunreinigungen (Sauerstoff) zu Beginn des Schichtwachstums	44
6.6 Der Einfluß von ständigem Verunreinigungs- zusatz auf T _c und Schichtwachstum	47

	Seite
7. Der Mechanismus der Keimbildung	51
7.1 Modell: Wachstum auf einer stabilisierten Nb ₃ Ge-Unterlage (Gavaler et al.)	51
7.2 Diskussion des Wachstumsmodells von Gavaler et al.	52
7.3 Alternativer Bildungsmechanismus metastabiler Phasen	55
7.4 Modell: Wachstum auf einer stark gestörten Nb:Ge- Unterlage	57
7.5 Bildung und Wachstum der Nb ₃ Ge A15-Phase aus dem amorphen Zustand	68
 Anhang A: Herstellung von Reinst-Niob (K. Schulze)	 71
 Anhang B: Nb- und Ge-Einbau in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Substrattemperatur von 850°C	 73
 Literaturverzeichnis	 77

1. Einleitung

Seit Gavalier [1] und Testardi [2] 1973 die Präparation von stöchiometrischen Nb_3Ge -Schichten mit der derzeit höchsten supraleitenden Übergangstemperatur T_c von ~ 23 K gelang, war das Studium dieser Verbindung ein intensives Forschungsgebiet vieler Autoren. Es zeigte sich jedoch, daß diese hohen Übergangstemperaturen häufig unreproduzierbar sind; reproduzierbare Werte liegen um 21 K. Bisläng blieb es unklar, welches neben den apparativ bestimmten Präparationsbedingungen die Voraussetzungen für ein hohes T_c in Nb_3Ge sind.

Eine umstrittene Rolle spielte hierbei der Einfluß von Verunreinigungen, insbesondere von Sauerstoff. Während Hammond et al. [3] und Sigsbee [4] bei Aufdampf- bzw. Sputterexperimenten bei einem Sauerstoffpartialdruck von einigen 10^{-6} mbar eine deutliche Erhöhung der Übergangstemperatur verzeichnen, erreichen andere Autoren [5,6] T_c -Werte ~ 22 K auch ohne direkte Zugabe von Sauerstoff während der Präparation.

Gavalier et al. [7] erklärte den Einfluß der Verunreinigungen mit einer Stabilisierung der A15-Phase zu Beginn des Schichtwachstums. Hammond et al. [8] äußerte die Vermutung, daß ein Zusammenspiel von Sauerstoff und Wasserstoff während der Präparation von Nb_3Ge für die supraleitenden Eigenschaften entscheidend ist.

Einen Hinweis darauf, daß eine Stabilisierung der A15-Phase zu Beginn des Schichtwachstums zu einem hohen T_c bei Nb_3Ge führt, gaben Dayem et al. [9]. Sie zeigten, daß bei gleichen Aufdampfbedingungen T_c deutlich verbessert wird, wenn auf die Saphirsubstrate vorher die A15-Verbindung Nb_3Ir aufgedampft wird. Da die Gitterkonstante von Nb_3Ir mit der von stöchiometrischem Nb_3Ge vergleichbar ist, deuten die Autoren die T_c -Erhöhung als ein epitaktisches Aufwachsen von Nb_3Ge auf der A15-Unterlage.

Das große Interesse an hoch- T_c A15-Verbindungen wie Nb_3Ge gründet sich gleicherweise auf grundlagen- wie anwendungsorientierte Aspekte. Die Frage nach den Ursachen für die hohe

kritische Übergangstemperatur beschäftigt mehrere Arbeitsgruppen, ist jedoch letztlich noch unbeantwortet. Die herausragenden kritischen Daten haben daneben frühzeitig das Interesse im Bereich der Supraleiterentwicklung geweckt.

Tab. 1 zeigt die kritischen Daten von Nb_3Ge im Vergleich zu bereits eingesetzten bzw. anderen aussichtsreichen technischen Supraleitermaterialien. Praktikable kritische Stromdichten

Tab. 1: Kritische Daten technischer Supraleiter und möglicher Kandidaten |10|:

	T_c K	$B_{c2}(4,2K)$ Tesla	B_{c2} (4,2K) 10^5A/cm^2 Tesla
NbTi	10	11	7
Laves-Phasen $\text{V}_2(\text{Hf}, \text{Zr})$	9.5	23	14
Chevrel-Phasen PbMo_6S_8	~15	~60	?
B1-Phasen NbCN (Sputterschicht)	18	~60	23
Nb_3Sn	18	22	14
V_3Ga	16	25	16
Nb_3Ge (Sputter- und Aufdampfschichten)	23	38	20

von $\geq 10^5 \text{ A/cm}^2$ sind bei Nb_3Ge in Magnetfeldern ≤ 20 Tesla erreichbar, was dieses Material neben NbCN zu den aussichtsreichsten Kandidaten für Hochfeldanwendungen der Supraleitung macht.

Eine technische Leiterentwicklung sowie gezielte Untersuchungen zum Verständnis der kritischen Daten erfordern als wesentliche Voraussetzung eine reproduzierbare Herstellung der Nb_3Ge hoch- T_c Phase. Aus dieser Anforderung resultieren die vorliegenden Untersuchungen zur Nb_3Ge -Wachstumskinetik.

Diese Arbeit befaßt sich mit dem Phasenwachstum von Nb_3Ge . Zielsetzung ist, die Bedingungen für eine reproduzierbare Präparation der hoch- T_c A15-Phase ($\geq 22 \text{ K}$) herauszuarbeiten und zum physikalischen Verständnis der Notwendigkeit eben dieser Bedingungen beizutragen.

Die für das Nb_3Ge -Wachstum wichtigen apparativen und systembedingten Parameter sind

- die Formierungstemperatur (Substrattemperatur)
- die Transporteigenschaften der Materialströme der Komponenten: Energie, Rate, Ratenkonstanz
- Restgasgehalt bei der Präparation
- Art und Konzentration der Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien

Die experimentelle Schwierigkeit besteht darin, die Einflüsse der einzelnen Parameter voneinander zu trennen und zu bewerten. So ist es z.B. beim Elektronenstrahlverdampfen schwierig zu entscheiden, ob das Mißlingen einer Nb_3Ge -Charge auf unzureichende Ratenkonstanz der einzelnen Komponenten zurückzuführen ist, oder ob für die Keimbildung wichtige Verunreinigungen gefehlt haben.

In Kap. 3-5 der Arbeit werden daher die apparativen Einflüsse auf Ratenkonstanz und Energie der Teilchenströme untersucht. Durch Einsatz von Massenspektrometern zur Ratenregistrierung bei der Elektronenstrahl-Verdampfung sowie durch eine

effektive Thermalisierung der Sputterkomponenten aufgrund vieler Stoßprozesse mit dem Argongas konnten die Anforderungen beider Parameter erfüllt werden.

Kap. 6 befaßt sich mit dem Einfluß von Verunreinigungen und Substratvorbeschichtungen auf die Keimbildung und T_c von Nb_3Ge . Diese Untersuchungen erfolgten ausschließlich an aufgedampften Schichten, da hier die Präparation unter saubersten Bedingungen durchgeführt werden kann (im Gegensatz zum Sputtern, wo der zur Thermalisierung notwendige hohe Argondruck ($p \sim 10^{-2}$ mbar) wegen der begrenzten Reinheit des Argongases ($\leq 99,9999\%$) einen höheren Restgasanteil von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff mit sich bringt).

Die Untersuchungen wurden größtenteils mit extrem sauberen Ausgangsmaterialien (Gesamtverunreinigung < 10 ppm) durchgeführt, da unsere Experimente ergaben, daß Verunreinigungen im Bereich einiger 100 ppm sich bereits auf die Keimbildung auswirken.

Kap. 7 schließlich diskutiert den Mechanismus der Keimbildung durch Substratvorbeschichtungen oder Sauerstoffzusatz anhand von zwei Wachstumsmodellen. Zur Deutung unseres experimentellen Befundes halten wir das Modell von Gavalier et al. [3] für ungeeignet. Ein alternativ von uns aufgestelltes Modell wird ausführlich diskutiert und mit einer Reihe von Experimente belegt.

2. Eigenschaften von Nb₃Ge

Nb₃Ge kristallisiert in der A15- oder β -W-Struktur, die in Abb. 1 wiedergegeben ist. Die Nb-Atome sind in orthogonalen Ketten auf den Seitenflächen eines kubisch raumzentrierten Ge-Gitters angeordnet.

Mit metallurgischen Methoden kann NbGe nicht in der stöchiometrischen 3:1-Zusammensetzung hergestellt werden, wie das Gleichgewichtsphasendiagramm in Abb. 2 zeigt. Die reine A15-Phase existiert nur in einem schmalen Intervall von 18 bis 20 at % Germanium [11]. Nur in unmittelbarer Nähe der Schmelztemperatur von ca. 1850°C wird eine Erweiterung des Existenzgebietes der A15-Phase bis 21 at% Germanium beobachtet. Die Beschränkung auf einen unterstöchiometrischen Gleichgewichts-Homogenitätsbereich der A15-Phase ist eine Folge der stabilen, Ge-reicheren σ -Phase Nb₅Ge₃ [12]. Mit Nichtgleichgewichts-Verfahren wie Dünnschichttechniken (Aufdampfen, Sputtern, CVD) gelingt es jedoch, bei Formungstemperaturen von ca. 850°C die phasenreine A15-Struktur mit 3:1-Stöchiometrie herzustellen. Insofern handelt es sich hierbei um eine metastabile Phase, die mit Nichtgleichgewichts-Techniken unter Umgehung des Gleichgewichts-Phasendiagramms präpariert werden kann.

Andererseits wäre es natürlich auch möglich, daß sich unterhalb von 1450°C, wo keine Experimente zur Aufstellung des Phasendiagramms vorliegen, die Phasengrenze bei Temperaturerniedrigung zur Ge-reichen Seite verschiebt und u.U. bei 850°C den stöchiometrischen Wert von 25 at% Ge einschließt. In diesem Fall würde es sich um eine stabile Phase handeln. Ausheilexperimente stützen jedoch eher die Hypothese der Metastabilität [13].

Die supraleitende Übergangstemperatur T_c des unterstöchiometrischen "bulk"-Materials liegt bei ca. 6 K, die Gitterkonstante beträgt ca. 5,172 Å [11]. Da hingegen die in der stöchiometrischen Zusammensetzung kristallisierenden Verbindungen Nb₃Sn und Nb₃Al mit 18.3 bzw. 19.1 K sehr hohe T_c -Werte besitzen,

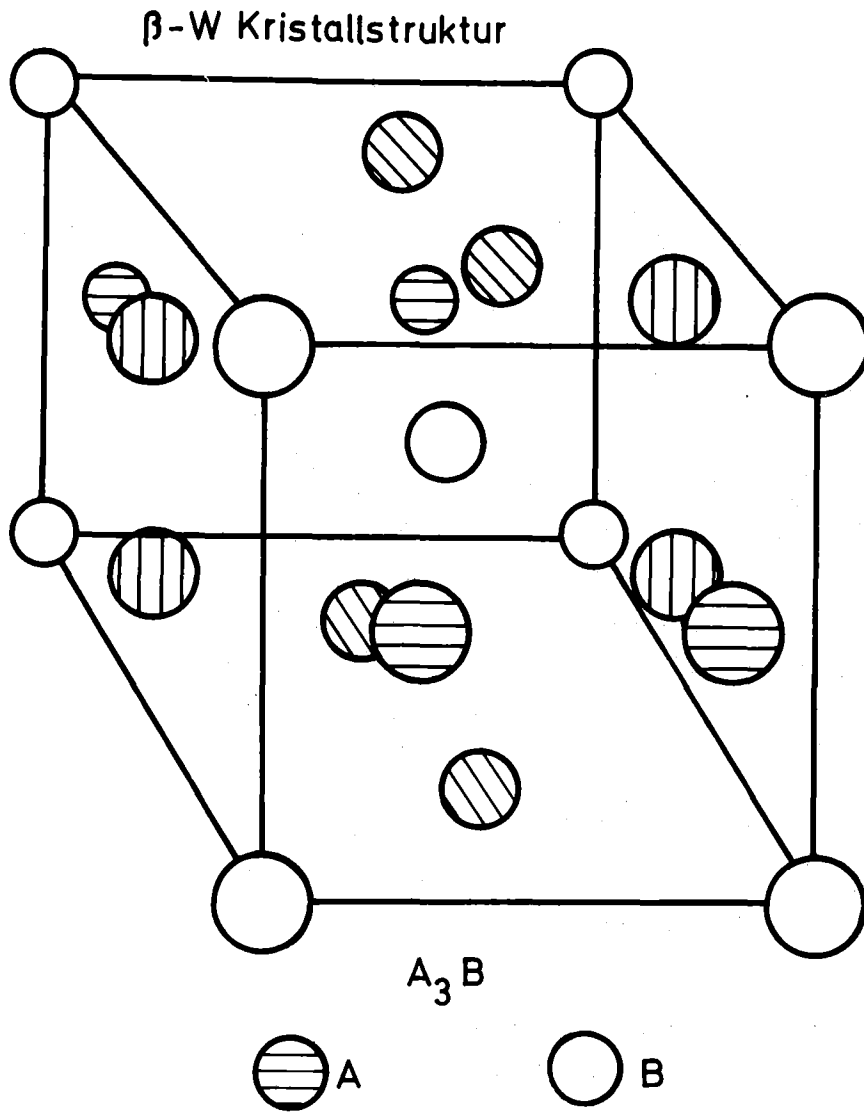


Abb. 1: Kristallstruktur von Nb_3Ge . Die schraffierten Kreise stellen die Nb-Atome (A), die offenen Kreise die Ge-Atome (B) dar.

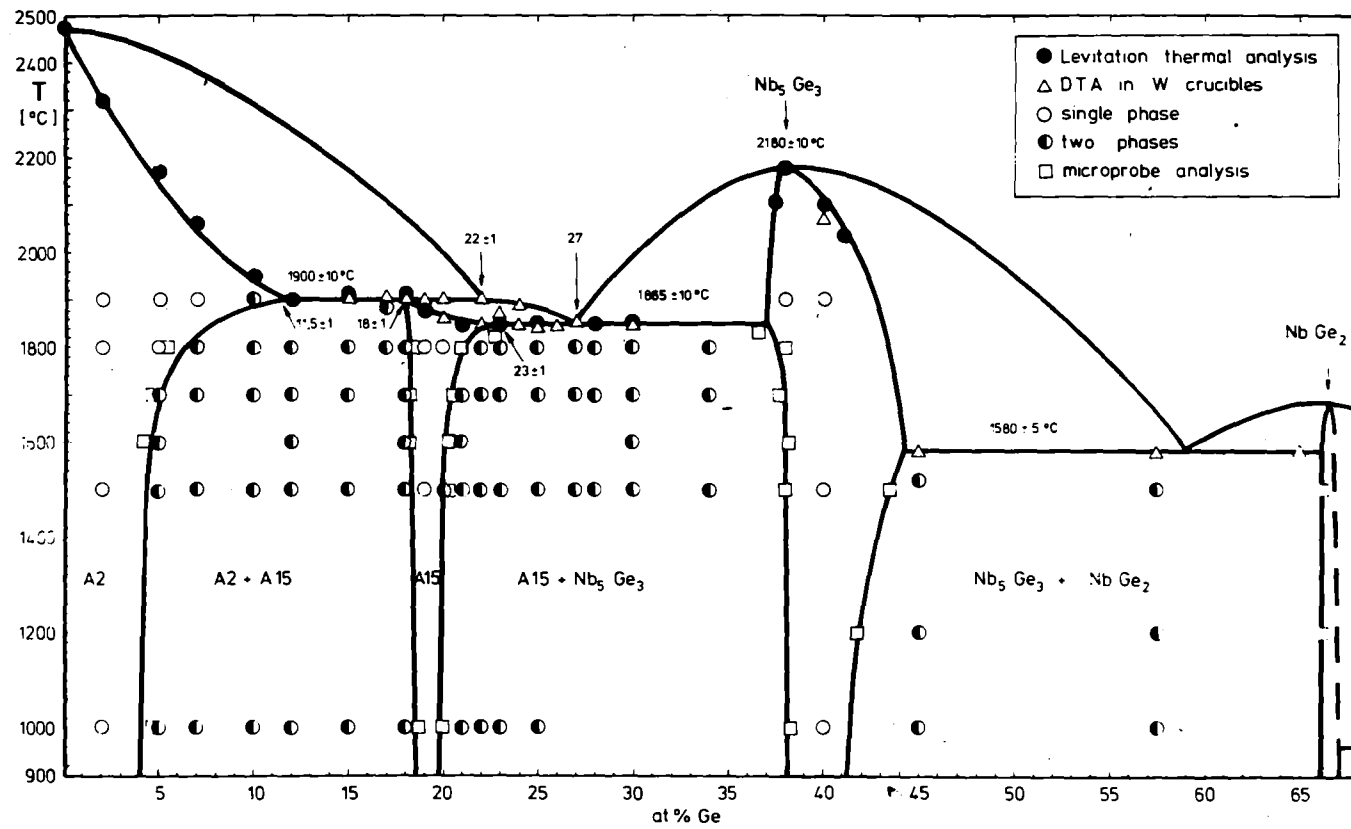


Abb. 2: Gleichgewichtsphasendiagramm von Nb₃Ge [11].

versuchte Matthias et al. 1965 [14] durch Abschrecken kleiner NbGe-Tröpfchen aus der Schmelze mehr Ge in die A15-Phase einzubauen. Es gelang auf diese Weise T_c -onsets von 17 K zu erreichen, jedoch wurden die Proben bis 4,2 K nicht vollständig supraleitend. Flükiger et al. [11] konnten durch Abschrecken aus der Schmelze ca. 23 at% Ge in die A15-Phase einbauen. Die supraleitende Übergangstemperatur lag ebenso nur bei etwa 17 K, vollständige Supraleitung wurde erst bei 6 K beobachtet. Beide Ergebnisse weisen auf eine ausgeprägte Inhomogenität der Proben hin.

Die mit Dünnschichttechniken hergestellten stöchiometrischen Nb₃Ge-Proben zeigen dagegen T_c -onsets bei 23 K mit Übergangsbreiten ΔT_c von 1-2 K. Die Gitterkonstante dieser Proben ist gegenüber dem "bulk"-Wert von 5,17 Å auf 5,14 Å reduziert. Mit T_c -onset-Werten von 23 K ist Nb₃Ge der Supraleiter mit der bisher höchsten Übergangstemperatur.

Die physikalischen Ursachen für dieses hohe T_c sind noch nicht vollständig verstanden. Nach McMillan [15] und Allen und Dynes [16] kann T_c approximativ aus der Formel

$$T_c = \frac{\langle \omega \rangle}{1,2} e^{-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)}}$$

berechnet werden.

$\langle \omega \rangle$ ist eine gemittelte Phononenfrequenz, μ^* beschreibt die Coulomb-Abstoßung der Elektronen und λ die Elektron-Phonon-Kopplung.

λ kann in der Form

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle J^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} = \frac{\eta}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

geschrieben werden.

$N(E_F)$ ist die Elektronenzustandsdichte an der Fermifläche, $\langle J^2 \rangle$ ist das über die Fermifläche gemittelte Elektron-Phonon-Matrixelement und M die Atommasse. Da die gemittelten Phononenfrequenzen von Nb ($T_c = 9,2$ K) und Nb₃Sn ($T_c = 17,8$ K) etwa

von gleicher Größe sind, schließen Allen und Dynes, daß hauptsächlich ein hoher Wert von η für das hohe T_c von Nb_3X verantwortlich ist ($X =$ Nichtübergangsmetall).

Nach einem Modell von Weger [17] und Labbe und Friedel [18] bewegen sich die Elektronen quasi eindimensional entlang der Nb-Ketten, was in der Nähe der Bandkanten zu $\frac{1}{\sqrt{E}}$ -artigen Singularitäten in der Zustandsdichte führt. Je nach Lage der Fermienergie kann sich somit ein hoher Wert von $N(E_F)$ ergeben.

In Nb_3Ge ergeben sich jedoch keine Anzeichen für ein hohes $N(E_F)$. Bandstrukturrechnungen von Mattheiss et al. [19] zeigen nur eine geringe Struktur in der Zustandsdichte in der Nähe von E_F . Tsuei et al. [20] berechnen aus Meßergebnissen der spezifischen Wärme, des elektrischen Widerstandes und der Temperaturabhängigkeit des kritischen Magnetfeldes H_{c2} für $N(E_F)$ den für A15-Materialien nicht ungewöhnlich hohen Wert von 0,57 eV pro Spin und Atom. Durch Vergleich der Meßdaten an amorphem NbGe, das ein T_c von ca. 3,5 K besitzt, kommen sie zu dem Schluß, daß für die Erhöhung von T_c auf 21 K im kristallinen Zustand hauptsächlich eine Erhöhung von $\langle J^2 \rangle$ um einen Faktor 3 verantwortlich ist, eventuell durch Hybridisieren von 4 d-Zuständen der Nb-Atome mit s- und p-Zuständen der Ge-Atome in der Nähe der Fermikante [21]. Durch diese Hybridisierung ist eine Erhöhung von $\langle J^2 \rangle$ nicht notwendigerweise mit einer starken Abnahme von $N(E_F)$ verbunden [22]. Das hohe T_c von Nb_3Ge hat seine Ursache vielleicht darin, daß die Natur hier einen optimalen Kompromiß zwischen $\langle \omega^2 \rangle$, $N(E_F)$ und $\langle J^2 \rangle$ gefunden hat [20].

3. Die UHV-Anlagen

Die UHV-Anlagen für Aufdampf- und Sputterbetrieb sind zwei mit entsprechenden Änderungen versehene Standardsysteme UTS 500 der Firma Balzers/Liechtenstein. Unterschiedlich gegenüber konventionellen Anlagen wurde bei der Konzeption beider Systeme in Zusammenarbeit mit dem Hersteller insbesondere den Anforderungen Rechnung getragen, die die Präparation mehrkomponentiger Substanzen ermöglichen. Dies wird dadurch erreicht, daß sowohl für den Aufdampfbetrieb als auch bei der Kathodenzerstäubung (mindestens) zwei Quellen zur Verfügung stehen, die getrennt geregelt werden können. Die Abmessungen der UHV-Systeme werden bestimmt vom Abstand der Quellen, sowie der Anforderung, über eine hinreichend große Substratträgerfläche (ca. 50 x 50 mm) eine homogene Durchmischung der Quellteilchenströme mit konstantem Komponentenverhältnis zu erhalten. Die Rezipienten haben einen Innendurchmesser von 500 mm bei etwa gleicher Höhe über den Quellen.

Die Experimentieranlagen erlauben, Dünnschichtpräparationen unter saubersten Oberflächen- und Restgasbedingungen durchzuführen. Die ausschließliche Verwendung von Edelstahl, sowie Kupfer und Gold als Dichtelemente garantieren bei einer Ausheiztemperatur bis zu 400°C über ca. 12 Stunden Enddrücke $\leq 6 \cdot 10^{-11}$ mbar. Zum Ausheizen werden Rezipient und Pumpkörper mit einem Ofenkasten umbaut. Im normalen Betrieb wird der Anlagenhauptflansch (500 mm \varnothing) nur mit einem Viton-Ring gedichtet. Er kann dann jedoch nur mit ca. 100°C ausgeheizt werden, was durch Heizbändagen vorgenommen wird. Die typischen Arbeitsdrücke liegen dann bei $p = 7 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Das UHV-Pumpsystem besteht aus einer Drehschieber-Vorpumpe (35 m³/h Saugvermögen), einer Turbomolekularpumpe (450 l/sec Saugvermögen für N₂), einer Titan-Sublimationspumpe sowie einer LN₂-gekühlten Manchetten-Kühlfalle, die außer zum Pumpen von Wasserdampf auch als Adsorptionsfläche für die Sublimationspumpe dient. Das nutzbare Saugvermögen der Anlagen auf der Höhe der Anschlußflansche liegt mit Titansublimator und LN₂-gekühlter Getter-Manschette bei 6000 l/sec für die Restgase O₂, CO₂, C, O, N₂....., für Wasserstoff bei 18 000 l/sec.

3.1 Aufdampfanlage

Am unteren Stutzen des Rezipienten der UHV-Anlage, dem Anlagen-"kragen", befinden sich diametral gegenüber zwei CF-Flansche NW 150, auf denen je eine Elektronenstrahl-Verdampferkanone montiert ist (2 x ESV 6, Leybold-Heraeus, Hanau, siehe Abb. 3). Bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV und maximal 500 mA Emissionsstrom ist die maximale Strahlleistung für jede der beiden Elektronenstrahl-Kanonen 6 kW.

Auf der Grundplatte des Verdampfersystems ist der wassergekühlte Verdampfertiegel mit einer Metaldichtung auswechselbar montiert. Zur Präparation von Schichtsupraleitern können Zweinapftiegel mit hintereinanderliegenden, kreisförmigen Näpfen (Abb. 3) oder nebeneinanderliegenden, länglichen Näpfen verwendet werden. Zum Zwei-Komponenten-Verdampfen springt der Elektronenstrahl periodisch zwischen den beiden Näpfen des Tiegels hin und her, wobei das Mischungsverhältnis der aufgedampften Legierung oder Verbindung von der Verweilzeit des Elektronenstrahls in den beiden Näpfen bestimmt wird. Im Zwei-Kanonenbetrieb können dabei aus zwei Zweinapftiegeln Supraleiter bis zu quarternären Zusammensetzungen präpariert werden.

Zur exakten Einhaltung eines konstanten Komponentenverhältnisses, d.h. eines konstanten Abdampfratenverhältnisses, ist jedoch die Benutzung mehrerer Tiegel ratsam und wesentlich besser geeignet als das Springverdampfen, da es die getrennte Ratenregistrierung und -regelung mit zwei Monitoren gestattet. So wurden alle Nb_3Ge -Schichten mit zwei Elektronenstrahl-Kanonen aufgedampft, wobei jeweils nur einer der beiden Tiegelnapfe benutzt wurde. Der Abstand der Nb und Ge-Quellen beträgt in diesem Fall 20 cm (Quellabstand \approx 20 cm). Mit Springverdampfen konnten keine reproduzierbaren Schichten hoher Übergangstemperatur hergestellt werden.

Die Schichtdickenmessung wie auch die Regelung der Abdampfraten erfolgte bei den ersten Experimenten zur Präparation von Nb_3Ge über zwei Schwingquarz-Monitore, die über den Tiegeln in Nähe der Substrathalter angebracht waren.

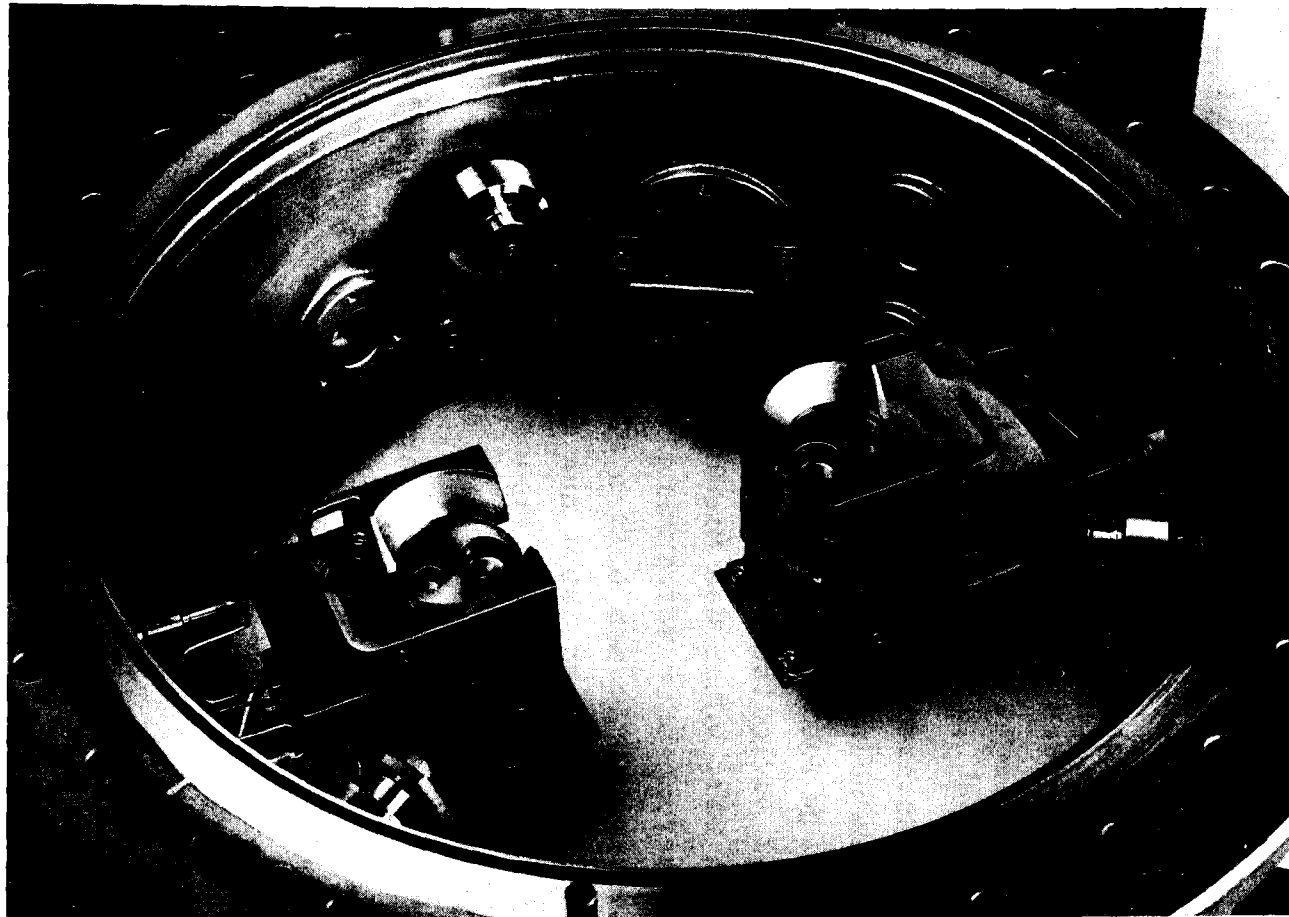
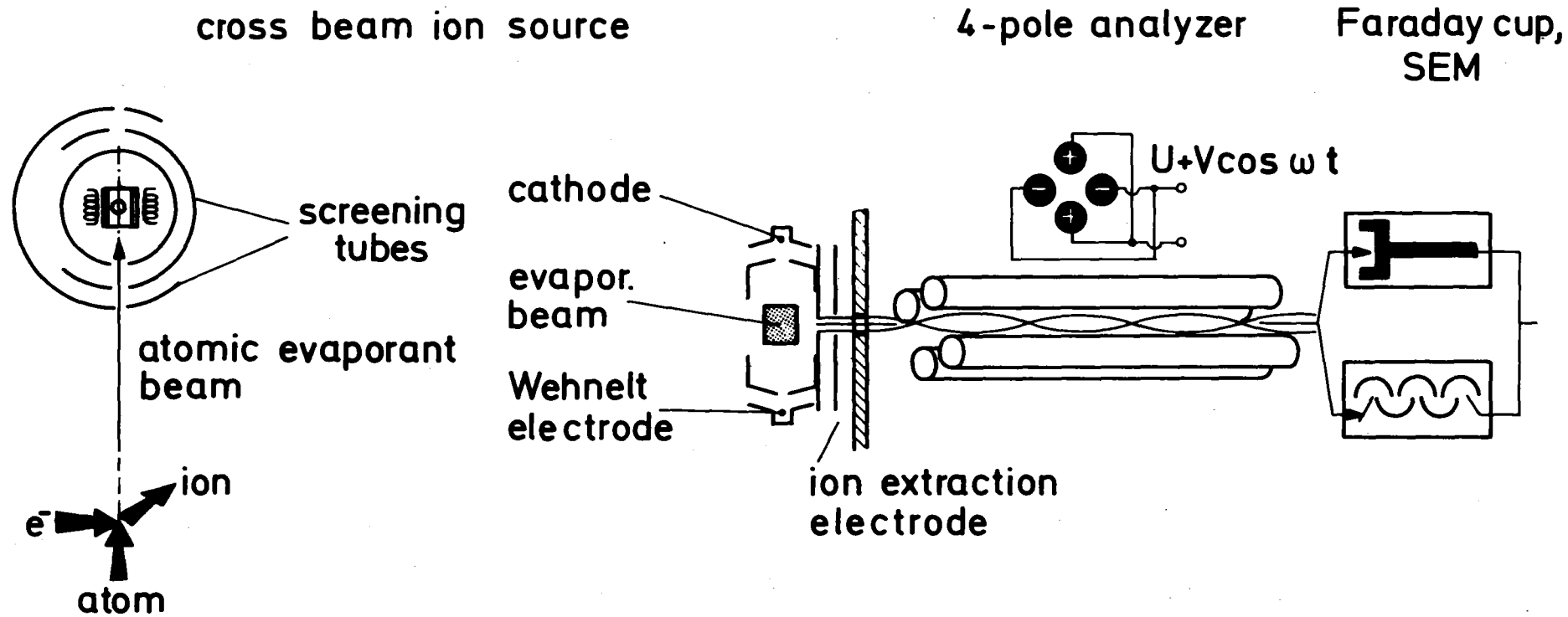


Abb. 3: Blick in den geöffneten Rezipienten der UHV-Aufdampfanlage; zwei Elektronenstrahlverdampfer (6 kW) mit je einem 2-Napf-Tiegel.

Die Schwingquarz-Ratenregelung hat zwei entscheidende Nachteile. Zum einen treten Frequenzabweichungen mit zunehmender Massenbelegung auf, die oft zu ungünstigen Zeitpunkten ein Auswechseln des Quarzes und erneute Kalibrierungsexperimente nötig machen. Auch eine unzureichende Haftung der verdampften Schicht auf der Quarzscheibe (abblättern) führt zu störenden Frequenzinstabilitäten. Wesentlicher ist jedoch der zweite Nachteil: die Temperaturdrift der Quarze aufgrund der Wärmestrahlung der Quellen. Der Meßkopf (ca. 40 cm über einem Niobnapf) sieht beispielsweise eine $\sim 3000^{\circ}\text{C}$ heiße Quelle. Die Erwärmung führt - wie eine Massenbelegung - zu einer Änderung der Eigenfrequenz der Quarze, deren Größe von der Temperatur und vom Kristallschnitt abhängt.

Diese Nachteile erwiesen sich bei der Herstellung von Nb-Ge-Supraleiterschichten als so gravierend, daß es nicht gelang, reproduzierbare Schichten mit hohen Übergangstemperaturen herzustellen. Wir haben deshalb ein massenspektrometrisches Ratenachweissystem verwandt, das frei von den erwähnten Nachteilen ist. Über jedem der beiden Tiegel ist ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 311) montiert (Abb. 4), das wie alle übrigen Anlagenkomponenten bis 400°C ausheizbar ist. Der durch eine Doppelblende eintretende Atomdampfstrahl wird in einer cross-beam-Ionenquelle durch Elektronenstoß ionisiert und in den Vierpol-Analysator gezogen. Die Massentrennung erfolgt durch Schwingungen der Ionen in einem hochfrequenten (1.95 MHz) elektrischen Quadrupolfeld: die Massenzahl m/e der stabil schwingenden den Auffänger erreichenden Ionen ist der Hf-Amplitude proportional. Der Massenbereich m/e des Systems läuft von 4 bis 300, das Auflösungsvermögen liegt bei $m/\Delta m = 300$ (bei Masse 300 und 10% der peak-Höhe). Der auf dem Faraday-Kollektor aufgefangene Ionenstrom wird in einem Elektrometer-Verstärker in eine Meßspannung konvertiert, die z.B. auf einem Schreiber registriert wird:

Die aufgezeichneten Signale wurden als Maß für die Verdampfungsrates von Hand durch Nachregeln des Emissionsstromes der Elektronenstrahl-Verdampfer konstant gehalten. Die Absolutbestimmung von Schichtdicke und Rate muß durch Eichmessungen festgelegt werden.



MASS FILTER ANALYZER FOR RATE MONITORING

Abb. 4: Massenfilter (schematisch) mit Blendensatz, cross-beam-Ionenquelle, Stabsystem und Auffänger.

3.2 Sputteranlage

Die Zerstäubungseinrichtung besteht aus einem Triodensystem mit zwei Targets. Abb. 5 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Sputteranlage.

In der wassergekühlten Ionisierungskammer werden aus einem geheizten Tantal-Filament Elektronen emittiert, die das durch ein Nadel-Dosierventil einströmende Edelgas, i.a. Reinstargon (5N-6N), ionisieren. Die Ionisierungskammer ist gegen den auf Erdpotential liegenden Rezipienten (Zerstäubungskammer) elektrisch isoliert und wird auf ein gegenüber dem Filament positives Potential gebracht, um ein sicheres Zünden der Bogenentladung zwischen dem auf -20 bis -60 Volt liegenden Filament und der Zerstäubungskammer zu gewährleisten. Durch eine Blende, die als Austrittsöffnung einer Druckstufe für einen hohen Argondruck und damit eine hohe Ionisationsrate in der Ionisierungskammer sorgt, treten die positiven Argonionen in die Zerstäubungskammer. Ein äußeres Magnetfeld von etwa 100 Gauß am Ort der Anlagenachse bündelt den Plasmastrahl und fokussiert ihn auf die Targets. Die in diesem Bogenplasma (Bogenstrom ≤ 60 A) entstandenen positiven Argonionen werden durch negative Hochspannungen von $\leq 2,5$ kV auf die zwei zu zerstäubenden Targets gezogen. Der Durchmesser der Targets beträgt 6 cm. Die abgesputterten Targetatome werden vorzugsweise in einer Cosinusverteilung emittiert und treffen auf die seitlich im Abstand von ca. 50 cm parallel zur Verbindungslinie der Targets angeordneten Substrate.

Durch einen geeignet positionierten Permanentmagneten und eine Wobbelspule an der äußeren Rezipientenwand kann das Plasma entweder auf das jeweils betriebene Target fokussiert oder diffus über beide Targets gelenkt werden.

Durch die Argonfokussierung und die an beiden Targets getrennt regelbaren Hochspannungen können die Abstäubraten von den Targets und somit das Komponentenverhältnis in der Schicht variiert werden.

Bei Verwendung von Argon als Sputtergas liegt der hinsichtlich der Sputterrate optimale Arbeitsdruck bei 10^{-3} mbar.

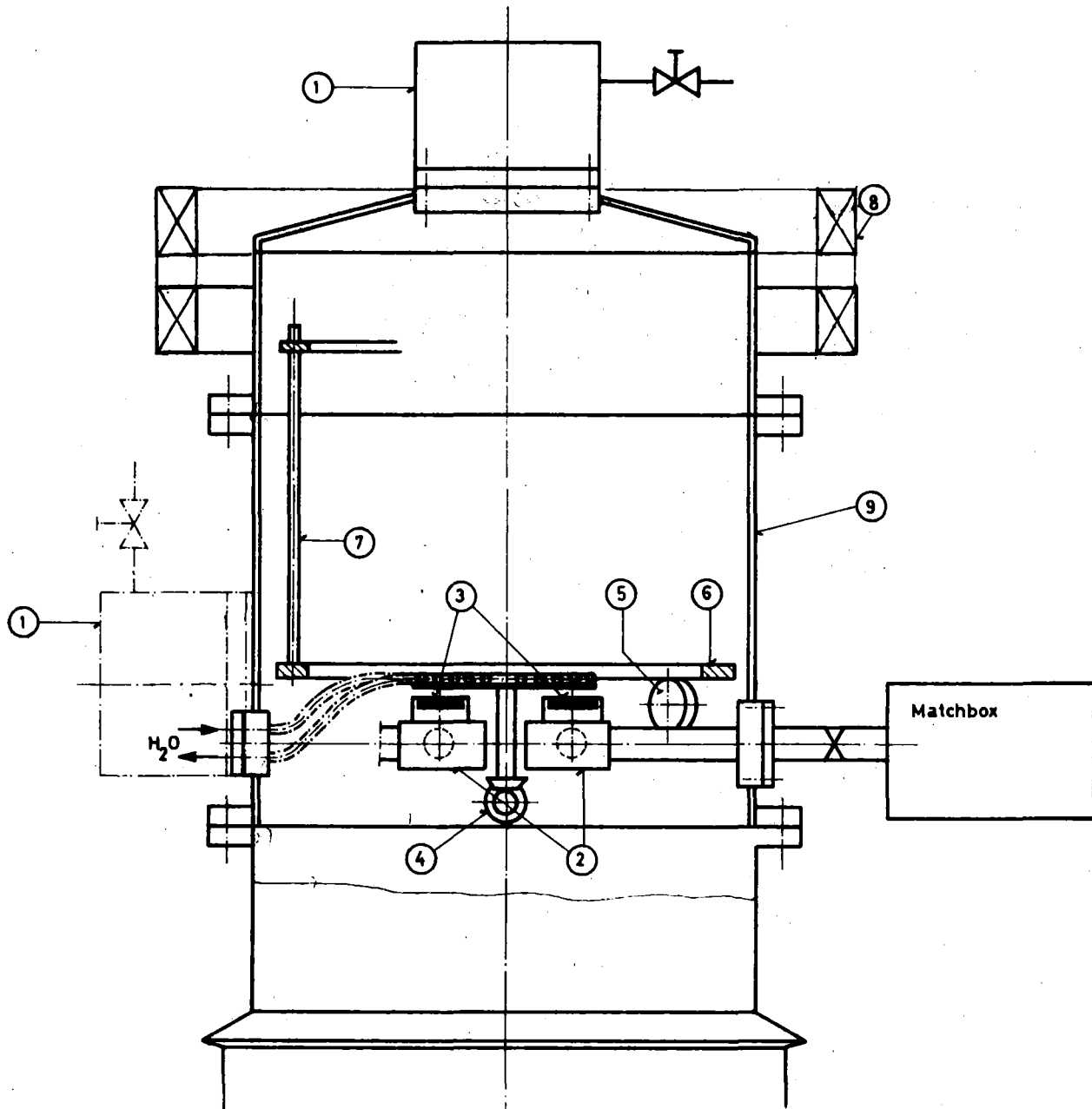


Abb. 5: Schnittzeichnung UHV-Sputteranlage:

- (1) Ionisationskammer
- (2) Hf/DC-Elektrode für die Targets
- (3) Targets
- (4) wassergekühltes Blendensystem zur Targetabdeckung
- (5) - (7) Substrat-Drehkarussell
- (8) Plasma-Fokussierungsmagnet
- (9) Doppelwand-Rezipient

4. Schichtanalyse

4.1 T_c -Messung

Die Übergangstemperaturen T_c der NbGe-Proben wurden resistiv mit einer Strom-Spannungsmessung bestimmt. Der Meßstrom betrug 100 μA , die Meßstrecke zwischen den Spannungsabgriffen ~ 3 cm, bei halbseitig beschichteten Substraten ~ 1 cm. Zur Temperatureinstellung wurde ein Kupferbehälter, in den bis zu vier Proben eingebaut werden konnten, in eine Heliumkanne abgesenkt. Durch Wahl der Höhe des Kupferbehälters über dem He-Spiegel konnte die Temperatur variiert und im Übergangsbereich auf 1/100 K konstant gehalten werden. Zur Temperaturmessung wurden geeichte Ge-Sonden der Firma Cryocal verwendet. T_c -Messungen in zwei verschiedenen Kupferbehältern mit verschiedenen Ge-Sonden zeigten eine Übereinstimmung von 1/10 K. Als T_c -onset wird die Temperatur gewählt, bei der sich der Widerstand gegenüber dem bei 24 K um 2% reduziert hat.

4.2 Röntgenanalyse

Die Gitterkonstanten werden mit einem Seeman-Bohlin-Röntgen-diffraktometer (Fa. Huber) bestimmt. Der Winkel ϕ zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Substratebene wurde zwischen 10° und 6° variiert.

Die Gitterkonstante a_0 berechnet sich aus der Formel:

$$a_0 = \frac{\lambda_{\text{Rö}}}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta} , \quad (1)$$

wobei 2θ der Ablenkwinkel des Röntgenstrahles ist, und h, k, l die den einzelnen Linien zugehörigen Miller'schen Indizes sind, $\lambda_{\text{Rö}}$ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen.

Mit den vom Filmanfang gemessenen Abständen x der Linien ist θ verknüpft durch

$$\theta = \frac{a+bx}{2} , \quad (2)$$

a und b sind Konstanten, die mit einer Goldeichung bestimmt werden.

Wenn sich bei der Berechnung von a_0 aus den einzelnen Linien statistische Abweichungen ergaben, wurde für die Gitterkonstante der Mittelwert genommen. Zeigten sich systematische Abweichungen der Gitterkonstanten mit dem Streuwinkel θ , was auf Verspannungen der Schicht zurückzuführen ist, so wurde $a_0(\theta)$ über $\cos 2(\theta - \phi)$ aufgetragen und für a_0 der Wert bei $\cos 2(\theta - \phi) = 0$ genommen. Unter diesem Winkel verschwinden die Verspannungen die durch die Substrate in der Schicht hervorgerufen werden [23].

4.3 Bestimmung der Zusammensetzung und Schichtdicke

Schichtdicke und Komponentenverhältnis wurden mit der Rutherford-Rückstreuung von α -Teilchen bestimmt [24].

Ein Strahlstrom von α -Teilchen mit der Energie von 2 MeV trifft dabei senkrecht auf die zu untersuchende Schicht. Die Anzahl der unter einem festen Winkel (165°) rückgestreuten Teilchen wird in Abhängigkeit von der Energie nach der Streuung gemessen.

Aus den Zählraten C_{Nb} und C_{Ge} der an den Nb- und Ge-Atomen gestreuten α -Teilchen kann das Nb/Ge-Verhältnis R der Schichten aus der Formel:

$$R = \frac{\text{Anzahl Nb-Atome}}{\text{Anzahl Ge-Atome}} = \frac{C_{\text{Nb}}}{C_{\text{Ge}}} \cdot \frac{|S_{\text{Nb}}|}{|S_{\text{Ge}}|} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ge}}}{\sigma_{\text{Nb}}} = \frac{C_{\text{Nb}}}{C_{\text{Ge}}} \cdot 0,62 \quad (3)$$

berechnet werden.

σ_{Nb} bzw. σ_{Ge} ist der Wirkungsquerschnitt für die Streuung der α -Teilchen an Nb- bzw. Ge-Atomen in Nb_3Ge .

Die Rückstreu-Energieverlust-Parameter $|S_{\text{Nb}}|^{\text{Nb}_3\text{Ge}}$ und $|S_{\text{Ge}}|^{\text{Nb}_3\text{Ge}}$ beschreiben den Energieverlust der α -Teilchen beim Einlaufen in die Schicht und Herauslaufen nach der Streuung an einen Nb- bzw. Ge-Atom.

Durch das Verhältnis $|S_{\text{Nb}}|^{\text{Nb}_3\text{Ge}}/|S_{\text{Ge}}|^{\text{Nb}_3\text{Ge}}$ wird berücksichtigt, daß der Energieverlust der α -Teilchen bei der Streuung an Nb und Ge-Atomen unterschiedlich ist und somit auch der Energieverlust beim Herauslaufen aus der Schicht. Bei Nb_3Ge sind diese Unterschiede sehr klein, das Verhältnis beträgt 1,02.

Die Schichtdicke d kann aus der Halbwertsbreite der Nb- oder Ge-Zählratenpeaks in Abhängigkeit von der Energie bzw. der hierzu proportionalen Anzahl K der Kanäle bestimmt werden:

$$d = \frac{\frac{\Delta E^{\text{Nb}}}{\text{Nb}_3\text{Ge}}}{|S_{\text{Nb}}|} = \frac{a \cdot \Delta K^{\text{Nb}}}{|S_{\text{Nb}}| \text{Nb}_3\text{Ge}} \quad (4)$$

Bei der Dickenbestimmung sehr dünner Proben ($d < 50$ nm) muß die endliche Energieauflösung der Apparatur, die eine Unschärfe ΔK_{app} mit sich bringt berücksichtigt werden:

$$d = \frac{a \sqrt{(\Delta K)^2 - (\Delta K_{\text{app}})^2}}{|S_{\text{Nb}}| \text{Nb}_3\text{Ge}} \quad (5)$$

ΔK_{app} und die Proportionalitätskonstante a zwischen Kanalzahl und Energie werden durch Eichmessungen festgelegt. Bei dieser Methode der Dickenbestimmung muß mit einem Fehler von $\pm 5\%$, jedoch mindestens ± 50 Å gerechnet werden.

Die Dicken von Nb_3Ge -Proben mit $d < 20$ nm wurden aus dem Verhältnis der Nb-Zählraten dieser Proben zu Nb-Zählraten von Proben mit bekannter (größerer) Dicke bestimmt. Der Fehler liegt hier bei 10%.

Die Dicke der für die Untersuchung der Keimbildung von Nb_3Ge in Kapitel 6 und 7 benötigten Ta- und Cr-Schichten wurde aus der Sputterzeit und einmaliger Eichmessung gemäß Gl. (5) bestimmt. Auch hierbei muß mit einem Fehler von 10% gerechnet werden.

5. Präparation der Nb_3Ge -Schichten - Der Einfluß der Apparatur

Die im folgenden beschriebene Präparation von Nb_3Ge Dünnschichtsupraleitern erfolgte durch simultanes Verdampfen oder Sputtern der beiden Komponenten von zwei räumlich getrennten Quellen. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abb. 6 skizziert.

Als Substrate dienten ein-kristalline, willkürlich orientierte Saphire der Abmessungen $50 \times 5 \times 1$ mm, die durch Wärmekontakt mit einem durch Stromdurchgang geheizten Tantalband auf ca. $850^\circ C$ erwärmt wurden. Die Temperatur wurde mit einem Infrarotstrahlungs-pyrometer auf einem Ta-beschichteten Saphir gemessen, wobei für das Emissionsvermögen der Ta-Oberfläche 0,5 angenommen wurden. Das Tantalband ist parallel zur Verbindungslinie der beiden Quellen im Abstand von ca. 50 cm angebracht und mit 10-20 Saphiren belegt. Bei Substraten die 5 cm ($\hat{=}$ 10 Substrate) voneinander entfernt sind, ist die Änderung im Nb:Ge-Verhältnis ≤ 1 . Die Raten wurden i.a. so eingestellt, daß sich in der Mitte des Ta-Bandes ein Nb:Ge-Verhältnis von 3:1 ergab.

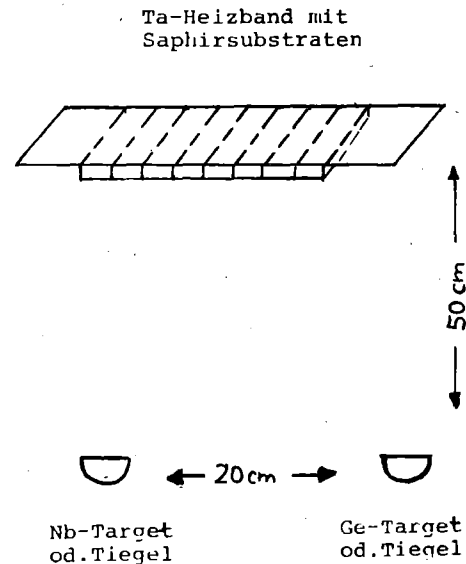


Abb.6: Anordnung von Quellen und Substraten bei der Nb_3Ge -Präparat.

Zur Herstellung der in diesem Kapitel beschriebenen NbGe-Schichten diente Germanium mit Verunreinigungen < 10 ppm, sowie im Hochvakuum zonengeschmolzenes Niob der Firma MCR, das einige 100 ppm Ta, W, und O enthält (siehe Kap. 6.1).

Für eine Präparation von Nb_3Ge -Schichten hoher Übergangstemperatur bestimmen folgende metallurgisch-physikalische Sachverhalte die Anforderungen an die Präparationsbedingungen:

- 1) Nb und Ge bilden eine reine A15-Phase nur in einem schmalen Intervall von 18 bis 25 at% Ge, wobei die stöchiometrische Zusammensetzung (25 at%Ge) nur durch Nichtgleichgewichts-Techniken wie Aufdampfen, Kathodenzerstäubung und thermische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) erreicht werden kann (siehe Kap. 2).
- 2) In der Literatur sind bislang keine erfolgreichen Versuche verzeichnet, an Nb₃Ge-Proben durch Tempern T_c-Erhöhungen zu erzielen, wenn sich zuvor andere Phasen ausgebildet hatten. Dagegen gelang es uns, aus amorphem NbGe, das durch Aufdampfen auf flüssig-Stickstoff gekühlte Substrate hergestellt wurde, eine A15-Phase mit einem T_c-onset von 17.8 K und einer Übergangsbreite von 2 K herzustellen.
- 3) Experimente, bei denen Nb₃Ge und andere A15-Supraleiter nuklearer Bestrahlung ausgesetzt wurden (Neutronen [13], α -Teilchen [25]), zeigten eine starke T_c-Degradation, die durch einen verminderten Ordnungsgrad der A15-Struktur verursacht wird. Das Verhalten verschiedener A15-Verbindungen ist ähnlich [25].

Aus Punkt 1) folgt die Anforderung an die Schichtpräparation, das Komponentenverhältnis Nb:Ge und die Substrattemperatur innerhalb enger Grenzen reproduzierbar und konstant zu halten, um die Ausbildung einer reinen A15-Phase zu gewährleisten.

Punkt 2) verschärft diese Anforderung, indem nicht nur ein über die Schichtdicke gemittelt 3:1-NbGe-Verhältnis, sondern möglichst die Einhaltung der Stöchiometrie in jeder Tiefe der Schicht gefordert wird. Dies bedeutet eine hohe zeitliche Konstanz der Beschichtungsrate während des Schichtwachstums. Wie die Ausheilversuche nämlich gezeigt haben, ist durch Tempern keine Anreicherung der stöchiometrischen A15-Phase durch Diffusions- oder Umordnungsprozesse zu erwarten, wenn andere Phasenbeimengungen aufgrund eines variierenden Komponentenangebots entstanden sind.

Ein hoher T_c -onset bei geringer Übergangsbreite wird bei resistiver Bestimmung allerdings auch dann schon gemessen, wenn die zeitliche Konstanz des korrekten Ratenverhältnisses das Wachstum einer Mindestschichtdicke d_{\min} einer stöchiometrischen A15-Phase mit hinreichender Fernordnung ermöglicht.

Die Frage, wie groß d_{\min} sein muß, kann hier nicht beantwortet werden, jedoch kann eine obere Grenze von 40 nm hierfür angegeben werden, da es uns durch Sputtern gelang schon bei diesen Dicken T_c -Werte von 20 K zu erreichen, wie Abb. 8 zeigt. Hier müssen jedoch Einschränkungen gemacht werden: Wenn Bereiche mit hohem und niedrigem T_c aneinandergrenzen, so kann durch den Proximity-Effekt das höhere T_c erniedrigt werden. Die Schichtdicke, die für ein hohes T_c notwendig ist, muß in diesem Fall $> \xi_0$ sein, wobei ξ_0 die Kohärenzlänge von Nb_3Ge ($\approx 50 \text{ \AA}$ [26]) ist. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß beim Auftreten von Fremdphasen aufgrund eines nicht-stöchiometrischen Komponentenverhältnisses durch ein epitaktisches Weiterwachsen dieser Phasen die Ausbildung der stöchiometrischen A15-Phase auch dann noch verhindert wird, wenn das Komponentenverhältnis zu einem späteren Zeitpunkt der A15-Phase entsprechend wieder 3:1 ist. Auch dieser Effekt, dessen Bedeutung für die Bildung der A15-Phase in Kapitel 7 gezeigt wird, erfordert eine zeitliche Ratenkonstanz für eine Schichtdicke $> d_{\min}$.

Punkt 3) schließlich fordert, daß die Energien der schichtbildenden Komponenten beim Auftreffen auf die Substratunterlage nicht zu groß sind, um Strukturschädigungen zu vermeiden. Während beim Aufdampfprozeß dieser Effekt keine Rolle spielt, ist eine mögliche Schädigung der Sputterschichten durch hochenergetische Teilchen durchaus zu beachten. Es ist jedoch möglich, daß ein hoher Argondruck bei der Herstellung von Nb_3Ge -Sputterschichten die Ausbildung der hoch- T_c Phase nicht allein durch Thermalisierung der Komponenten (Verhinderung von Strukturschäden), sondern auch durch eine erhöhte Verunreinigungskonzentration beeinflusst.

5.1 Die Präparation durch Elektronenstrahlverdampfen

Bei der Präparation von Nb_3Ge durch Elektronenstrahlverdampfung erwiesen sich die Punkte 1) und 2) (Reproduzierbarkeit und zeitliche Konstanz des Ratenverhältnisses $\text{Nb}:\text{Ge}$) als kritisch. Die technisch übliche Regelung der Aufdampfraten mit Schwingquarzen erwies sich hier wegen der Temperaturdrift der Quarzfrequenz und der belegungsunabhängigen Frequenzinstabilitäten als unzureichend (siehe Kap. 3).

Die T_c -Werte der auf diese Weise hergestellten Proben, lagen größtenteils unterhalb von 20 K bei Übergangsbreiten $\geq 5\text{K}$. Oft zeigte sich, daß eine Korrelation von T_c mit dem von den Quarzen angezeigten Ratenverhältnis, sowie mit dem aus Rückstreuexperimenten bestimmten Komponentenverhältnis in der Schicht nicht gefunden werden konnte. Abb. 7 gibt hierfür ein Beispiel, in der für eine feste Substratposition T_c und ΔT_c über dem mit Schwingquarzen gemessenen Ratenverhältnis (konstante Nb-Rate, variable Ge-Rate) aufgetragen ist.

Wegen des kritischen Einflusses der Ratenkonstanz auf die Übergangstemperatur von Nb_3Ge -Aufdampfschichten wurden für eine besser reproduzierbare Präparation die Raten stets mit zwei Quadrupol-Massenfiltern registriert, wie zuvor beschrieben. Zur Ratenregulierung wurden die auf einem 2-Kanal-Schreiber aufgezeichneten Ionenströme von beiden Massenfiltern konstant gehalten, indem der Emissionsstrom der Elektronenstrahl-Verdampfer bei Abweichungen nachkorrigiert wurde.

Mit der getrennten Ratenregistrierung von Niob und Germanium durch je ein Massenfilter und Einhalten einer konstanten Rate durch manuelles Nachregeln der Emission in den beiden Verdampfersystemen konnten Nb_3Ge -Schichten von 22,3 K Übergangstemperatur bei Verwendung von Nb der Firma MRC erreicht werden; Schichten mit 20-21 K sind reproduzierbar herstellbar. Die Ratenregelung der Ge-Verdampfung wird durch starke Schwankungen im Sekundenbereich erschwert, die durch Temperaturschwankungen der Schmelze hervorgerufen werden. Die Verwendung eines Bornitrid-Einsatzes für den wassergekühlten Kupfertiegelnapf brachte bei der Germaniumverdampfung eine wesentliche Verbesserung der Stabilität und Gleichmäßigkeit des Verdampfungsprozesses.

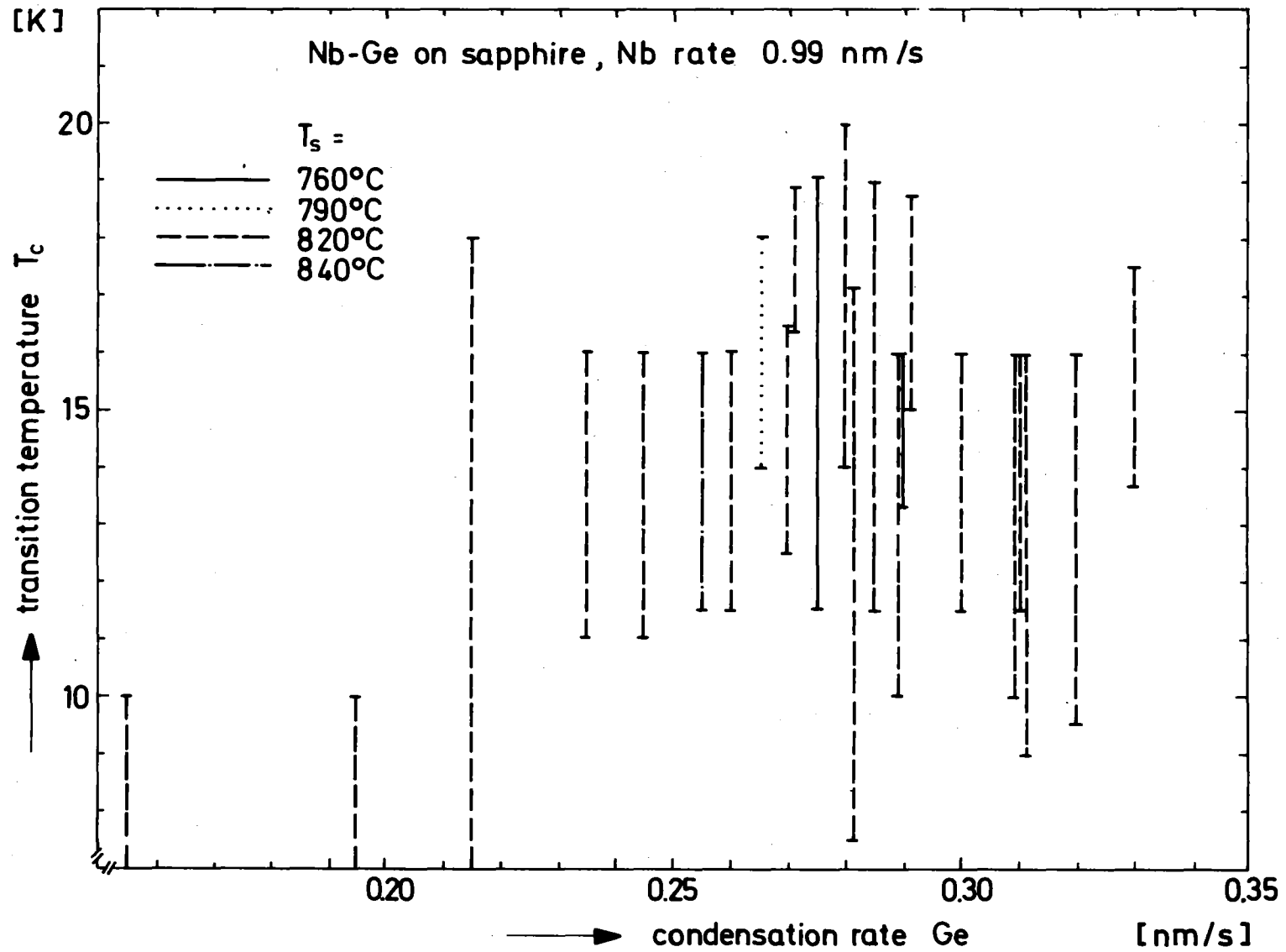


Abb. 7: Übergangstemperatur T_c und -breite ΔT_c von ~ 500 nm dicken Nb_3Ge -Aufdampfschichten als Funktion der Germanium-Rate bei konstanter Niob-Rate ($=0.99$ nm/s); Registrierung und Regelung mit Schwingquarzen.

5.2 Die Präparation durch Kathodenzerstäubung

Das gravierende Problem der Ratenkonstanz beim Aufdampfprozeß ist bei der Herstellung von Nb₃Ge-Schichten mittels Kathodenzerstäubung sehr viel weniger kritisch. Die Abstäubung erfolgt von wassergekühlten Targets, Ratenänderungen aufgrund thermischer Schwankungen der Quelle sind damit weitgehend vermieden.

Die Raten werden bestimmt durch den Argon-Ionenstrom auf die Targets, d.h. durch den Argon-Partialdruck im Rezipienten, die Hochspannung an der Anode und die magnetische Plasmafokussierung, alles Parameter, die sich hinreichend gut über Sputterzeiten von einigen Stunden konstant halten lassen. Als kritisch erweist sich beim Sputtern allerdings eine mögliche Schädigung der Schicht aufgrund der hohen Energien der auftreffenden Atome. Während die Atome beim Verdampfungsprozeß nur thermische Energie haben, treten beim Sputtern Neutralteilchen und Ionen des Sputtergases und der Targetkomponenten mit etwa eine Größenordnung höherer Energie auf. Zur Thermalisierung der Targetatome dient ein hoher Argondruck, der zu einer Vielzahl von Stößen mit Energieabgabe führt, und/oder eine Verlängerung des Weges Target - Substrat.

Durch Erhöhung des Argondruckes auf $\sim 10^{-1}$ mbar gelang es erstmals Gavalier [1], T_c-Werte >22 K mit einer Dioden-Sputteranlage zu erreichen. Das von uns verwendete Triodensystem erlaubt jedoch nur einen maximalen Arbeitsdruck von $\sim 10^{-2}$ mbar, allerdings ist der Abstand Target - Substrat mit 50 cm um eine Größenordnung höher als in einer Diodenanlage. Die mit unserer Anlage erreichten T_c-Werte bei 300 nm dicken Nb₃Ge-Schichten auf den Substraten, die auf der dem Target zugewandten Seite des Ta-Heizbandes angeordnet waren, lagen bislang unterhalb von 21 K, die Widerstandsverhältnisse waren <1,4. Beides deutet auf eine unzureichende Thermalisierung hin.

Das Auftreffen energiereicher Teilchen auf die Proben kann sehr wirksam verhindert werden, wenn man die Substrate auf der Rückseite des Trägerheizbandes befestigt, die keinen Sichtkontakt mit den Targets hat. Hier auftreffende Targetatome haben durch

wiederholte Streuprozesse mit dem Argon-Sputtergas eine 180° -Umlenkung erfahren und sind weitgehend thermalisiert. Die Wachstumsrate auf der Rückseite ist allerdings etwa 10 mal geringer als auf der Vorderseite, was relativ lange Sputterzeiten erfordert (~ 1 Stunde für eine 10 nm-Schicht). Es wurden deshalb bislang lediglich Schichten und Dicken unterhalb 100 nm hergestellt. Die Übergangstemperaturen lagen durchweg über den auf der Vorderseite erreichten Werten, als Maximum derzeit 21,4 K bei 50 nm Schichtdicke. Ähnliche Unterschiede zwischen Sputterschichten auf Vorder- und Rückseite des Substratträgers traten bei Nb_3Ge -Proben auf, die in einem RF-Diodensystem hergestellt wurden [27].

Die Sputterproben auf der Rückseite des Trägerbandes zeigen bis herab zu ~ 40 nm Übergangstemperaturen von ~ 21 K bei ~ 1 K Übergangsbreite (Abb. 8). Erst unterhalb 40 nm nimmt T_c merklich ab, verbunden mit einer Verbreiterung des Übergangs. Die Probe mit 18 nm Dicke hat einen T_c -onset von 10 K, wird jedoch bis 4,2 K nicht mehr vollständig supraleitend. Neben $T_c(d)$ zeigt Abb. 8 auch das Widerstandsverhältnis der untersuchten Sputterproben. Es ist zwar immer noch kleiner als 2, was auf einen reduzierten Ordnungsgrad deutet, jedoch ist es gegenüber den "Vorderseiten-Proben" verbessert. Abb. 8 zeigt unten den absoluten spezifischen Widerstand, der unterhalb 40 nm Schichtdicke stark zunimmt, was die Störung der Schicht, wachstumsbedingt oder aufgrund inhomogener Zusammensetzung, wieder spiegelt.⁺⁾

Messungen der kritischen Stromdichte an 40 bis 50 nm dicken Proben bei 4,2 K ergaben j_c -Werte von $1-5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ in einem Magnetfeld von 1 T. Diese Werte entsprechen etwa den j_c -Werten, die in wesentlich dickeren, annähernd phasenreinen A15-Schichten gefunden werden [28,29]. Der Volumenanteil der A15-Phase in den dünnen Schichten ist demnach schon sehr hoch.

⁺⁾ Eine Erhöhung von ρ durch den Size-Effekt kann ausgeschlossen werden, da die freien Weglängen in Nb_3Ge nur ca. 1 nm betragen.

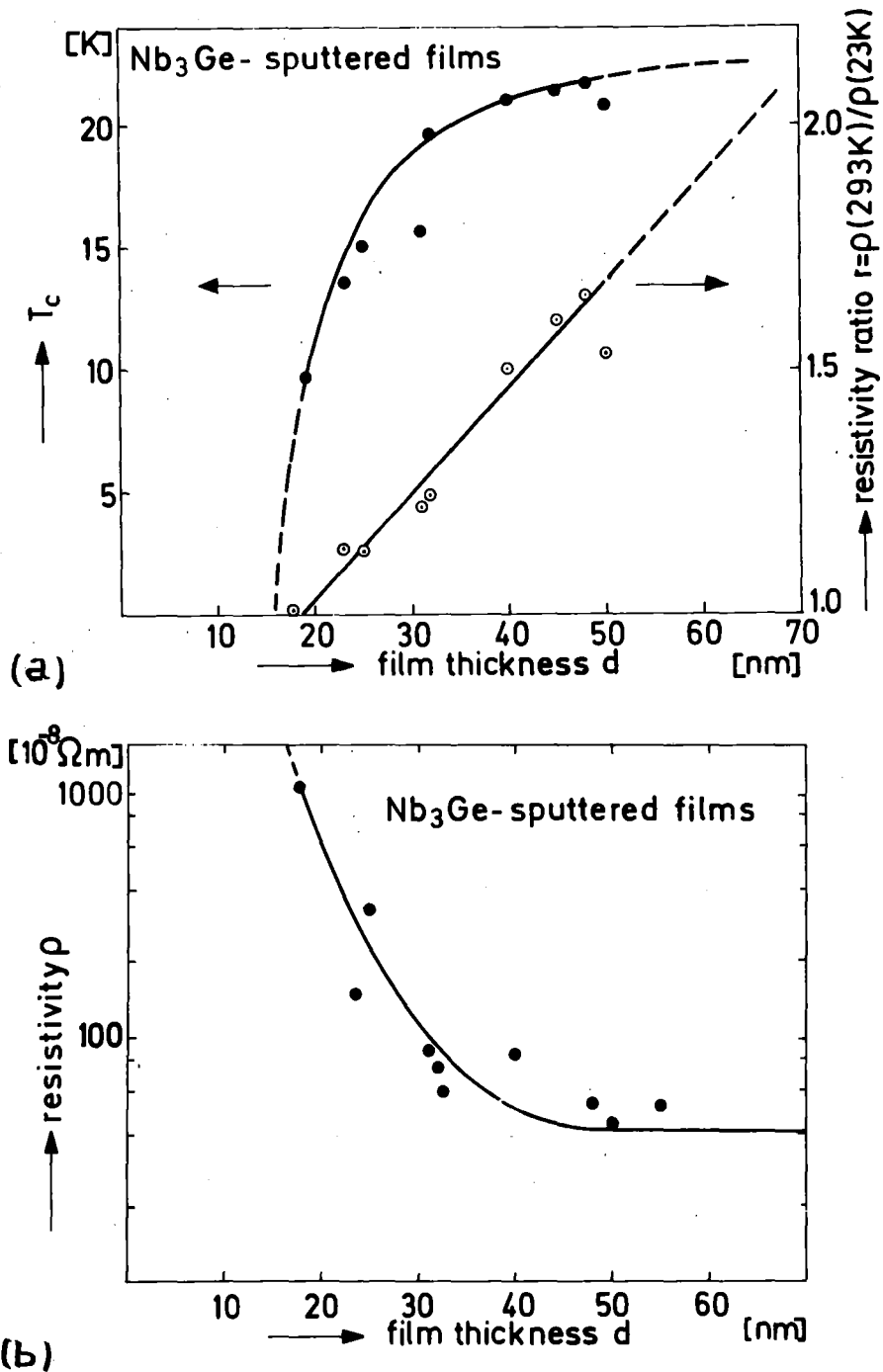


Abb. 8a: Dickenabhängigkeit der Übergangstemperatur T_c (onset) für Nb₃Ge-Sputterproben mit zugehörigen Restwiderstandsverhältnissen.

Abb. 8b: Spezifischer Widerstand von Nb₃Ge-Sputterproben bei 24 K als Funktion der Schichtdicke D .

6. Der Einfluß von Substratvorbeschichtungen und Verunreinigungen auf die Keimbildung und T_C von Nb_3Ge ; Ergebnisse und Diskussion

Im vorigen Kapitel wurden die notwendigen experimentellen Voraussetzungen für die Präparation von Nb_3Ge -Schichten mit hohen Übergangstemperaturen genannt, hinreichend sind sie hierfür jedoch nicht: Es gelang zwar durch den Einsatz der Massenspektrometer bei der Aufdampfplattenregelung Nb_3Ge mit $T_C \approx 22K$ herzustellen, allerdings waren diese Ergebnisse nicht reproduzierbar. Reproduzierbare Onset-Übergangstemperaturen liegen nur um 20,5 K. Da die Präparation beim Aufdampfen durchweg im gleich guten Vakuum ($p \sim 8 \cdot 10^{-8}$ mbar) erfolgte und die Substrattemperatur mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 10^\circ C$ eingestellt werden kann, lassen sich diese Unreproduzierbarkeiten in T_C nicht mehr auf die Apparatur zurückführen. Eine Erklärung sehen wir darin, daß die Reinheiten der Ausgangsmaterialien, obwohl diese bereits in der käuflich reinsten Form vorliegen, für T_C mitentscheidend sind. Das beste im Handel erhältliche Nb hat Verunreinigungen an Ta und O je nach Charge zwischen 150 und 1000 ppm. Hinzu kommt noch ein W-Gehalt, der etwa 1/3 des Ta-Gehaltes ist.

Einen Hinweis auf eine T_C -Beeinflussung durch geringe Mengen von Verunreinigungen ergaben unsere Experimente, bei denen T_C von Nb_3Ge durch Hinzudampfen von nur 2at% Gold auf 18 K bei Übergangsbreiten von 2 K reduziert wurde. Auch Beimengungen von 0,5 at% W äußerten sich bereits in einer T_C -Reduktion von 1-2 K gegenüber 21 K.

Da Germanium in einer sehr reinen Form mit Verunreinigungen < 10 ppm vorliegt, wird im folgenden ausschließlich der Einfluß der Nb-Reinheit auf die Supraleitereigenschaften von Nb_3Ge diskutiert. Hierzu diente als Ausgangsmaterial Nb mit einer gesamten Verunreinigungskonzentration < 10 ppm, das im Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart nach einem speziellen 3-Stufenverfahren hergestellt wurde [30, 31] (siehe Anhang A).

6.1 Der Einfluß der Nb-Sorten

Bei unseren Untersuchungen wurden folgende Niob-Sorten verwendet:

- (a) MRC-Niob (Materials Research Corp.), kommerzielle Chargen, 99.99% Reinheit (ausschl. Ta)
- (b) Niob WCT 72 (Wah-Chang Teledyne + MPI, Stuttgart):
150 at-ppm Ta, 47 at-ppm W, <1 at-ppm interstitiell gelöste Nichtmetalle (O, C, N)
- (c) E₃-Niob (Wah-Chang Teledyne + MPI, Stuttgart),
Reinheit wie (b), jedoch <10 at-ppm substitutionell gelöste Metalle (Ta, W, Ni, Fe)

Abb. 9 zeigt die T_C -Werte, Übergangsbreiten und Restwiderstandsverhältnisse zweier direkt aufeinanderfolgender 200 nm dicker Nb₃Ge-Schichtpräparationen, wobei bei der Charge 442 Niob der Firma Materials Research Corporation (MRC) und bei der Charge 443 hochreines E₃-Niob, verwendet wurde.

Die Charge mit MRC-Niob zeigt ein klares Optimum der Übergangstemperatur mit onset-Werten von 21,9 K in Abhängigkeit von der Substratposition. Diese Korrelation geht bei Verwendung des reinen E₃-Nb weitgehend verloren. Die T_C -onsets sind für alle Proben <20K und die Übergangsbreiten sehr groß. Die Widerstandsverhältnisse sind auch für die Proben mit den besten T_C -Werten noch relativ niedrig und steigen erst auf der germaniumreichen Seite, bedingt durch die Bildung der σ -Phase Nb₅Ge₃, deutlich an, wohingegen sich bei Verwendung von MRC-Nb ein deutliches Maximum bei Probenposition 7 und 8 mit Werten von 1,9 ergibt.

Um die Reproduzierbarkeit der Unterschiede in T_C , bedingt durch die verschiedenen Nb-Sorten, zu unterstreichen, sind in Abb. 10 für aufeinanderfolgende Bedampfung mit MRC- und E₃-Niob die jeweils höchsten T_C -Werte und die entsprechenden Widerstandsverhältnisse etwa 200 nm dicker Nb₃Ge-Schichten aufgetragen.

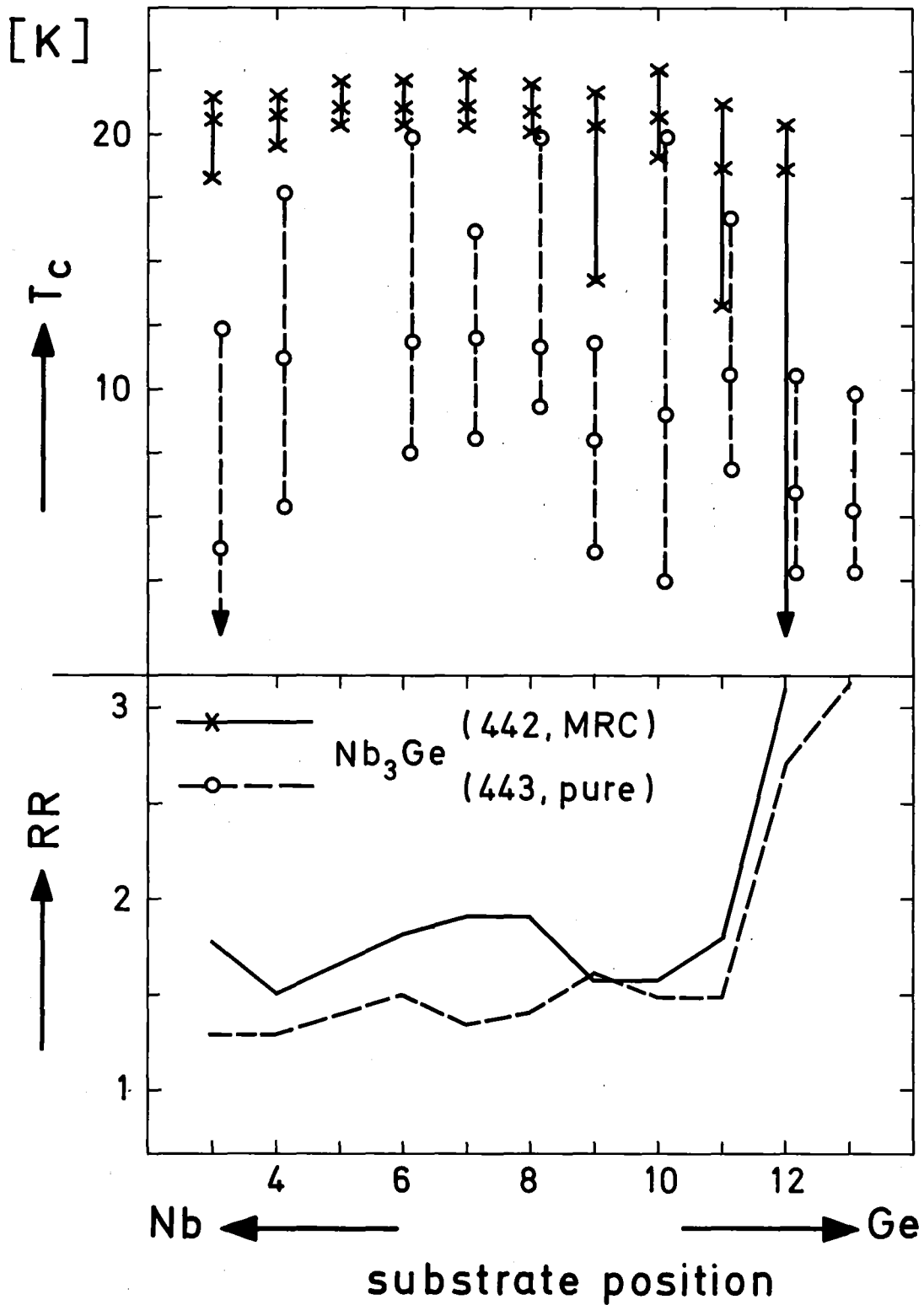


Abb. 9: Übergangstemperatur T_C , Übergangsbereich ΔT_C und Widerstandsverhältnis RR von Nb_3Ge -Schichten als Funktion der Probenposition bei Verwendung von MRC-Nb und E_3 -Nb.

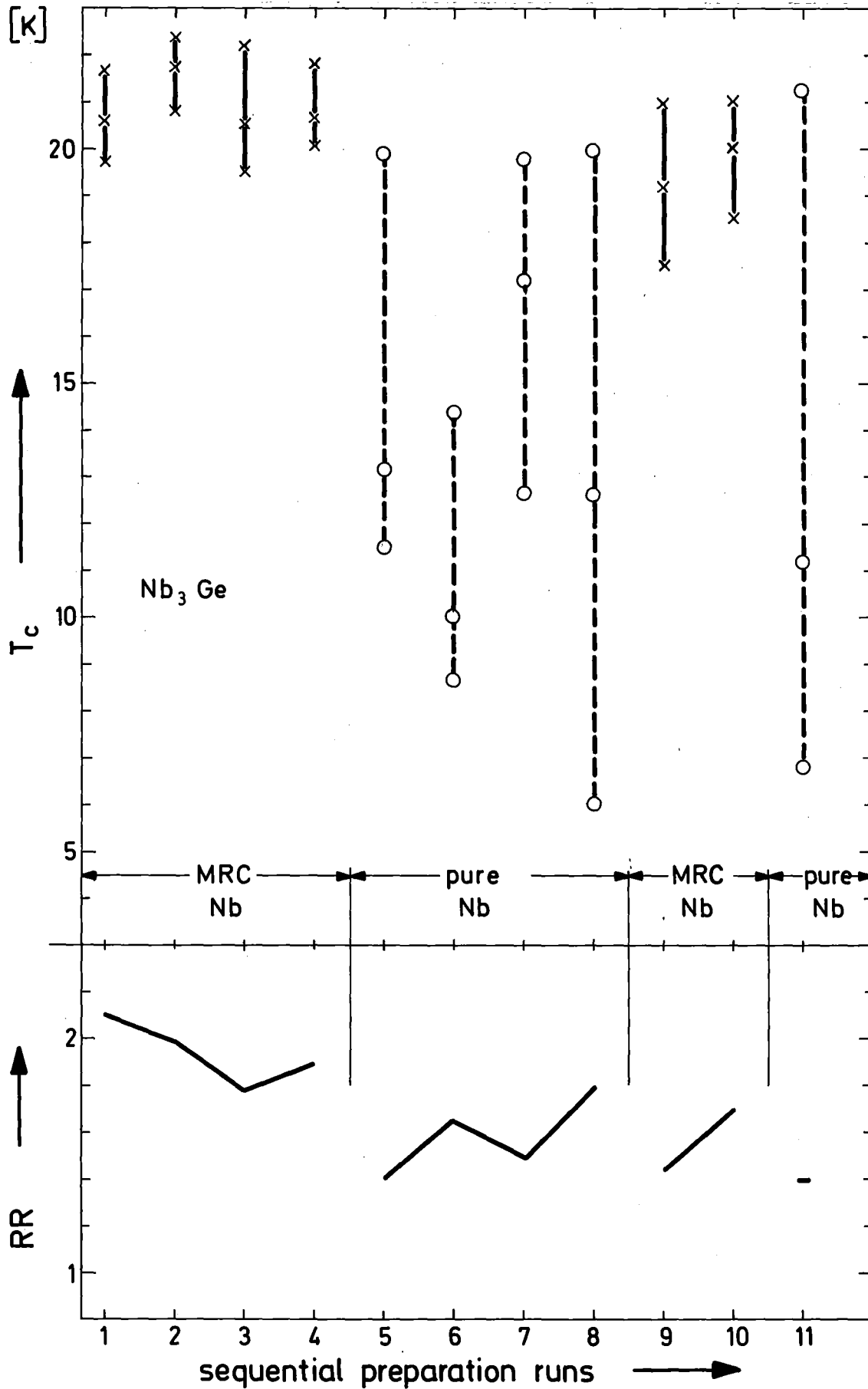


Abb. 10: Übergangstemperatur T_c , Übergangsbereich ΔT_c und Widerstandsverhältnis RR von 200 nm dicken Nb_3Ge -Schichten für aufeinanderfolgende Bedampfungsserien mit MRC-Nb und E_3 -Nb. Aufgetragen sind die jeweils höchsten T_c -Werte einer Serie.

6.2 Der Einfluß der Substratvorbeschichtung

Die Verschlechterung der supraleitenden Eigenschaften und des Widerstandsverhältnisses bei Verwendung von E_3 -Nb kann durch geeignete Vorbeschichtungen der Saphirsubstrate vollständig aufgehoben werden. Abb. 11 zeigt T_c -Werte, Übergangsbreiten und Widerstandsverhältnisse einer 200 nm dicken Nb_3Ge -Schichtserie, bei der das Ta-Heizband alternierend mit reinen Saphiren und mit Saphiren belegt war, die zuvor in der UHV-Triodensputteranlage mit einer dünnen Cr-Schicht versehen wurden. Wie Abb. 11 zeigt, führt eine Vorbeschichtung mit 15 nm Cr bei Verwendung von E_3 -Nb zu Übergangstemperaturen um 22 K (bei Probenposition 19) und schmalen Übergangsbreiten sowie Widerstandsverhältnissen von ~ 2 . Um zu untersuchen, ob für die Erhöhung von T_c eine Diffusion von Cr in die Nb_3Ge -Schicht oder die Bedeckung der Saphirsubstrate mit oxidierten Chromschichten entscheidend ist, wurde sowohl die Dicke der Chromvorbeschichtung, als auch die Dicke der Nb_3Ge -Schicht variiert.

Bei 200 nm dicken Nb_3Ge -Schichten zeigten 15 nm und 3 nm dicke Chromvorbeschichtungen keine Unterschiede in T_c und ΔT_c . Bei einer (gemittelten) Chromschichtdicke von 0,5 nm nimmt dagegen der T_c erhöhende Effekt der Vorbeschichtung ab, wie Abb. 11 zeigt. Da die bei Raumtemperatur aufgesputterten 0,5 nm dicken Cr-Schichten nicht mehr elektrisch leitend sind, ist die Ursache hierfür offensichtlich eine nicht mehr vollständige Bedeckung des Saphirs mit Cr.

Abb. 12 zeigt, daß die T_c -Werte und Widerstandsverhältnisse generell niedriger werden, wenn die Nb_3Ge -Schichtdicke auf 100 nm reduziert wird. Auf der 3 nm dicken Cr-Unterlage ergeben sich jedoch bei dieser Nb_3Ge -Schichtdicke deutlich höhere T_c -Werte als auf einer 15 nm dicken Cr-Schicht; letztere liegen sogar noch unterhalb der Werte von auf reinem Saphir gewachsenem Nb_3Ge . Da der Proximity-Effekt wegen der relativ geringen Kohärenzlänge von Nb_3Ge bei diesen Schichtdicken keinen Einfluß mehr auf T_c haben sollte, ist die Ursache hierfür wohl in einer ausgeprägteren

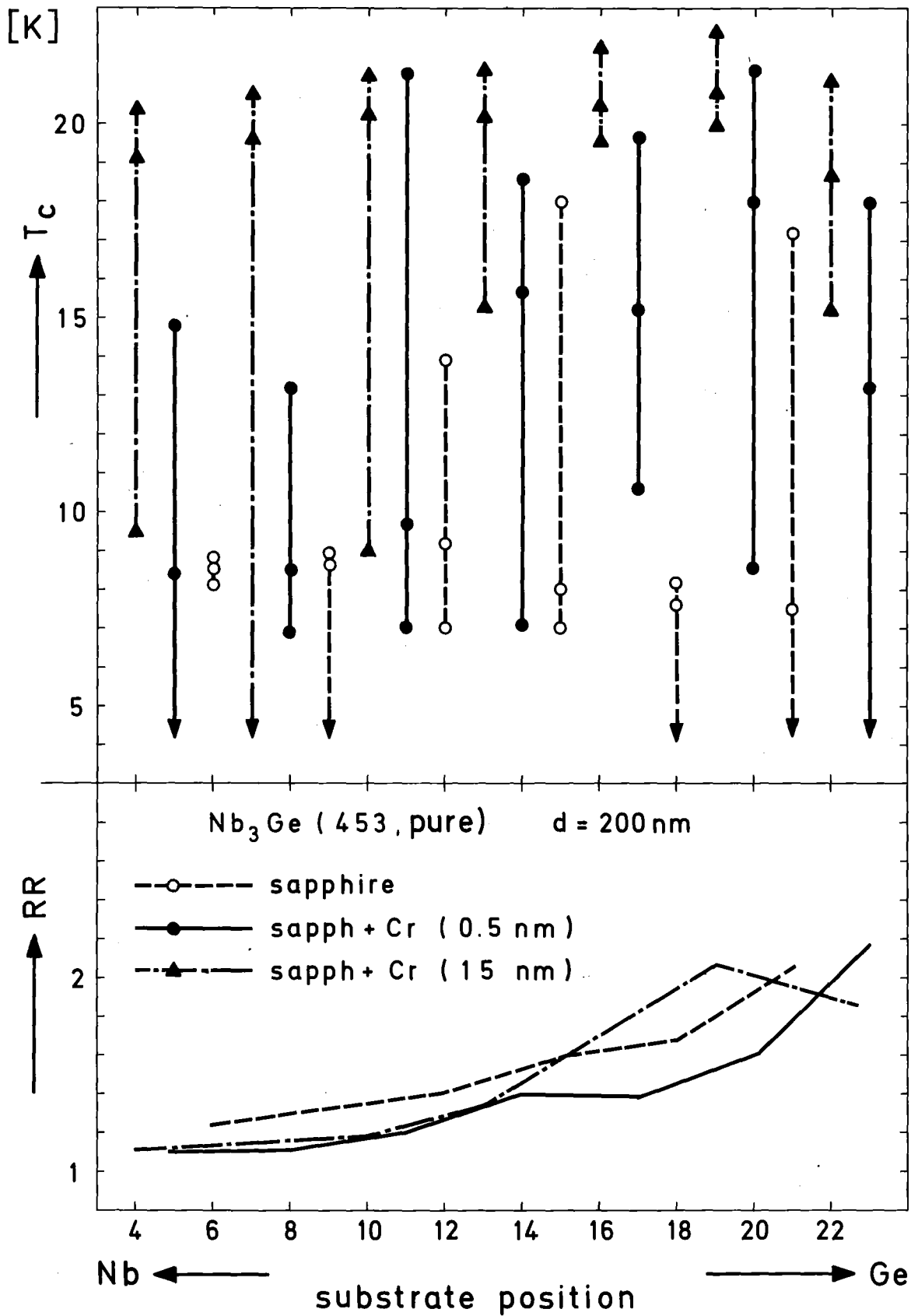


Abb. 11: Übergangstemperatur T_C , Übergangsbreite ΔT_C und Widerstandsverhältnisse RR von 200 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf Saphir, auf mit 15 nm und 0,5 nm Cr vorbeschichtetem Saphir, in Abhängigkeit der Probenposition bei Verwendung von E_3 -Nb.

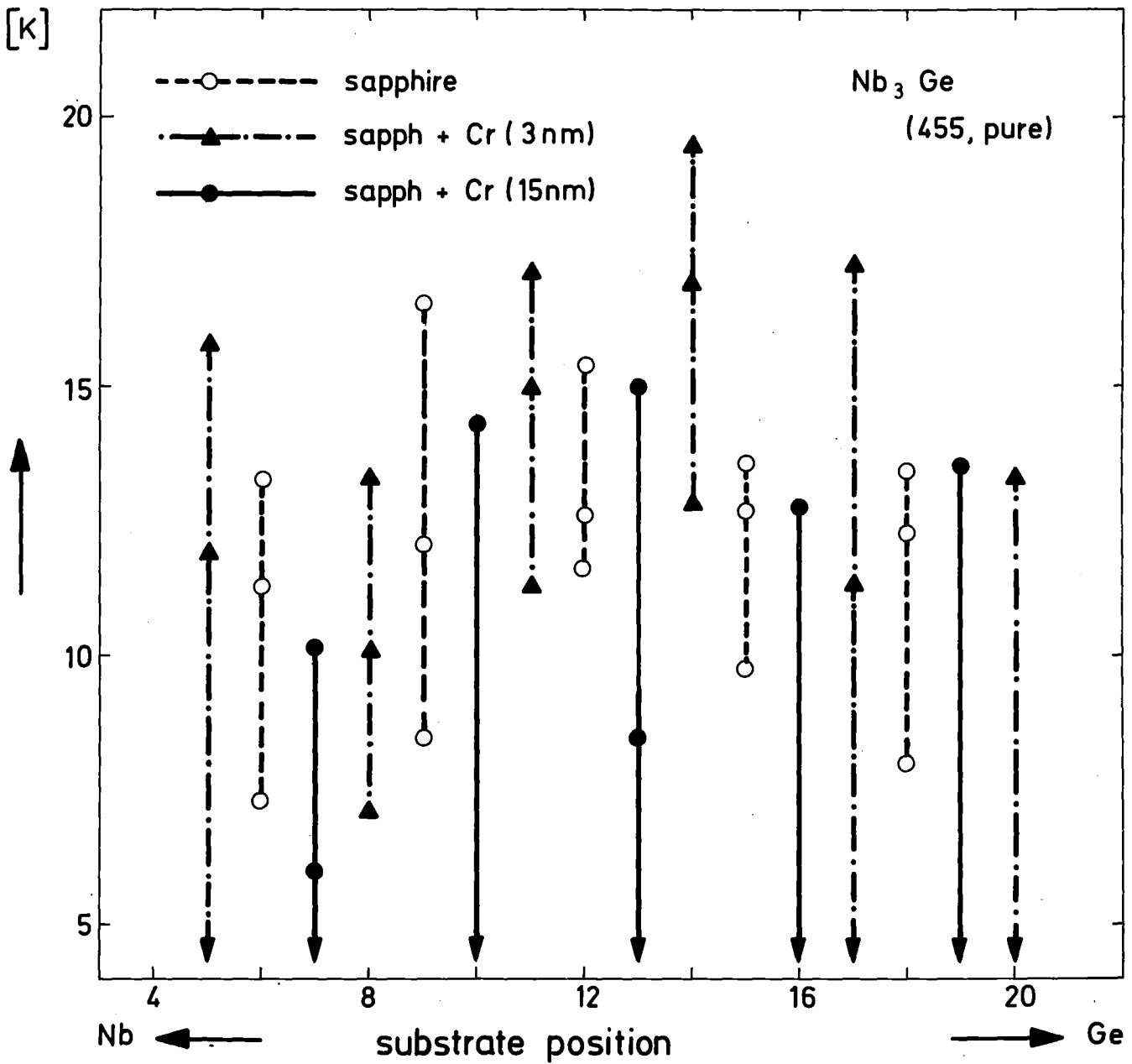


Abb. 12: Übergangstemperatur T_c , Übergangsbreite ΔT_c von 100 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf Saphir, auf mit 15 nm und 3 nm Cr vorbeschichtetem Saphir; als Funktion der Probenposition bei Verwendung von E_3 -Nb.

Diffusionszwischenschicht von Cr, Nb und Ge zwischen der Nb₃Ge-Schicht und der Chromunterlage oder in einer Diffusion von Cr in die Nb₃Ge-Schicht zu suchen. Die Ergebnisse zeigen, daß eine optimale T_c-Erhöhung durch Cr-Vorbeschichtung dann erreicht wird, wenn die Saphiroberfläche gerade mit Cr bedeckt ist. Diffusion zwischen Cr, Nb und Ge scheint für T_c abträglich zu sein (siehe auch Kap. 6.5).

6.3 Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Nb₃Ge-Schichtdicke

Die zuvor beschriebenen Experimente deuten darauf hin, daß die Substratvorbeschichtungen das anfängliche Nb₃Ge-Schichtwachstum beeinflussen. Dieses Anfangswachstum und seine Auswirkungen bei größeren Schichtdicken war Gegenstand der folgenden Experimente, bei denen die Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Schichtdicke auf reinen und vorbeschichteten Substraten untersucht wurde.

Abb. 13 zeigt die Dickenabhängigkeit von T_c für Nb₃Ge-Proben mit E₃-Niob, die auf 3 nm dick verchromten Saphiren aufgedampft wurden. T_c wächst zunächst stark mit der Schichtdicke d, strebt aber oberhalb von 200 nm einem Sättigungswert zu. Bei der 600 nm dicken Probe liegt der onset bei 23 K. Die Übergangsbreiten nehmen mit zunehmender Dicke ab, das Widerstandsverhältnis konvergiert gegen den Wert 2,15. Die Schichten mit Dicken unterhalb von 50 nm haben ein Widerstandsverhältnis <1 was auf einen hohen Störgrad schließen läßt.

Eine Vorbeschichtung der Saphire mit 10-20 nm Ta bewirkt ebenfalls eine T_c-Erhöhung gegenüber reinen Saphiren: Bei dicken Nb₃Ge-Schichten >200 nm werden ähnlich hohe T_c-onsets erreicht (22,9 K bei 600 nm) wie bei Cr-Vorbeschichtung. Ein starker Abfall von T_c mit abnehmender Dicke der NbGe-Schicht beginnt sogar erst unterhalb von 50 nm, wie Abb. 14 zeigt. Hier ist die Dickenabhängigkeit T_c(d) für NbGe-Schichten (E₃-Niob) auf reinem Saphir, auf Saphir mit ca. 15 nm Ta und auf Saphir mit ca. 10 nm Ge-Vorbeschichtung aufgetragen. Die verschiedenen Proben gleicher

Dicke gehören zur selben Aufdampfserie. Es sind jeweils die besten T_c -Werte einer Serie aufgetragen, wenn ihr onset >9 K war. Für $T_c < 9$ K sind dagegen bei reinen und Ta-vorbeschichteten Saphiren die Werte berücksichtigt worden, die zum Nb:Ge-Verhältnis von 3:1 gehören, um den Einfluß von Niob zu verringern. Für Dicken <20 nm liegen die T_c -onset-Werte der auf Ta gewachsenen Schichten unterhalb von $4,2$ K; das Widerstandsverhältnis weist auf eine stark gestörte Schicht hin, was den Ergebnissen bei Cr-Vorbeschichtung entspricht. Der T_c -Anstieg bei ~ 40 nm ist mit einem Ansteigen des Widerstandsverhältnisses verbunden, was auf die Ausbildung einer "guten" A15-Phase schließen läßt.

Auf reinem Saphir aufgedampfte Proben zeigen bis zu 8 nm noch T_c -onsets $\geq 4,2$ K und Widerstandsverhältnisse ≥ 1 . Bei den Dicken um 40 nm, wo sich auf Ta die "gute" A15-Phase entwickelt, fällt das Widerstandsverhältnis der Proben ohne Vorbeschichtung wieder leicht ab. Wäre die A15-Phase von Beginn an gewachsen, so sollte das Widerstandsverhältnis kontinuierlich mit d ansteigen. Die T_c -Werte der Proben mit $d < 40$ nm müssen demnach einer anderen Phase zugeschrieben werden, wofür ausgeschiedenes Nb in Frage kommt.

Ähnlich sind die Ergebnisse auf mit Ge vorbeschichtetem Saphir. Das deutlich zu erkennende Maximum des Widerstandsverhältnisses zeigt an, daß sich zunächst eine falsche Phase mit einem hier sogar relativ guten Ordnungsgrad ausgebildet hat, aus der die A15-Phase erst im Laufe des Schichtwachstums herauswachsen muß. Die T_c -Werte dieser Proben sind noch schlechter als die der auf reinem Saphir gewachsenen. Diese negative Beeinflussung des Schichtwachstums durch Ge ist sogar bei einer 200 nm dicken Probe und Verwendung von MRC-Niob, was ja für die Keimbildung wichtige Verunreinigungen enthält, spürbar.

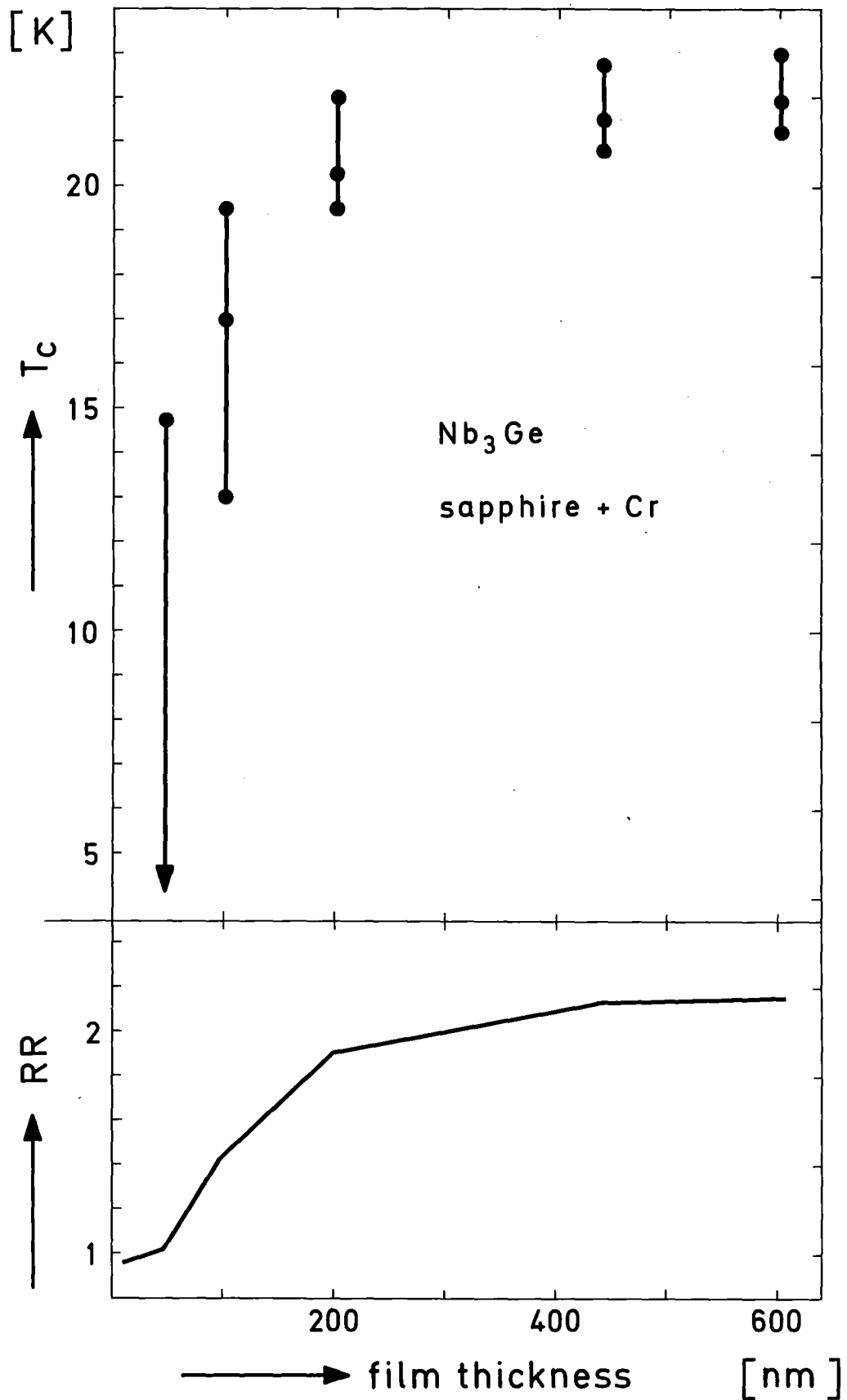


Abb. 13: Übergangstemperatur T_C , Übergangsbreite ΔT_C und Widerstandsverhältnis RR als Funktion der Nb_3Ge -Schichtdicke für Nb_3Ge -Proben auf mit 3 nm Cr vorbeschichteten Saphiren bei Verwendung von E_3-Nb .

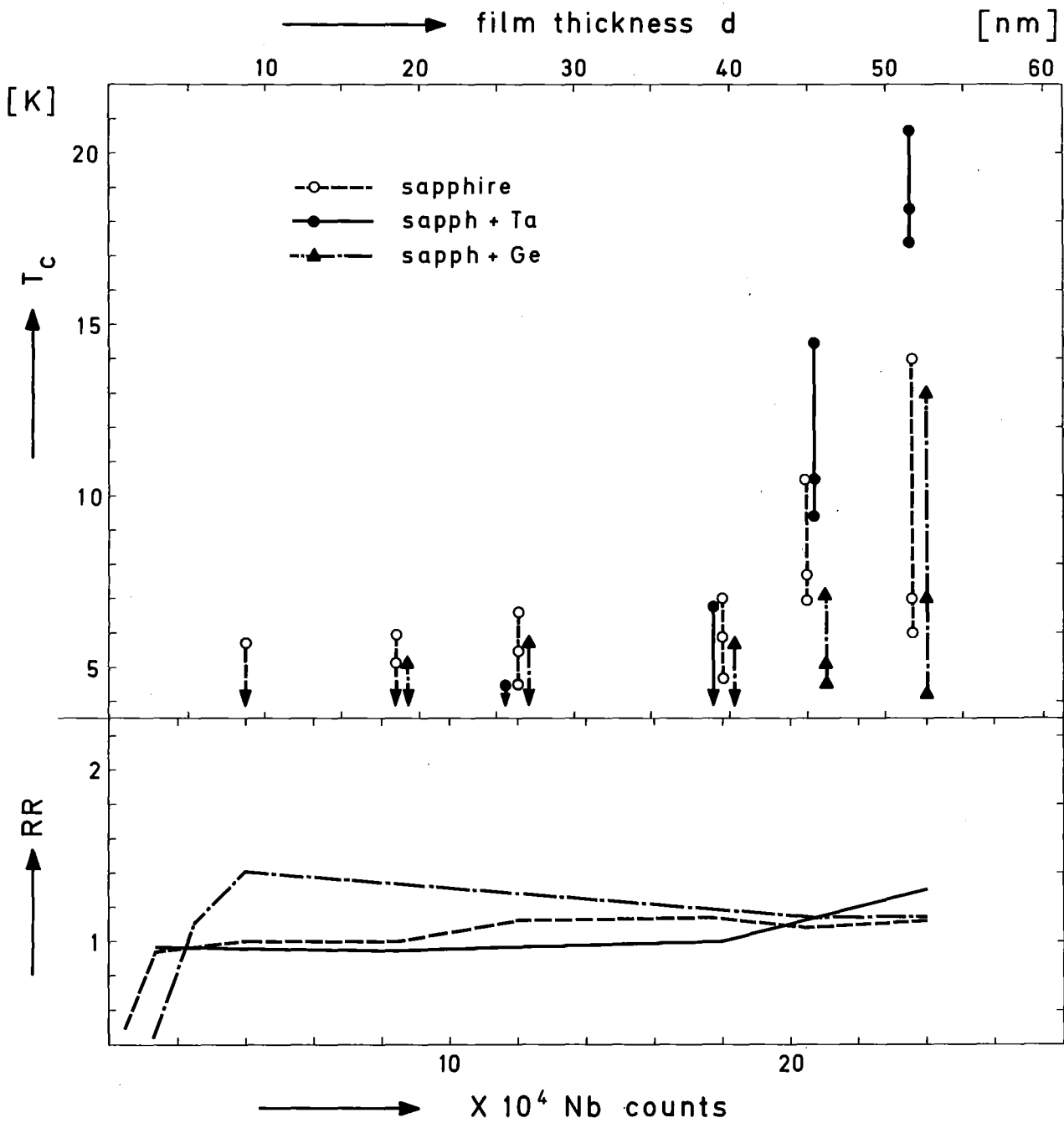


Abb. 14: Übergangstemperatur T_C , Übergangsbreite ΔT_C und Widerstandsverhältnis RR als Funktion der Nb_3Ge -Schichtdicke für verschieden beschichtete Saphire bei Verwendung von E_3Nb : unbeschichtete Saphire, Saphir mit 15 nm Tantalvorbeschichtung, Saphir mit 10 nm Ge-Vorbeschichtung.

6.4 Mögliche Ursachen für die Beeinflussung von T_C und Phasenwachstum

In den vorangehenden Abschnitten 6.1 bis 6.3 wurde gezeigt, daß bei Verwendung von MRC-Niob anstelle von Reinstniob E_3 , sowie bei geeigneten Substratvorbeschichtungen verglichen mit reinem Saphir eine Erhöhung von T_C und Förderung des Nb_3Ge -Phasenwachstums auftritt.

Im folgenden wollen wir zunächst experimentell drei mögliche Ursachen für diesen Sachverhalt ausschließen, die mit den geänderten Präparationsbedingungen bei der Herstellung der "guten" Nb_3Ge -Schichten verbunden sind:

- (a) ein unterschiedlicher Komponenteneinbau
- (b) eine veränderte Substrattemperatur
- (c) eine Aufnahme von Verunreinigungen in die A15-Struktur

Zu (a):

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse von T_C -onset und Übergangsbreite auf Cr, Ta, Ge und Saphir liegt darin, daß die verschiedenen Unterlagen einen unterschiedlichen Einbau des gegenüber Niob niedrig schmelzenden Germaniums in die Schicht zur Folge haben können. Eine eingehende Untersuchung des Nb:Ge-Verhältnisses in Abhängigkeit der Schichtdicke bei konstanten Aufdampfzeiten, über die im Anhang B berichtet wird, ergab keine unterlagenabhängigen Änderungen im Nb-Einbau und im Ge-Einbau erst bei Dicken <20 nm, wobei auf Ta der Ge-Einbau am Anfang höher und auf Cr und Saphir niedriger als in der NbGe-Schicht ist. Da sich auf Chrom und Saphir nur geringe Unterschiede ergeben und die Ausbildung der A15-Phase auf Cr und Ta erst für Dicken >20 nm zu beobachten ist, kann der Effekt eines unterlagebedingten unterschiedlichen Niob- oder Germaniumeinbaus in die NbGe-Schicht nicht die Ursache für die unterschiedlichen T_C -Werte sein.

Zu (b):

Eine weitere Erklärung wäre, daß die Oberflächentemperatur eines reinen Saphirs von der eines Cr-beschichteten Saphirs verschieden ist und sich somit verschiedene Bedingungen für das Schichtwachstum ergeben. Infrarotspektrometrische Messungen der Oberflächen-

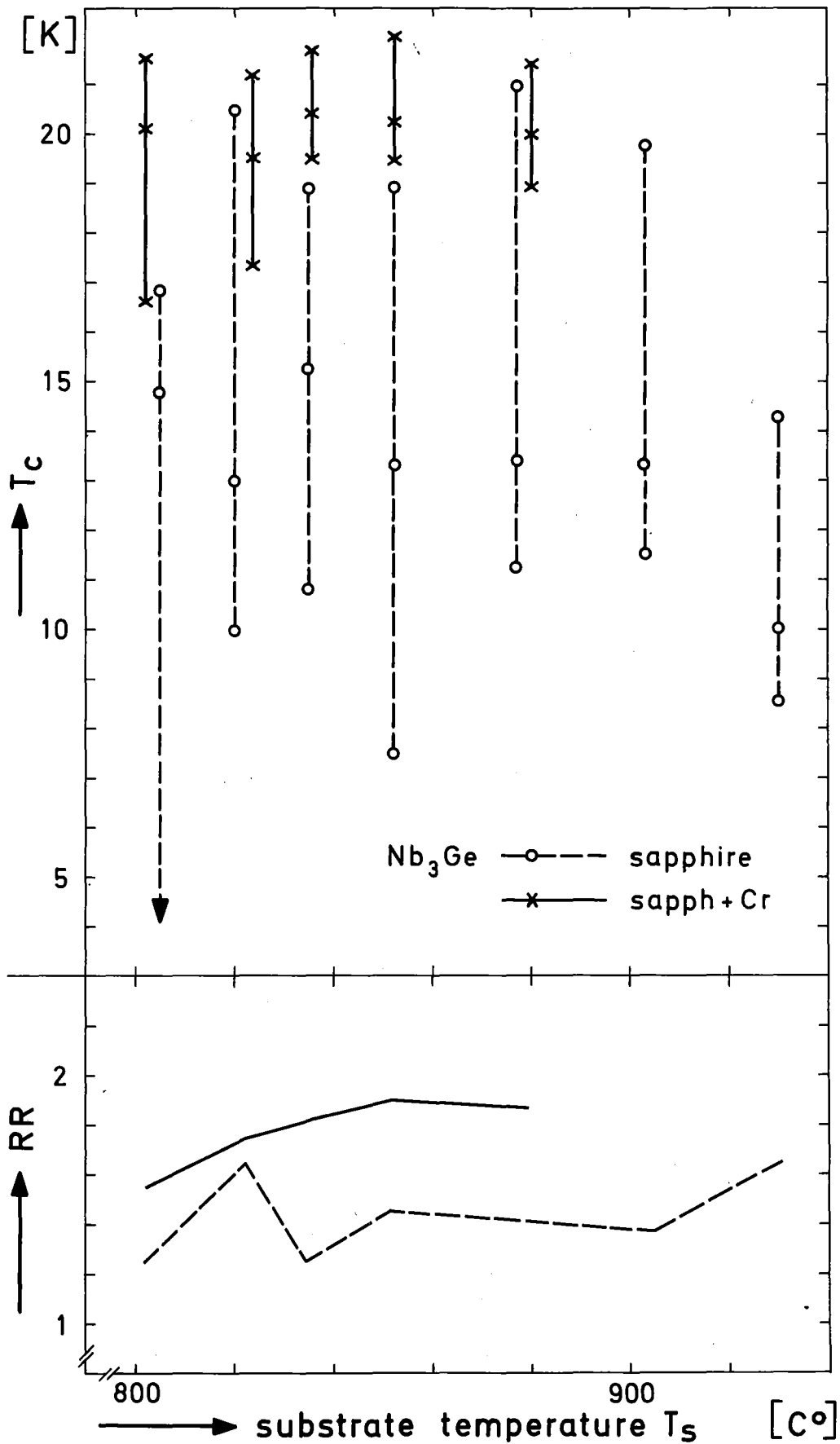


Abb. 15: Übergangstemperatur T_C und Übergangsbreite ΔT_C als Funktion der Substrattemperatur, T_S für 200 nm dicke Nb₃Ge-Schichten auf Saphir und auf Cr-beschichtetem Saphir bei Verwendung von E₃-Nb.

temperatur auf beschichteten und unbeschichteten Saphiren zeigen jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit von $\pm 50^{\circ}\text{C}$ keine Unterschiede. Andere Autoren [8] kamen zu dem Ergebnis, daß bei der Präparation von Nb_3Ge mit $T_c > 20 \text{ K}$ unter verschiedenen reinen Bedingungen, die allerdings ausschließlich durch die Restgase im Rezipienten festgelegt waren, unterschiedliche Substrattemperaturen erforderlich sind. Jedoch führt auch eine Variation der Substrattemperatur bei auf reinem Saphir gewachsenen Schichten zu keiner Verbesserung von T_c , wie Abb. 15 zeigt. Zwischen 820°C und 900°C ist keine Abhängigkeit zu erkennen, für höhere und niedrigere Temperaturen fällt T_c ab.

Bei mit Cr vorbeschichteten Saphiren als Substrat liegt die optimale Präparationstemperatur bei ca. 860°C .

Zu (c):

Schließlich bleibt noch die Möglichkeit, daß Verunreinigungen von einigen 100 ppm in der A15-Phase für ein hohes T_c notwendig sind und bei Verwendung von $\text{E}_3\text{-Nb}$ durch Diffusion von Cr oder Ta aus den Vorbeschichtungen in die A15-Phase gelangen, bzw. bei Verwendung von MRC-Nb ständig angeboten werden. Hiergegen spricht zum einen die Tatsache, daß sich bei sehr großen Schichtdicken $d \approx 600 \text{ nm}$ schließlich auch auf reinem Saphir mit Reinstniob sehr hohe T_c -onset-Werte ergeben ($22,9 \text{ K}$), wie die Abb. 19 in Kap. 7.2 zeigt, zum anderen kann aus folgenden Experimenten geschlossen werden, daß eine T_c -Erhöhung durch Verunreinigungen sehr unwahrscheinlich ist:

Abb. 16 zeigt die Ergebnisse einer Auger-Analyse einer mit $\text{E}_3\text{-Nb}$ hergestellten 200 nm dicken Nb_3Ge -Schicht auf 50 nm dick verchromtem Saphir [32].

Auch wenn die Verbreitung der Flanken bei dem Chrompeak nicht auf die nur endlichen Abtragungsschritte der Schicht beim Sputterprozeß gedeutet wird, sondern durch Diffusion von Cr in die Nb_3Ge -Schicht, wäre in einer Tiefe von 40 nm in der Nb_3Ge -Schicht die Cr-Konzentration bis auf die Nachweisgrenze von 1000 ppm abgesunken. Nimmt man einen exponentiellen Verlauf der Cr-Konzentra-

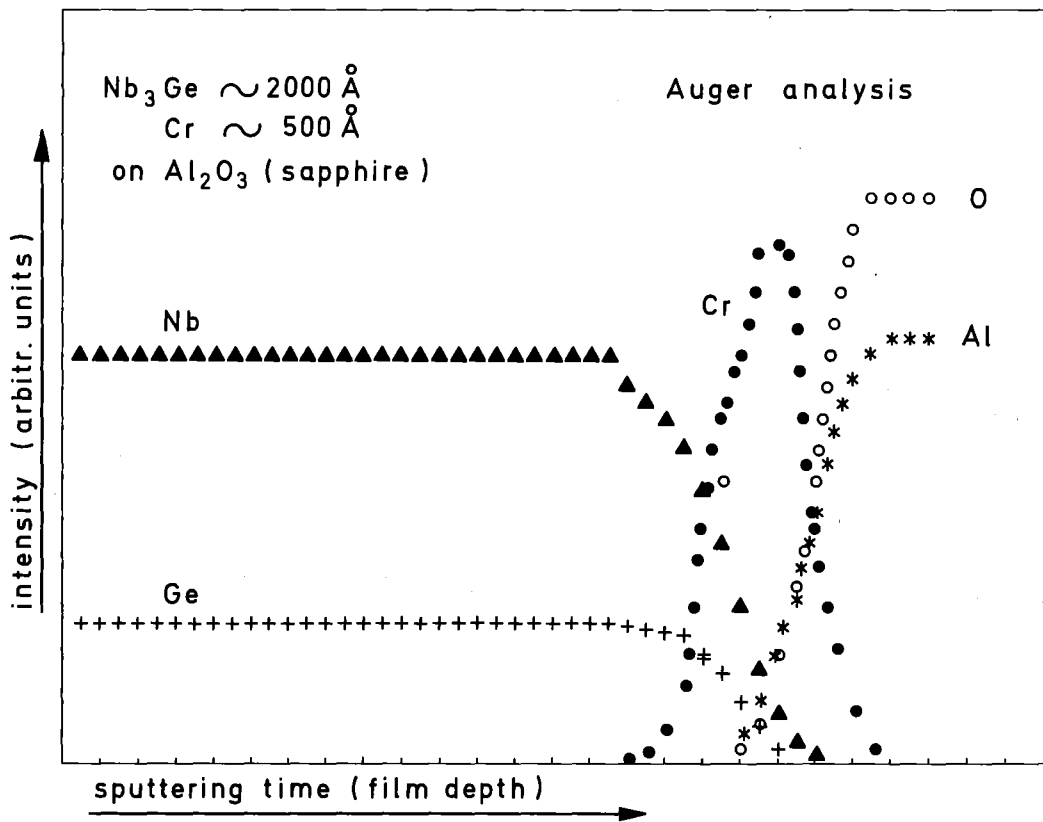


Abb. 16: Auger-Analyse einer 200 nm dicken, mit E₃-Nb hergestellten Nb₃Ge Probe auf mit 50 nm Cr vorbeschichtetem Saphir.

tion an, so wäre in einer Tiefe von 100 nm der Cr-Gehalt <10 ppm. Der Gehalt von restlichem Chrom in der NbGe-Schicht (oder A15-Phase) ist also schwerlich dafür verantwortlich zu machen, daß Schichten auf Chrom mit Dicken >100 nm T_c -onsets oberhalb von 20 K zeigen.

Noch empfindlicher als bei einer Auger-Analyse ist der Nachweis von Verunreinigungen mittels SIMS. Allerdings ist bei dieser Methode die Tiefenauflösung in der Nähe der Substrate schlechter. SIMS-Messungen an 200 nm dicken Nb₃Ge-Proben auf mit Ta und Cr vorbeschichteten Saphiren zeigen, daß in einer Tiefe von 40 nm der Cr- bzw. Ta-Gehalt unterhalb von 100 ppm liegt [32]. Da Schichten mit Dicken <40 nm nur T_c -Werte <20 K besitzen und der Ta- bzw. Cr-Gehalt mit zunehmender Schichtdicke weiter abnimmt, müßte eine T_c -Erhöhung durch Verunreinigungen schon erfolgen, wenn diese in einer Konzentration kleiner als 100 ppm vorliegen.

Da die Oberflächen der Ta- bzw. Cr-Vorbeschichtung oxidiert sind, bleibt noch die Möglichkeit einer T_c -Erhöhung durch Sauerstoff-Diffusion in die NbGe-Schicht.

Hierzu wäre folgendes zu sagen: Ta-Oxid ist thermodynamisch stabiler als Nb-Oxid, was wiederum stabiler als Cr-Oxid ist. Nimmt man an, daß die Bindungsenergie von Sauerstoff in Nb₃Ge etwa gleich der von Nb ist, so wäre von der Cr-Unterlage eine Sauerstoffabgabe zu erwarten, von der Ta-Unterlage jedoch nicht. Trotzdem erhöhen beide Unterlagen T_c . Eine Analyse mittels Kernreaktion an einer 60 nm dicken Nb₃Ge-Probe [33], die mit E₃-Nb hergestellt wurde, zeigte bis zur Nachweisgrenze von 0,1% keinen Sauerstoff in der Schicht, obwohl zu Beginn der Bedampfung während des Wachstums der ersten 2 nm ein Sauerstoffpartialdruck von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt wurde. Eine Diffusion von O₂ in Nb₃Ge scheint somit nur in einem sehr geringen Maße zu erfolgen.

Der Ausschluß der drei genannten möglichen Beeinflussungen von T_c und Phasenwachstum führt uns zu der Annahme, daß ein keimbildungsfördernder Mechanismus an der Grenzfläche Substrat/NbGe-Schicht wirksam ist.

Durch die oxidierten Vorbeschichtungen bzw. die Verunreinigungen in MRC-Niob wird die Nukleation der hoch- T_c A15-Phase Nb_3Ge gefördert. Verantwortlich hierfür ist die Anwesenheit von Sauerstoff (oder anderer geeigneter Verunreinigungen).

Der experimentelle Nachweis für die Wirksamkeit von Sauerstoff bei der A15-Keimbildung wird im folgenden Abschnitt 6.5 erbracht.

6.5 Der Einfluß von Verunreinigungen (Sauerstoff) zu Beginn des Schichtwachstums

Um die Frage zu klären, ob für den positiven Einfluß der im MRC-Niob enthaltenen Verunreinigungen auf das A15-Schichtwachstum der Anteil an Schwermetallen (Ta, W) oder der im Nb gelöste Sauerstoff verantwortlich ist, wurden NbGe-Schichten mit WCT-Nb hergestellt. Diese Nb-Serie besitzt den gleichen geringen Gehalt an Gasen wie E_3 -Nb, jedoch ca. 150 at-ppm Ta und 47 at-ppm W. Es zeigten sich hierbei die gleichen Unterschiede von T_c und ΔT_c auf reinem Saphir und mit Ta beschichtetem Saphir wie bei Verwendung von E_3 -Nb. Der höhere Ta- und W-Gehalt im WCT-Nb verbessert T_c und ΔT_c verglichen mit E_3 -Niob nicht, er zeigt keinen Einfluß auf die Keimbildung.

Die Unterschiede in T_c und ΔT_c bei Verwendung von MRC-Nb und E_3 -Nb müssen demnach durch den höheren Sauerstoffgehalt im MRC-Nb verursacht werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist dabei, wenn er nur auf die Keimbildung wirkt, nur zu Beginn des Schichtwachstums erforderlich. Um dies zu überprüfen, wurden Aufdampfexperimente durchgeführt, bei denen die Saphire auf dem Ta-Heizband zunächst zur Hälfte durch eine Blende abgedeckt blieben. Auf die freie Saphirhälfte wurde dann eine ca. 5 nm dicke Nb_3Ge -Schicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgedampft. Danach wurde durch Schließen des Dosierventils der Gesamtdruck auf $5 \cdot 10^{-8}$ mbar abgesenkt. Währenddessen wurden

weitere 2,5 nm Nb₃Ge aufgedampft. Danach wurde die Blende geöffnet und auf den gesamten Saphir eine ca. 80 nm dicke Nb₃Ge-Schicht aufgedampft.

Die Abb. 17 zeigt die drastischen Unterschiede der T_c-Werte und Widerstandsverhältnisse der NbGe-Schichten auf den beiden Saphirhälften. Die Anwesenheit von Sauerstoff zu Beginn des Wachstums hat ein deutliches Maximum von T_c mit Werten von 21 K und des Widerstandsverhältnisses bei Position 9 zur Folge. Die ohne Sauerstoff aufgewachsenen Schichten zeigen hier ebenfalls ein Maximum von T_c, jedoch liegt der Werte mit 17,8 K erheblich niedriger. Die Übergangsmitten liegen bis zu 10 K niedriger. Das Widerstandsverhältnis ist auf der Nb-reichen Seite sehr groß und etwa dort minimal, wo die besten T_c-Werte erreicht werden. Auf der Ge-reichen Seite ergibt sich auf beiden Saphirhälften ein Ansteigen des Widerstandsverhältnisses, was durch die σ -Phase Nb₅Ge₃ bedingt ist. Jedoch sind die Werte bei den Schichten, bei denen zu Beginn des Wachstums Sauerstoff anwesend war, etwas niedriger. Ähnlich wie bei Ta- und Cr-Vorbeschichtungen werden durch den Sauerstoff die Widerstandsverhältnisse auf der Nb-reichen Seite stark reduziert.

Dies wird bestätigt durch das Verhalten einer reinen Niobschicht. Das Widerstandsverhältnis einer 200 nm dicken, bei 800°C aufgedampften Nb-Probe wird von 50 auf 10 reduziert, wenn zu Beginn des Wachstums während der ersten 5 nm ein Sauerstoffpartialdruck von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt wird. Der Sauerstoff hat offensichtlich einen stark reduzierenden Einfluß auf die Beweglichkeit der Nb-Atome und verhindert deren Clusterung und Ausscheidung. Dieses Ergebnis steht auch in Übereinstimmung mit den Aussagen anderer Autoren [34,35,36], die eine Stabilisierung der amorphen Phasen von Ta, W und Nb durch Sauerstoff finden. - Die starke Störung der Schicht scheint die beste Voraussetzung für das Wachsen einer guten A15-Phase zu sein.

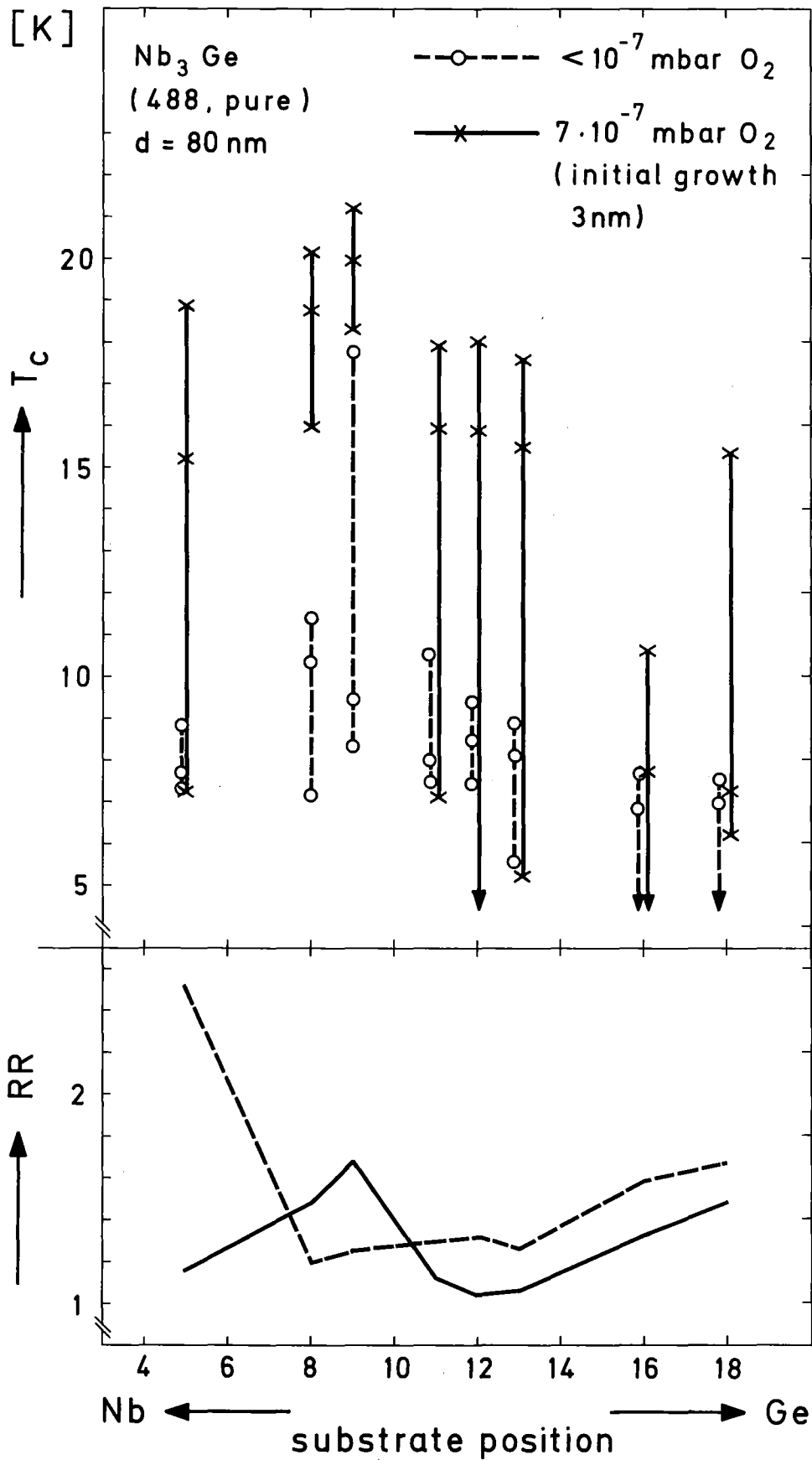


Abb. 17: Der Einfluß von Sauerstoffzusatz zu Beginn des Wachstums auf T_c , ΔT_c und RR bei einer 80 nm dicken Nb_3Ge -Probe auf Saphir (E_3-Nb).

In Kap. 7 wird gezeigt, daß eine "in-situ"-Vorbeschichtung der Saphire mit Niob, die Keimbildungsschwierigkeiten auf reinem Saphir noch verstärkt und T_c noch weiter absenkt. Auch dieses Nukleationshemmnis wird durch Sauerstoff weitgehend abgebaut: Wenn zu Beginn der Präparation Sauerstoff zugesetzt wird, zeigt eine 80 nm dicke NbGe-Schicht auf dem mit Nb vorbedampften und unbedampften Teil des Saphirs gleiche hohe T_c onset-Werte von 21 K bei Übergangsbreiten von 2 K.

Die mehrfach nachgewiesene, keimbildungsfördernde Wirkung des Sauerstoffs legt die Vermutung nahe, daß die Reduzierung der Beweglichkeit der Komponenten Nb und Ge bei mit Cr bzw. Ta beschichteten Saphiren durch die Oxide auf den Oberflächen dieser Vorbeschichtungen zustandekommt. Da Cr und Ta in unserer Apparatur nicht wie Nb "in situ" aufgebracht werden können, mußte auf eine Klärung dieser Frage bislang verzichtet werden.

6.6 Der Einfluß von ständigem Verunreinigungszusatz auf T_c und Schichtwachstum

Die bisherigen Ausführungen sollen nicht den Anschein erwecken, daß die Präparation von Nb₃Ge unter "schmutzigen" Bedingungen oder mit verunreinigten Materialien stets zu höheren T_c -Werten führt. Wir möchten nochmals betonen, daß die gefundene T_c -Erhöhung nur eine Folge der verbesserten Keimbildung der A15-Phase ist. Die ständige Anwesenheit von Sauerstoff auch nach Beendigung des Keimbildungsprozesses kann für das weitere Schichtwachstum nachteilig sein. Auch ist anzunehmen, daß ein Einbau von geringen Mengen Ta oder W in die A15-Phase zu einer T_c -Reduktion führt.

Tabelle 2 zeigt u.a. aufeinanderfolgende Chargen mit den UHV-zonen-geschmolzenen Nb-Sorten E₃-Nb (Ta + W < 10 at-ppm) und WCT-Nb (Ta + W ≈ 200 at-ppm). Bei allen aufgelisteten Schichten wurden die ersten 5 nm in einem Sauerstoffpartialdruck von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgedampft. Die T_c -Werte liegen bei den Proben, die mit dem reineren Nb-E₃ hergestellt wurden, stets etwas höher.

Hinzu kommen die ebenfalls aufgelisteten Ergebnisse von zwei 600 nm dicken Chargen mit E_3 -Nb, die auf einer verchromten Unterlage einen onset von 23 K und auf einem Ta-vorbeschichteten Saphir einen onset von 22,9 K brachten. Im Anschluß an das Aufdampfen einer der 23 K-Schichten (E_3 -Nb) wurde eine identischer Versuch mit MRC-Niob durchgeführt. Es ergab sich jedoch nur ein maximales T_c von 20,9 K. Eine spätere Analyse zeigte bei dem hier verwendeten Nb einen Ta-Gehalt von ca. 900 ppm.

Um den Einfluß des Sauerstoffs auf T_c zu überprüfen, ist die Anwesenheit eines Sauerstoffpartialdruckes während der gesamten Bedampfungszeit erforderlich. Um den Einfluß von Ta und W zu eliminieren, müssen diese Experimente mit E_3 -Nb durchgeführt werden. Da jedoch nicht das gesamte Nb erschmolzen wird und somit Temperaturen $>2200^\circ\text{C}$ besitzt, muß bei einem Sauerstoffpartialdruck von $\sim 10^{-6}$ mbar mit einer erheblichen Sauerstoffanreicherung im Nb gerechnet werden [37], sodaß nach Versuchsbeendigung das Material nicht mehr in der ursprünglichen reinen Form vorliegt. Aus diesem Grunde wurde bislang nur eine 400 nm dicke Charge aufgedampft, deren Ergebnis in Abb. 18 dargestellt ist. Der beste T_c -onset-Wert von 22,6 K entspricht, wie Tabelle 2 und Abb.19 zeigen, den Werten, die sich bei der Präparation ohne Anwesenheit von O_2 ergeben. Dagegen ist die Übergangsbreite von 3 K bei der besten Probe für diese Schichtdicke ungewöhnlich groß und das Widerstandsverhältnis mit Werten <2 relativ klein. Eine Erklärung hierfür sehen wir darin, daß durch O_2 die Beweglichkeit der Atome verringert wird und sich deshalb ein niedrigerer Ordnungsgrad ausbildet als bei der Präparation ohne ständigen O_2 -Zusatz.

Tab. 2: Vergleich der T_c -onsets und Widerstandsverhältnisse RR von Nb_3Ge -Schichten bei Verwendung verschiedener Nb-Sorten und unterschiedlichen Präparationsbedingungen.

Nb-Sorte	O ₂ -Zugabe (5 nm; $7 \cdot 10^{-7}$ mbar)	Vorbeschichtung	Nb ₃ Ge-Schichtdicke [nm]	T _c -onset [K]	RR	
MRC	-	-	≥ 200	21	1.8-2.0	reproduzierbar herstellbar
E ₃	+	-	240	22,5	2,17	aufeinander folgende Präparationen mit verschiedenen Nb-Chargen
WCT 72	+	-	240	22,3	2,19	
WCT 72	+	-	300	22,3	2,18	
WCT 72	+	-	300	22,1	2,40	
WCT 72	+	-	400	21,8	2,19	
E ₃	+	-	400	22,4	2,56	
E ₃	+	-	200	22,6	2,43	
E ₃	+	-	400	22,7	2,20	
WCT 72	+	-	340	21,5	2,30	
WCT 72	+	-	200	21,6	2,07	
$\overline{E_3}$	+	-		22.6±0.2	2.3	} Mittelwerte
$\overline{WCT\ 72}$	+	-		21.9±0.2	2.2	
E ₃	-	Cr (3nm)	600	23.0	2.14	
E ₃	-	Ta (10 nm)	600	22.9	2.22	

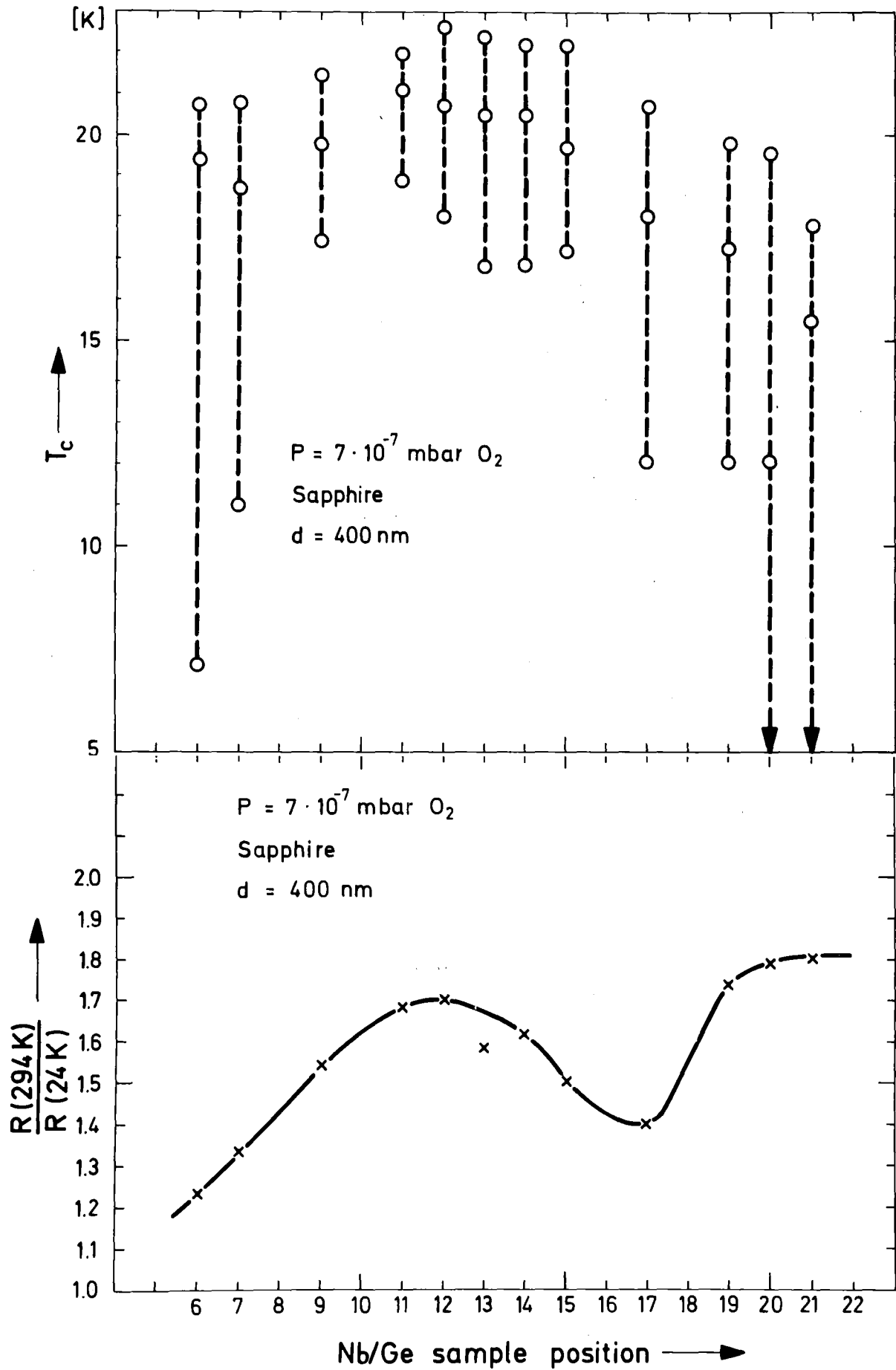


Abb. 18: Übergangstemperatur T_c , Übergangsbreite ΔT und Widerstandsverhältnis RR einer 400 nm dicken Nb_3Ge -Schicht auf Saphir bei Verwendung von E_3-Nb und einer Sauerstoffzugabe von $p = 7 \cdot 10^{-7}$ m bar während der Bedampfung.

7. Der Mechanismus der Keimbildung

Die Ergebnisse von Kap. 6 besagen, daß durch oxidierte Cr- oder Ta-Unterlagen oder durch direkten Zusatz von Sauerstoff die Keimbildung von Nb_3Ge deutlich verbessert wird. Die Anwesenheit von Sauerstoff (gegebenenfalls auch anderer geeigneter Verunreinigungen) an der Grenzfläche Substrat/Supraleiter fördert die Ausbildung der hoch- T_c A15-Phase. Eine mögliche Deutung dieses Sachverhaltes wurde als erstes von Gavalier et al. [7] mit der Aufstellung eines Nb_3Ge -Wachstumsmodells gegeben.

7.1 Modell: Wachstum auf einer stabilisierten Nb_3Ge -Unterlage (Gavalier et al.)

Gavalier et al. [7] fanden an drei Nb_3Ge -Sputterschichten mit Filmdicken unterhalb 100 nm ein aufgeweitetes Gitter ($5.19 - 5.25 \text{ \AA}$) verbunden mit einer T_c -Absenkung auf 14-17 K onset. (Schichten mit Dicken $d < 50$ nm wurden nicht untersucht [38]). Ferner zeigten sie, daß alle hoch- T_c Schichten nahe der Substrat/Film-Grenzfläche eine erhöhte Sauerstoff-Konzentration aufweisen. Diese experimentellen Beobachtungen führten zu folgendem Wachstumsmodell:

Durch Einbau von Fremdatomen entsteht zu Beginn des Wachstums zunächst eine stöchiometrische A15-Phase mit einer großen Gitterkonstanten. Aufgrund dieser Gitteraufweitung ist diese Phase stabil. Auf dieser Unterlage wächst eine Nb_3Ge -Phase homoepitaktisch auf, deren Gitterkonstante a_0 mit abnehmender Verunreinigungskonzentration kleiner wird und die schließlich oberhalb 100 nm bei $a_0 \approx 5.14 \text{ \AA}$ in die metastabile hoch- T_c A15-Phase übergeht.

Diese These wird durch die Tatsache gestützt, daß unterstöchiometrisches Nb_3Ge mit der größeren Gitterkonstanten von $5,175 \text{ \AA}$ als stabile Phase existiert. - Außerdem zeigt die Erfahrung, daß die in der A15-Phase kristallisierenden Nb_3X Verbindungen mit abnehmendem Atomradius der X-Atome und der hierdurch ver-

bundenen Abnahme der Gitterkonstanten a_0 zunehmend instabiler werden, wenn X ein Element der IV. Gruppe des Periodensystems ist. Während Nb_3Sn mit $a_0 = 5,29 \text{ \AA}$ eine stabile Phase darstellt, Nb_3Ge mit $a_0 = 5,14 \text{ \AA}$ als metastabil gilt, scheint Nb_3Si mit $a_0 = 5,12 \text{ \AA}$ instabil zu sein. - Daß durch Epitaxie das Wachstum der hoch- T_c Nb_3Ge -Phase begünstigt wird [9], wurde bereits an frühere Stelle erwähnt.

7.2 Diskussion des Wachstumsmodells von Gavaler et al.

Das Modell dieser Autoren kann, auf unsere Experimente angewandt, den Einfluß der Sauerstoffzugabe zu Beginn der Verdampfung auf die A15-Nukleation erklären, desweiteren auch den Effekt der oxidierten Vorbeschichtungen der Saphire, da bei der hohen Substrattemperatur von 850°C ein Diffundieren von Sauerstoff in die untersten NbGe-Schichten wahrscheinlich ist. Eine Aufweitung des Gitters bei Schichtdicken unterhalb von 100 nm wird von uns auf reinen Saphirsubstraten auch gefunden, auf Cr- und Ta-vorbeschichteten Saphiren jedoch nur in sehr geringem Maße, wie Abb. 19 zeigt. Die größten meßbaren Gitterkonstanten waren in diesem Fall $5,155 \text{ \AA}$.

Die Gitteraufweitung von Nb_3Ge auf unbeschichtetem Saphir bei Verwendung von Reinstniob (E_3) führen wir darauf zurück, daß sich in diesem Fall eine nichtstöchiometrische A15-Phase mit substitutionellen Fehlbesetzungen bildet. Dies geschieht auch bei einem 3:1 Nb:Ge-Komponentenangebot wegen der Ausbildung konkurrierender, stabilerer Phasen. Die stöchiometrische A15-Phase mit hoher Übergangstemperatur und kleiner Zellgröße bildet sich nur sehr behindert und verzögert, wie ein Vergleich von Übergangstemperatur und Widerstandsverhältnis bei Nb_3Ge -Schichten auf vorbeschichteten Substraten in Abb. 19 zeigt.

Unterhalb von 40 nm sind bei Ta-Vorbeschichtung, unterhalb von 80 nm bei Cr-Vorbeschichtung keine Röntgenlinien mehr nachweisbar (Abb.19). Diese Tatsache und die Widerstandsverhältnisse von ~ 1 deuten auf eine amorphe oder zumindest stark

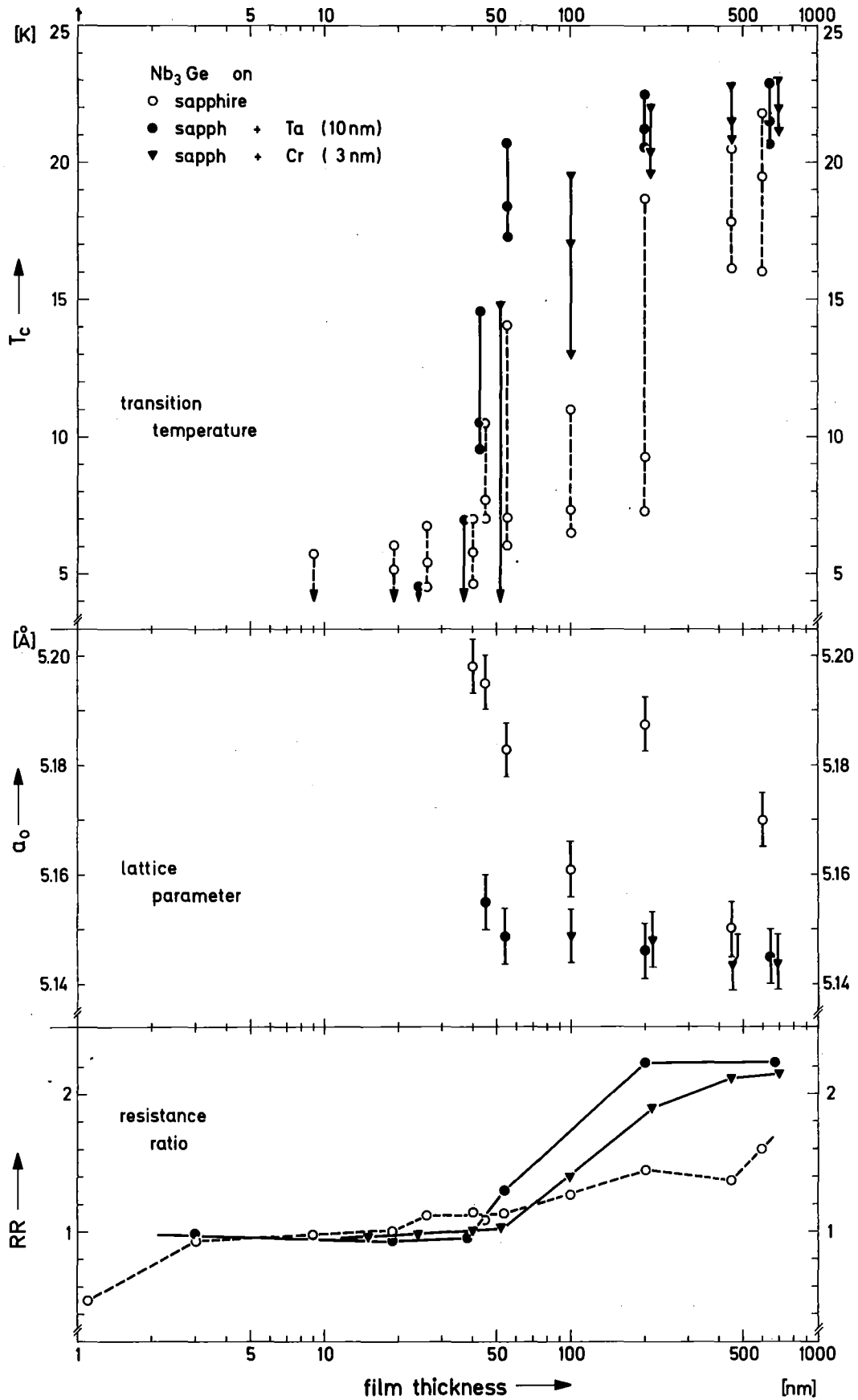


Abb. 19: Übergangstemperatur T_c , Übergangsbreite ΔT_c , Gitterkonstante a_0 und Widerstandsverhältnis RR von Nb_3Ge -Schichten als Funktion der Schichtdicke für unbeschichtete und mit Ta und Cr beschichtete Sapphire bei Verwendung von E_3 -Nb.

gestörte Struktur hin. Es kann jedoch im Rahmen unserer Auflösung bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen nicht ausgeschlossen werden, daß sich doch noch kleinste Kristallite, u.U. auch mit größerer Gitterkonstanten, gebildet haben. Die Tatsache, daß es uns gelang, Nb_3Ge mit hohem T_c und kleiner Gitterkonstanten mit Schichtdicken ≤ 50 nm sowohl durch Aufdampfen auf Ta-beschichtete Saphire, als auch durch Sputtern herzustellen (Abb. 14 und 8), zeigt aber dennoch, daß die von Gavalier [7] und Tarutani [39] gefundene T_c -Absenkung und Gitteraufweitung im Bereich von 50 bis 100 nm weitgehend apparativ und präparativ bedingt ist und nicht eine NbGe-systeminhärente Begrenzung bedeutet.

Zwei entscheidende Fakten können durch das Modell von Gavalier nicht erklärt werden:

- 1) Wenn durch Einbau von Verunreinigungen die freie Energie der stöchiometrischen A15-Phase abgesenkt wird, so sollte dies nicht allein auf die ersten Gitterlagen beschränkt sein. Wenn also zum Beispiel O_2 während der gesamten Verdampfungszeit zugegeben wird, so müßte der Sauerstoff ständig in das Gitter eingebaut werden, - das Ergebnis wäre eine A15-Phase mit großer Gitterkonstanten und mit niedrigem T_c . Aufdampfversuche dieser Art von Somekh [40] und Hammond [8], sowie eigene Experimente (Abb. 18) zeigten jedoch, daß dies nicht der Fall ist.
- 2) Die Unterlagsschicht im Modell von Gavalier et al. besteht aus einer stöchiometrischen, durch interstitiellen Verunreinigungseinbau (z.B. Sauerstoff) aufgeweiteten A15-Phase. Bei Wachstum auf reinem Saphir (Abb. 19) finden wir eine nichtstöchiometrische, aufgrund substitutioneller Fehlbesetzungen aufgeweitete A15-Phase. Aus beiden Unterlagen sollte die hoch- T_c A15-Phase mit kleiner Gitterkonstante durch Homoepitaxie vergleichbar gut aufwachsen können, wie es das Modell von Gavalier et al. vorsieht. Unsere Experimente zeigen jedoch eine deutlich schlechtere Ausbildung der hoch- T_c Nb_3Ge -Phase (Abb. 19), wie bereits erläutert. Wir schließen

daraus, daß der Nukleationsmechanismus mit Hilfe geeigneter Verunreinigungen ein anderer ist, als ihn Gavaler et al. vorschlagen.

Die Vorbeschichtungen der Substrate und die Anwesenheit von O_2 können die Keimbildung auch beeinflussen, ohne daß Fremdatome in die A15-Phase eingebaut werden und damit die freie Energie absenken, wie im Gavaler-Modell angenommen. So können die Beweglichkeiten der Atome auf der Substratoberfläche durch die Oxidunterlagen oder den Sauerstoff verringert werden, oder es können kleine Ausscheidungen, die sich während des Kondensationsprozesses bilden, mit Oxid-Schichten bedeckt werden, wodurch ihr Zusammenwachsen und somit das Kornwachstum behindert wird.

7.3 Alternativer Bildungsmechanismus metastabiler Phasen

Eine metastabile Phase kann auch ohne einen Stabilisierungsmechanismus gebildet werden und existieren, denn ein metastabiler Zustand verletzt die thermodynamischen Stabilitätskriterien nicht. Der Unterschied zwischen stabilen und metastabilen Zuständen liegt vielmehr darin, daß letztere gegenüber großen Fluktuationen des Systems instabil werden. Die in unserem Fall wichtigen Fluktuationen sind Schwankungen im Komponentenverhältnis. Eine A15-Phase kann sich bilden, wenn sich die Nb- und Ge-Atome in stöchiometrischem 3:1-Verhältnis auf dem Substrat so anordnen, daß die Energie, welche nötig ist um diese Anordnung in die A15-Phase zu transformieren, kleiner ist als die Energie, die zur Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen benötigt wird. Bei einem Nb:Ge-Verhältnis von 3:1 ist der stabile Zustand ein Aufspalten des Systems in die Nb_5Ge_3 -Phase und die unterstöchiometrische A15-Phase. Wenn Nb und Ge in einer homogenen Mischung vorliegen, so kann man annehmen, daß die Bildung von nur einer Phase, nämlich der stöchiometrischen A15-Phase die wenigste Energie erfordert, da eine Aufspaltung in zwei Phasen eine größere Umordnung der Atome und die Bildung

von Grenzflächen erfordern würde, was mit Energieaufwand verbunden ist. Durch eine inhomogene Nb- und Ge-Verteilung kann jedoch die Bildung des konkurrierenden Gleichgewichtszustandes begünstigt werden.

Dieses Modell würde fordern, daß bei der Präparation von Nb_3Ge aus der Dampfphase ein möglichst konstantes Ratenverhältnis eingehalten werden muß, was die Ergebnisse in Kap. 5 erklärt, den Einfluß der Vorbeschichtungen und des Sauerstoffs jedoch zunächst unklar läßt. Doch muß man bedenken, daß ein konstantes Ratenverhältnis nicht notwendigerweise auch eine homogene Verteilung von Nb und Ge auf dem Substrat und in der Schicht zur Folge haben muß. Wenn sich bereits Nb_3Ge gebildet hat und die auftreffenden Atome nur noch angelagert oder eingebaut werden müssen, ist dies sicherlich sehr wahrscheinlich; zu Beginn des Schichtwachstums können sich jedoch ganz andere Verhältnisse ergeben. Es stellt sich hier die Frage, ob sich beim Aufbringen der ersten Atomlagen überhaupt eine A15-Phase bilden kann, da die Elementarzelle wegen der komplizierten Kristallstruktur ziemlich groß ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß für den Aufbau der A15-Phase wesentlich mehr Atome benötigt werden, bzw. eine wesentlich größere Schichtdicke erforderlich ist, als für die Bildung einfacher kubischer Phasen mit kleiner Gitterkonstanten. Entscheidend ist nun, wie sich das NbGe-System verhält, bis die für die A15-Phase nötige Anzahl von Atomen kondensiert ist. Wenn die Beweglichkeiten der Nb- und Ge-Atome auf der Substratoberfläche niedrig sind, so wird das System sicherlich gemischt bleiben. Bei großen Beweglichkeiten besteht dagegen durchaus die Möglichkeit, daß sich durch Entmischung die einfache kubische A2-Phase bildet. Eine solche Entmischung wird zum Beispiel von Deutscher et al. [41] bei Al-Ge und Pb-Ge Filmen gefunden, die durch simultanes Aufdampfen bei Raumtemperatur hergestellt wurden.

Es kann angenommen werden, daß die Beweglichkeit von Ge auf den $850^\circ C$ heißen Saphiren hoch ist, da der Schmelzpunkt von Ge mit $962^\circ C$ nur unwesentlich höher liegt. Auch die Nb-Atome haben eine große Beweglichkeit auf heißem Saphir, wie an späterer Stelle (Abschn. 7.4) aufgeführte Experimente zeigen.

Die Anforderung an das anfängliche Schichtwachstum während des Nukleationsprozesses sind somit:

- konstante Verdampfungsraten
- Verminderung der Beweglichkeit der Komponenten Nb und Ge zu Beginn des Schichtwachstums auf dem 850°C heißen Substrat, damit keine Entmischung und Ausbildung konkurrierender Phasen auftritt. Die Unterlagsschicht muß in homogener, konstanter 3:1-Durchmischung so dick sein, daß hinreichend viele Nb und Ge-Atome zur Ausbildung der A15-Phase vorhanden sind.

7.4 Modell: Wachstum auf einer stark gestörten NbGe-Unterlage

Die im vorangegangenen Abschnitt aufgeführten Überlegungen zum Bildungsmechanismus einer metastabilen Phase und die daraus resultierenden Anforderungen an das anfängliche Schichtwachstum führen uns zu folgendem Wachstumsmodell:

Die Keimbildung der Nb₃Ge hoch-T_c A15-Phase wird behindert, wenn Ausscheidungen der Komponenten Nb und Ge oder die Bildung anderer stabiler NbGe-Phasen während des Anfangswachstums aufgrund einer großen Beweglichkeit der Nb- und Ge-Atome auftreten können.

Vorbeschichtung mit oxidierten Metallfilmen oder direkte Sauerstoffzugabe während des Anfangswachstums reduziert die Beweglichkeit der Komponenten und damit die Tendenz zu Ausscheidungen oder Clusterbildung. Nb und Ge bilden dann eine stark gestörte (amorphe) Anfangsschicht mit einer homogenen, konstanten Durchmischung im stöchiometrischen 3:1-Verhältnis, aus der heraus die hoch-T_c A15-Phase aufwächst.

Dieses Wachstumsmodell wird von einer Reihe von Experimenten untermauert, auf die wir im folgenden eingehen wollen.

- a) Zunächst zeigen wir die hohe Beweglichkeit von reinem Niob auf Saphir und ihre Reduzierung durch eine Substratvorbeschichtung. Aufdampfschichten mit E₃-Niob wachsen weitgehend gerichtet auf unbeschichtetem Saphir auf. Die Widerstandsver-

hältnisse sind mit $RR = 50$ bei 200 nm dicken Proben ziemlich groß. Durch eine Vorbeschichtung mit Ta wird RR auf 5 reduziert und die Vorzugsorientierung aufgehoben. Letzteres zeigen die Debye-Scherrer-Aufnahmen von Nb-Proben auf Saphir und Ta-beschichtetem Saphir in Abb. 20 (oberes Paar); das Verschwinden der Nb-Linien auf reinem Saphir ist als Hinweis auf ein gerichtetes Wachstum zu deuten. Durch einen Sauerstoffpartialdruck von $p = 7 \cdot 10^{-7}$ mbar während der ersten 5 nm wird das Widerstandsverhältnis ebenfalls (auf 10) reduziert; das gerichtete Wachstum jedoch nicht aufgehoben.

In der unteren Hälfte zeigt Abb. 20 den Einfluß der Substravorbeschichtung mit Ta auf das Wachstum von Nb_3Ge -Schichten anhand der Debye-Scherrer-Röntgenreflexe. Die Nb-Konzentration nimmt von oben nach unten ab. Ein Vergleich der zweit- und drittobersten Nb_3Ge -Probe (Saphir/Saphir mit Ta) zeigt der auf reinem Saphir gewachsenen Probe trotz ihres sehr hohen Niobanteils (Nb/Ge-Verhältnis von 7:1) keine Nb-Röntgenlinien. Bei der Probe darunter, die auf Ta-vorbeschichtetem Saphir gewachsen und Nb-ärmer ist, zeigen sich demgegenüber sehr breite Nb-Reflexe, was auf feinkristallines oder gestörtes Nb schließen läßt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen der reinen, 200 nm dicken Nb-Schichten legen nahe, die Ursache für das Fehlen der Nb-Linien bei Nb-reichen Nb_3Ge -Proben auf reinem Saphir in einem gerichtetem Wachsen von Nb-Ausscheidungen zu sehen. - Auch wenn zu Beginn der Verdampfung O_2 anwesend ist, zeigen sich auf der Nb-reichen Seite Nb-Linien, wie bei Ta-Vorbeschichtungen.

- b) Das zweite Experiment zur Stützung unseres Wachstumsmodells wird in den Abb. 21 und 22 veranschaulicht. Sie zeigen Übergangstemperatur und Widerstandsverhältnis dünner (39 nm bzw. 52 nm) NbGe-Schichten in Abhängigkeit des mit Rutherford-Rückstreuung bestimmten Nb:Ge-Verhältnisses. Bei der dünneren Schicht (Abb. 21) ist das Widerstandsverhältnis bei Ta-Vorbeschichtung konstant ≈ 1 , was auf eine stark gestörte Schicht hinweist.

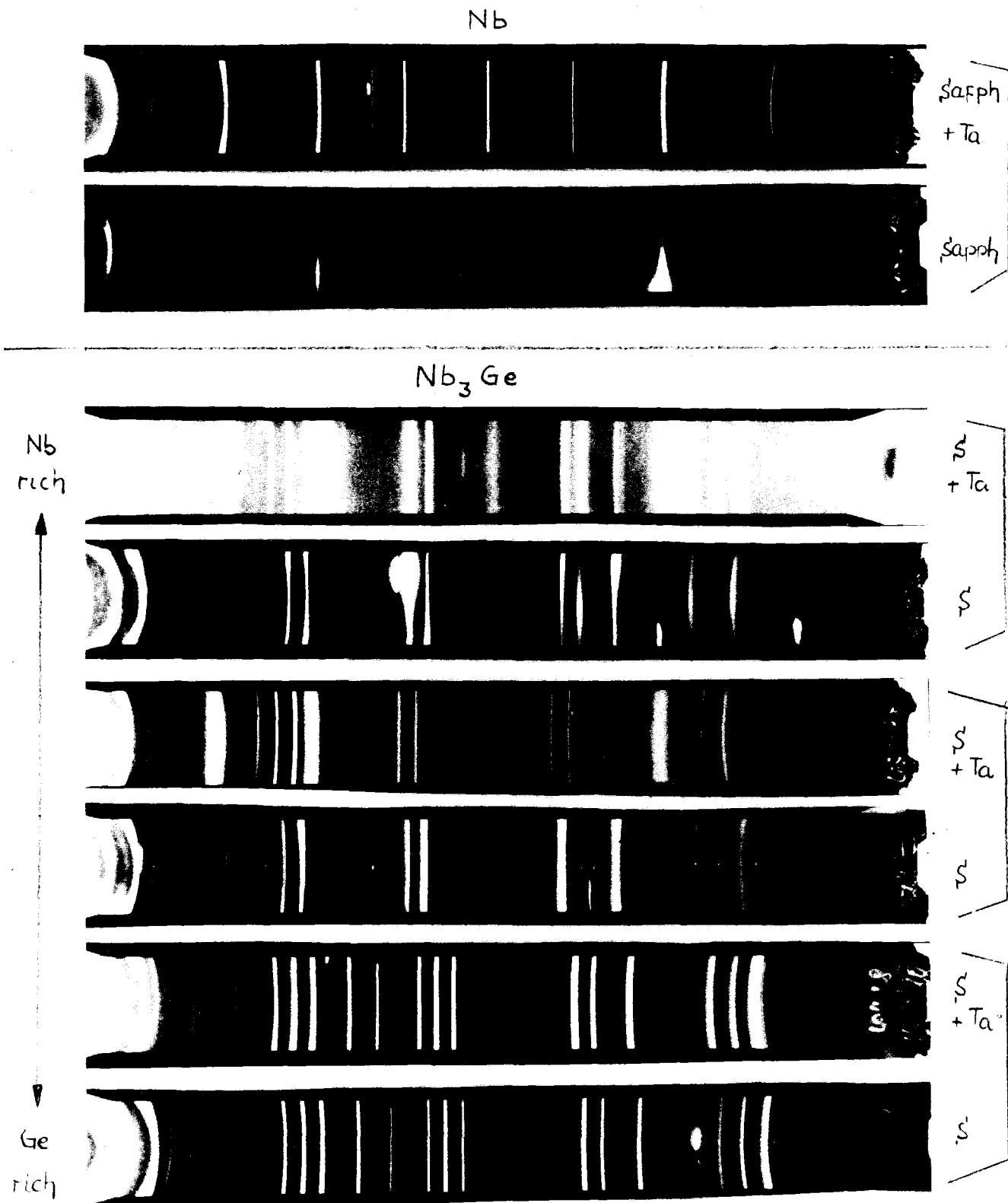


Abb. 20: Debye-Scherrer-Aufnahmen von 200 nm dicken Nb- und 600 nm dicken Nb₃Ge-Schichten auf Saphir und Ta-beschichtetem Saphir. Bei den Nb₃Ge-Filmen nimmt die Ge-Konzentration von oben nach unten zu. Zur Präparation der Schichten wurde E₃-Nb verwendet.

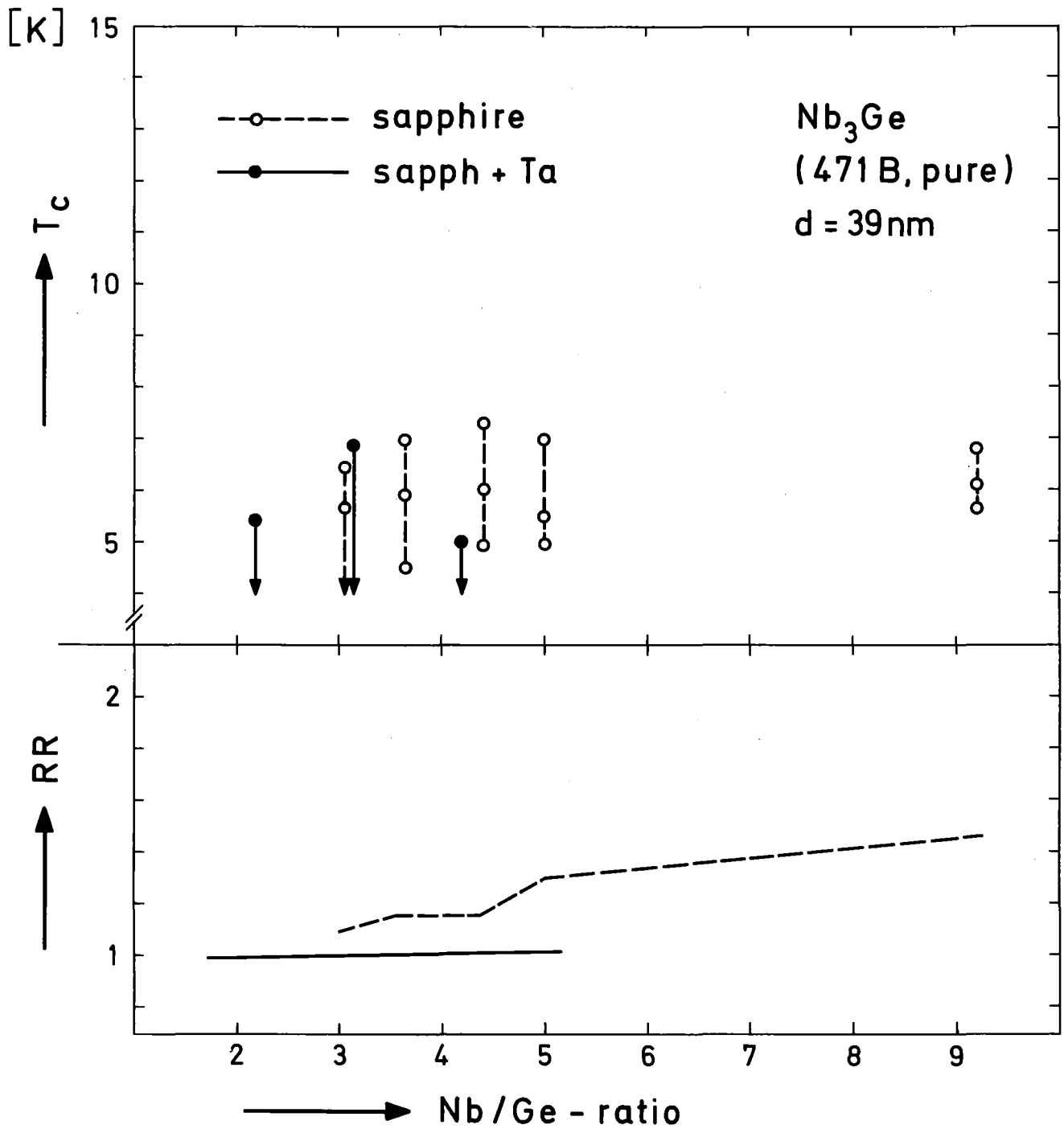


Abb. 21: Übergangstemperatur T_c , Übergangsbreite ΔT_c und Widerstandsverhältnis RR von 39 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf Saphir und Ta-beschichtetem Saphir als Funktion des Komponentenverhältnisses ($E_3\text{-Nb}$).

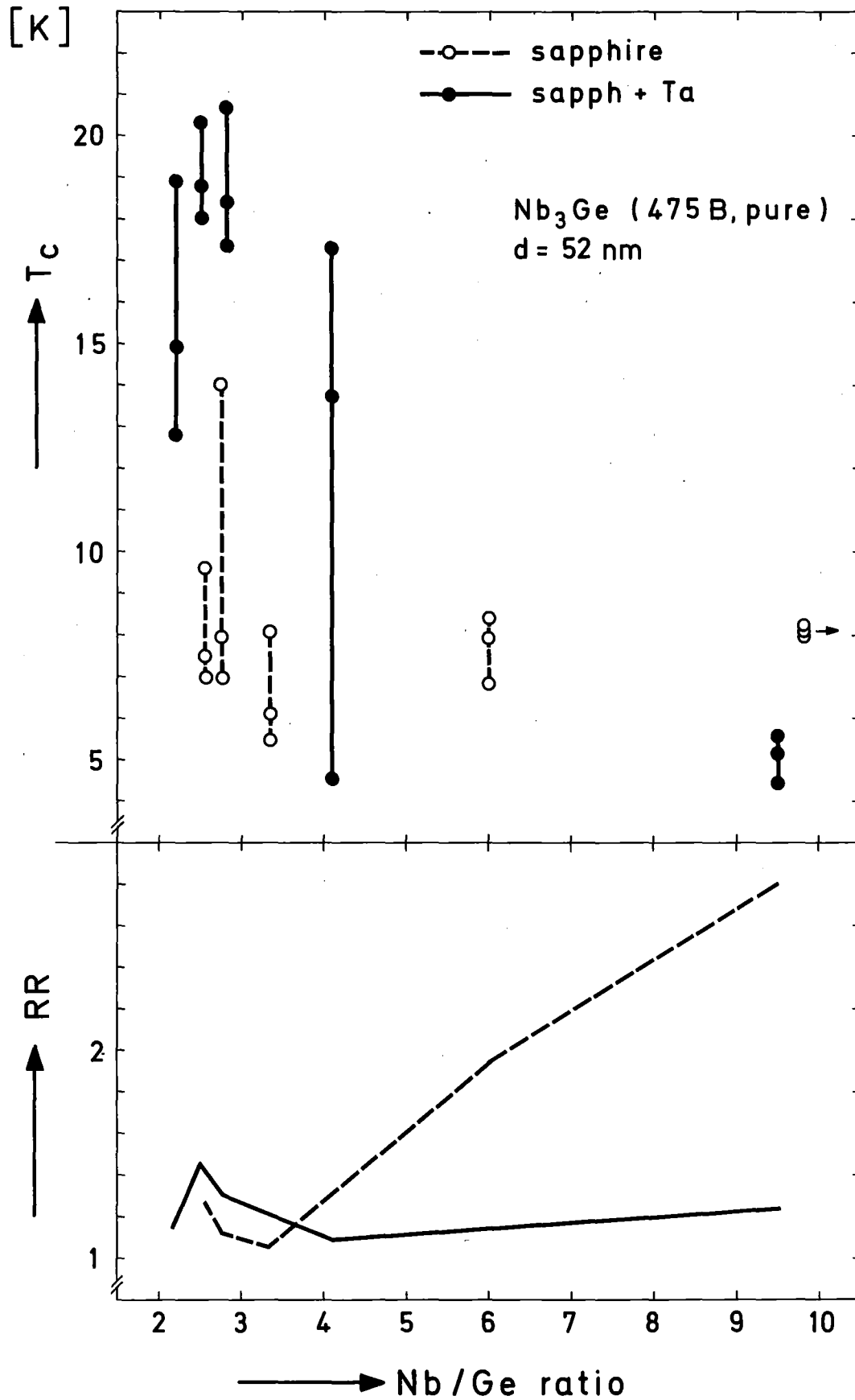


Abb. 22: Übergangstemperatur T_c , Übergangsbreite ΔT_c und Widerstandsverhältnis RR von 52 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf Saphir und Ta-beschichtetem Saphir als Funktion des Komponentenverhältnisses (E_3-Nb).

Bei der 52 nm dicken Schicht (Abb. 22) finden wir dagegen bei Ta-Vorbeschichtung ein Maximum des Widerstandsverhältnisses bei einem Nb:Ge-Verhältnis von ca. 2,5, was, wie die T_C -Werte zeigen, eindeutig auf die A15-Phase zurückzuführen ist. Zur Nb-reichen Seite ist ein schwacher Anstieg von RR zu verzeichnen. Dieser Anstieg ist bei den Schichten auf reinem Saphir sehr stark und deutet zusammen mit den gefundenen T_C -Werten auf größere Nb-Ausscheidungen hin, deren Ausbildung durch die erhöhte Nb-Beweglichkeit begünstigt wird. Der Anstieg auf der Ge-reichen Seite geht nicht parallel mit dem Anstieg von T_C , sodaß das relativ gute Widerstandsverhältnis hier eine Folge der Nb_5Ge_3 -Phase ist, die röntgenographisch bei dieser Probe nachgewiesen werden konnte. Auch bei der dünneren Probe ergibt sich zur Nb-reichen Seite hin ein deutliches Ansteigen des Widerstandsverhältnisses. Wenn die Schichten auf reinem Saphir aufwachsen, scheint sich der zunehmende Anteil der Ge-Atome bis zum stöchiometrischen Verhältnis im wesentlichen nur in einer Störung von ausgeschiedenem Niob bemerkbar zu machen und nicht im Aufbau einer A15-Phase.

Eine Reduktion des Widerstandsverhältnisses auf der Nb-reichen Seite wird auch durch Zugabe von O_2 während des Wachstums der ersten 5 nm erreicht, wie Abb. 17 in Kap. 6.5 zeigt.

Auch diese Experimente, bei denen Nb-reiche Schichten bis zu Nb:Ge-Verhältnissen von 10:1 untersucht wurden, zeigen, wie durch Reduzierung der Beweglichkeit Nb-Ausscheidungen unterdrückt und die Voraussetzungen zur Bildung der hoch- T_C A15-Phase durch eine örtlich und zeitlich konstante Komponentendurchmischung geschaffen werden.

- c) Drittens haben wir die Frage untersucht, ob sich die Instabilität der A15-Phase auf reinem Saphir aufgrund bevorzugter Ausbildung von Fremdphasen ($A2-Nb$, Nb_5Ge_3) noch ausgeprägter darstellt, wenn diese stabilen Konkurrenzphasen durch "in-situ"-Vorbeschichtung von Nb oder Ge begünstigt

werden. Unmittelbar vor dem Aufdampfen der NbGe-Schicht wurden in der Aufdampfapparatur 10 nm Nb bzw. 10 nm Ge vorgedampft.

Um einen direkten Vergleich mit normal aufgedampftem Nb₃Ge zu ermöglichen, wurden die Substrate während der Vorbeschichtung mit Nb oder Ge zur Hälfte abgedeckt. Abb. 23 zeigt die Ergebnisse auf reinem und mit Nb vorbeschichtetem Saphir für eine 50 nm dicke NbGe-Schicht. Während sich auf dem nicht vorbedampften Teil des Saphirs bereits eine A15-Phase mit einem T_C-onset von 11 K ausgebildet hat, liegen auf dem mit Nb vorbeschichteten Teil des Saphirs die T_C-Werte alle unterhalb von 9 K. Die hohen Restwiderstandsverhältnisse und geringen Übergangsbreiten deuten darauf hin, daß diese T_C-Werte ausgeschiedenem Nb zuzuschreiben sind. Das Widerstandsverhältnis hat etwa bei der Position ein Minimum, wo sich ein maximales T_C bei Proben auf nicht vorbeschichteten Substraten ergibt. Hier sind auch die Übergangsbreiten größer (≈ 0,8 K), während sie auf der Nb- und Ge-reichen Seite sehr schmal sind (≈ 0,2 K).

Auch bei diesem Experiment haben wir durch alternierende Belegung des Heizbandes mit Cr und Ta beschichteten, sowie unbeschichteten Saphiren untersucht, welchen Einfluß eine Ta- oder Cr-Vorbeschichtung des Saphirs auf T_C und RR nimmt. Diese erste Vorbeschichtung mit Ta oder Cr erfolgte wie stets in der Sputterapparatur; die Substrate wurden vor dem Einbau in die Aufdampfapparatur Luft ausgesetzt und oxidierten. - Bei Ta-vorbeschichteten Saphiren zeigt eine überlagerte Nb-Vorbedampfung gemäß Abb. 24 auf der Nb-reichen Seite keine deutlichen Unterschiede in T_C, auf der Ge-reichen Seite ergibt sich allerdings eine starke Abnahme. Die geringsten Unterschiede in T_C ergeben sich bei den mit Cr vorbeschichteten Proben, wie Abb. 25 zeigt. Sowohl bei Ta- als auch bei Cr-Vorbeschichtung sind die Widerstandsverhältnisse auch bei den Nb-vorbedampften Proben relativ niedrig (<1,4).

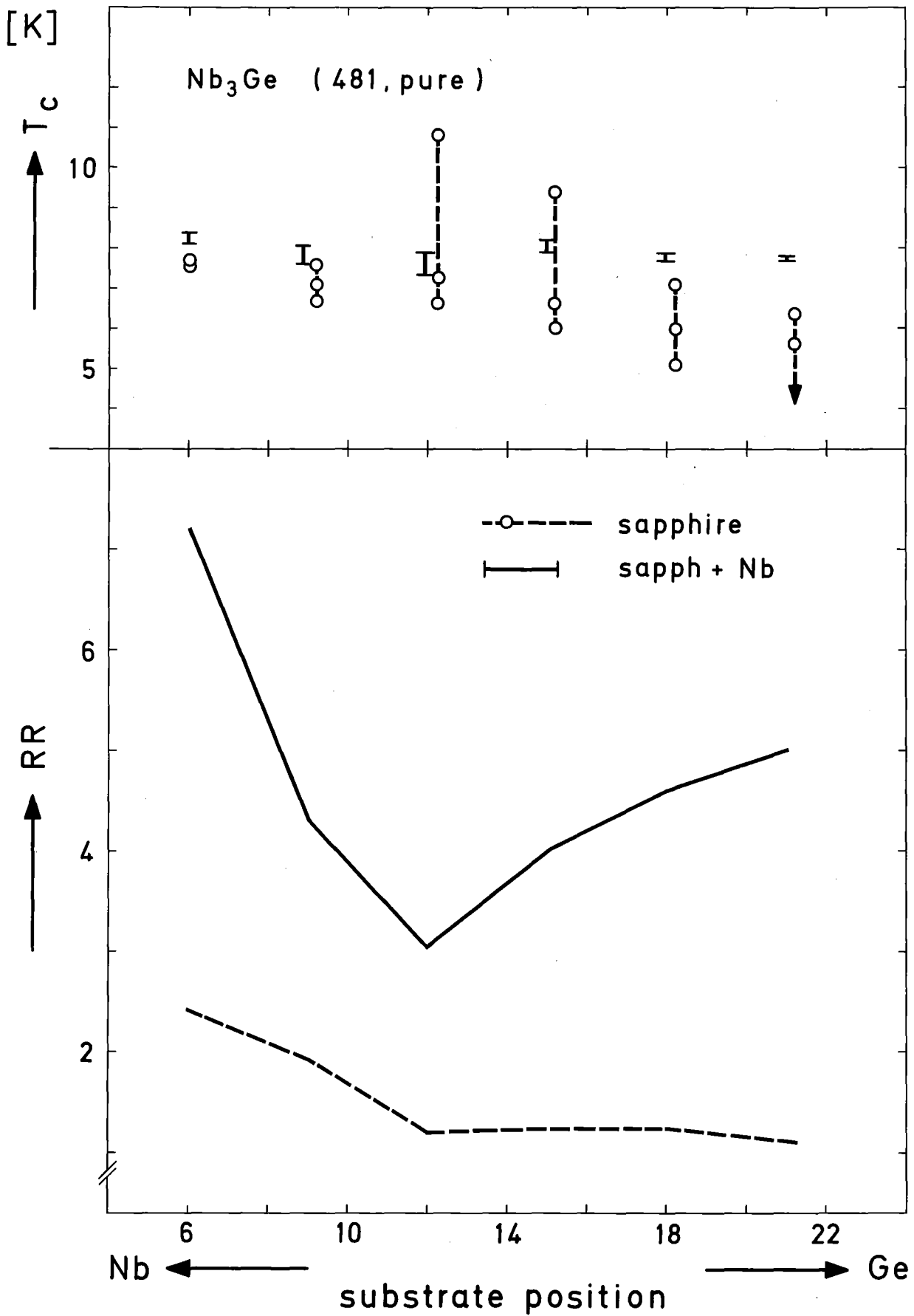


Abb. 23: Der Einfluß einer Nb-Vorbeschichtung auf T_c , ΔT_c und RR von 50 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf Saphir bei Verwendung von E_3 -Nb.

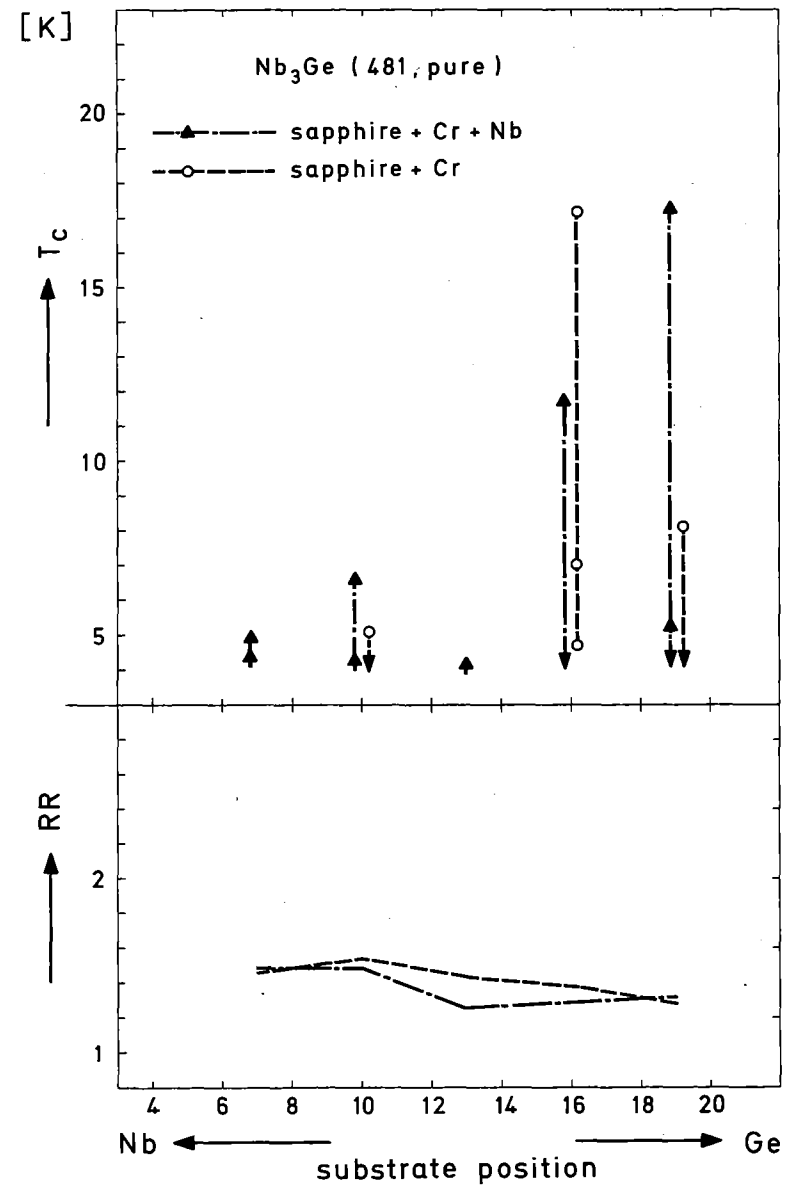
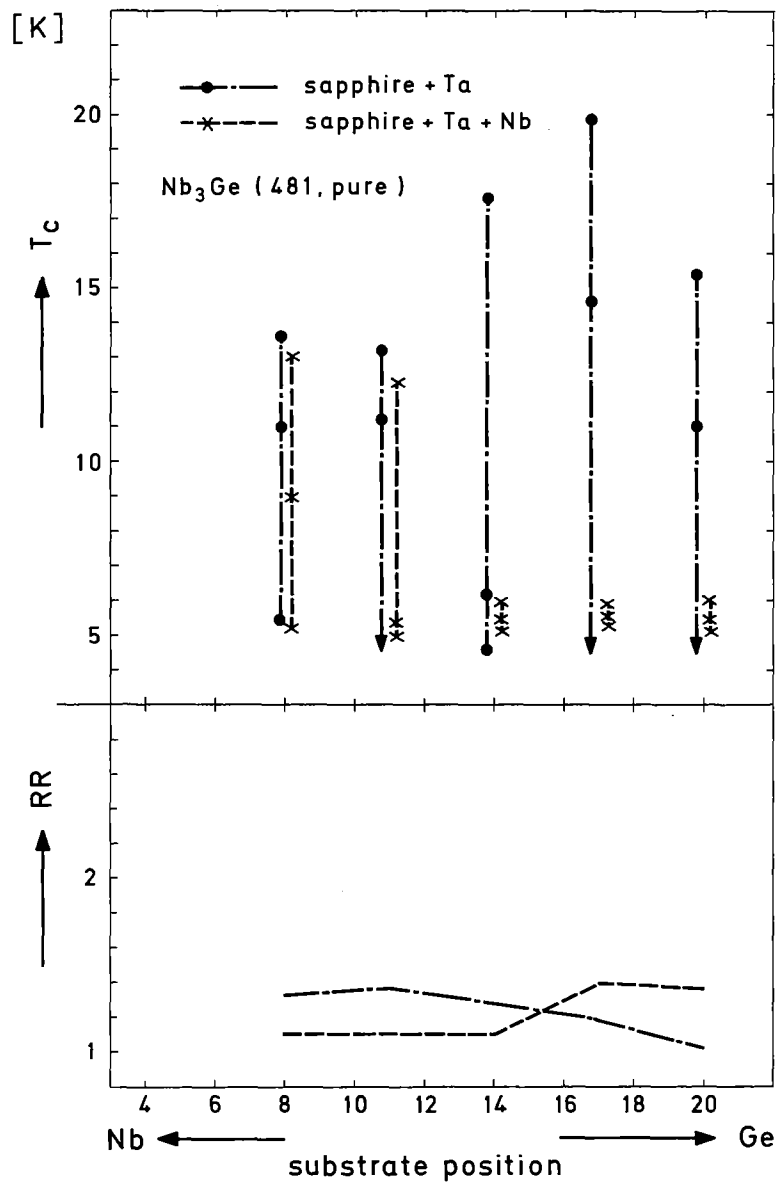


Abb. 24/25: Einfluß einer zusätzlichen Nb-Vorbeschichtung auf T_c , ΔT_c und RR von 50 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf vorbeschichteten Saphiren (Abb.24: 15 nm Ta , Abb.25: 3 nm Cr) bei Verwendung von E_3 -Niob.

Eine Vorbedampfung mit Ge behindert ebenfalls die Ausbildung der A15-Phase auf reinem Saphir, wie Abb. 26 zu entnehmen ist. Die erreichten T_c -Werte auf dem mit Ge bedampften Teil des Saphirs sind deutlich niedriger. Die Ursache des Maximums im Widerstandsverhältnis dieser Proben bei Position 12 ist unklar, möglicherweise hat sich hier zu Beginn, bedingt durch die Ge-Vorbeschichtung, eine reine σ -Phase gebildet, die später durch Nb_3Ge gestört wurde. Das Ansteigen auf der Ge-reichen Seite ist wiederum durch die σ -Phase begründet. Bei Verwendung von mit Ta- und Cr vorbeschichteten Saphiren führt die anschließende Ge-Vorbedampfung dagegen eher zu einer Verbesserung des Phasenwachstums der A15-Phase, wie die etwas höheren T_c -Werte bei diesen Proben zeigen. Die hohen Widerstandsverhältnisse sind allerdings auch zum Teil auf Diffusion von vorbedampftem Ge in die Cr- oder Ta-Unterlage zurückzuführen. Bei einer 15 nm dicken Cr-Schicht erhöht sich das Widerstandsverhältnis durch Bedampfen mit ca. 10 nm Ge auf 2,05 gegenüber dem Wert 1,36 der reinen, unbedampften Cr-Schicht, die gleicher Wärmebehandlung unterzogen wurde. Der Widerstand bei Raumtemperatur wird durch die Ge-Bedampfung um ca. 50% erhöht. Dieser Sachverhalt ist ein Beweis für das zuvor erwähnte Ineinanderdiffundieren von Cr und Ge.

Die letzten zwei Experimente zusammenfassend kann man sagen, daß auf reinem Saphir die ohnehin schon schlechte Keimbildung der A15-Phase durch Vorbedampfen mit Nb oder Ge noch mehr behindert wird. Ta- und insbesondere Cr-Vorbeschichtungen der Substrate heben jedoch diesen Effekt weitgehend auf. Ihr Einfluß liegt im Rahmen unseres Modells darin, Ausscheidungen durch Herabsetzen der Oberflächenbeweglichkeit oder durch Diffusion zu verhindern. Es bildet sich eine stark gestörte bis amorphe Zwischenschicht, aus der die A15-Phase herauswachsen kann.

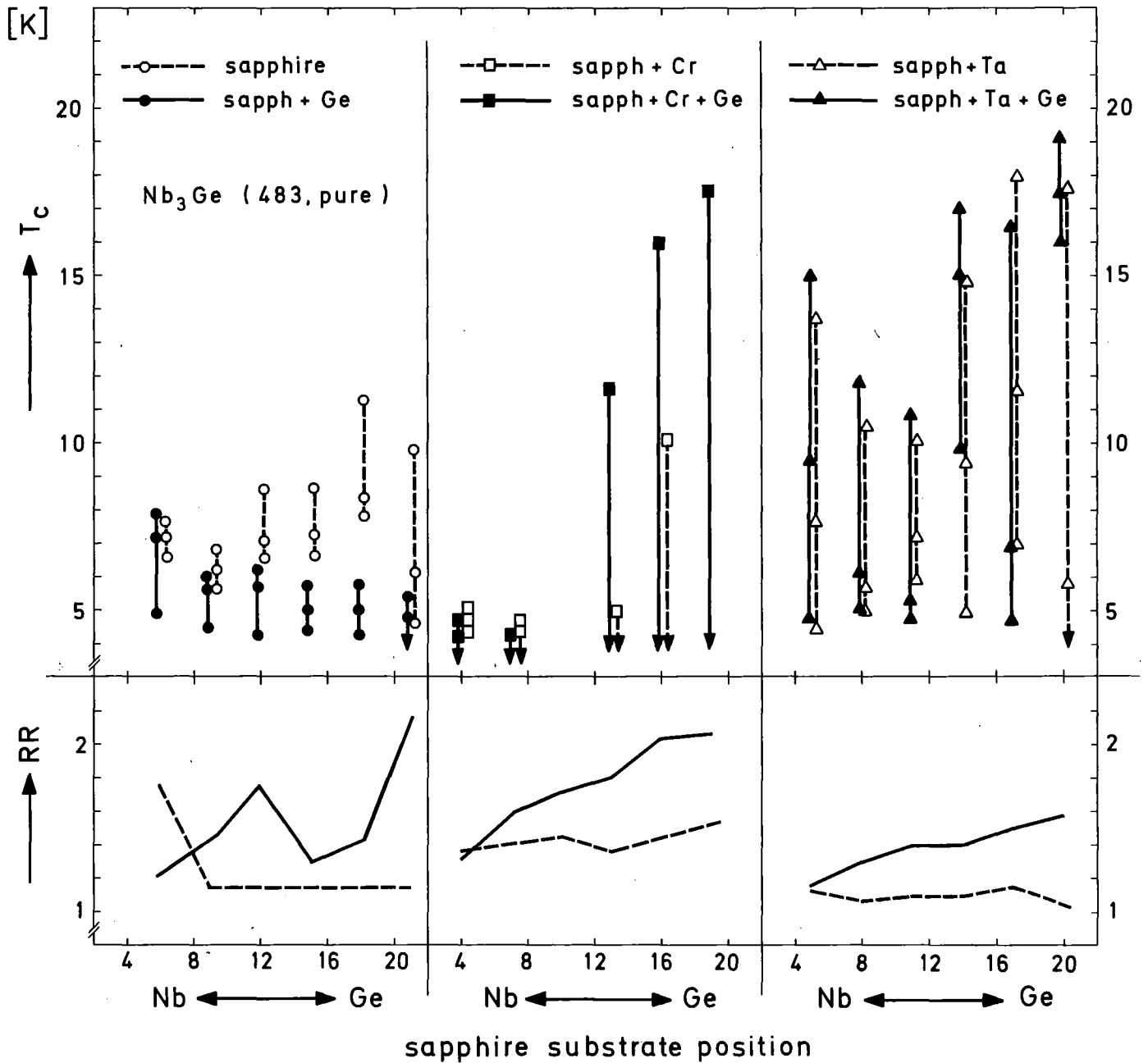


Abb. 26: Der Einfluß einer Ge-Vorbeschichtung auf T_c , ΔT_c und RR von 50 nm dicken Nb_3Ge -Schichten auf beschichteten und unbeschichteten Saphiren bei Verwendung von E_3-Nb .

7.5 Bildung und Wachstum der Nb₃Ge A15-Phase aus dem amorphen Zustand

Eine notwendige Folge unseres Modells ist, daß mit konstanter Rate bei tiefer Temperatur hergestelltes, amorphes NbGe beim Aufheizen auf genügend hohe Temperatur in die A15-Phase auskristallisiert, da auch hier eine homogene Mischung von Nb und Ge vorliegt. Daß sich die A15-Phase aus dem amorphen Zustand bildet, zeigen Experimente von Tsuei et al. [42], sowie eigene Experimente an amorphem NbGe, das durch Aufdampfen auf LN₂-gekühlte Saphirsubstrate hergestellt wurde. Bei unseren Schichten konnte durch Tempern über 4 Stunden bei 850°C die A15-Phase mit $T_c = 17,8$ K und einer Übergangsbreite von 1,5 K erreicht werden. Dieses Kristallisieren aus dem amorphen Zustand kann mit Hilfe der Ostwald'schen Stufenregel [43] gedeutet werden, derzufolge ein System bei Transformation (z.B. durch Ausheilen hervorgerufen) eine Phasenfolge mit zunehmender Stabilität durchläuft. Im Falle Nb₃Ge gehen wir davon aus, daß wenigstens in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes bei ca. 1900 die stöchiometrische A15-Phase stabil ist. Da der amorphe Zustand dem flüssigen am ähnlichsten ist, bildet sich beim Auskristallisieren zunächst die Phase, die kurz unterhalb der Schmelztemperatur stabil ist: die A15-Phase. Da die Substrattemperatur mit ca. 850°C relativ niedrig ist, wird diese Hochtemperaturphase praktisch eingefroren.

Sobald mit zunehmender Ausheilzeit beim Auskristallisieren aus dem amorphen Zustand die A15-Linien mit Debye-Scherrer-Aufnahmen nachgewiesen werden können, ist die Gitterkonstante mit ~ 5.15 Å relativ klein. Hier muß allerdings wieder betont werden, daß wegen der begrenzten Auflösung nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich zu Beginn des Kristallisationsprozesses nicht doch Kristallite mit größerer Gitterkonstante bilden, die durch weiteres Tempern allmählich verkleinert wird, was dem Keimbildungsmodell von Gavalier et al. entsprechen würde. Dies wäre allerdings aus grundsätzlichen physikalischen Gründen

schwer verständlich, da das System aus dem stabilen Zustand mit großer Gitterkonstante durch Tempern in den weniger stabilen mit kleiner Gitterkonstante übergehen müßte.

Uns und anderen ist es bisher nicht gelungen, durch Tempern amorpher NbGe-Proben ein $T_c > 18$ K zu erreichen. Den Grund hierfür sehen wir darin, daß beim Auskristallisieren aus einer amorphen Schicht die Oberflächenbeweglichkeit fehlt, die beim Aufdampfen auf heiße Substrate zu einer geordneten Struktur führt.

Als weitere Folgerung aus unserem Keimbildungsmodell sehen wird die Möglichkeit, auch ohne Vorbeschichtungen mit Cr oder Ta und ohne Zugabe von O_2 , eine hoch- T_c A15-Phase zu bilden: durch niedrige Substrattemperatur wird die Beweglichkeit der Atome, die zu Beginn des Filmwachstums die Bildung anderer Phasen begünstigt, zunächst klein gehalten, wodurch eine stark gestörte erste Schicht mit homogenem gemischtem Komponentenangebot aufwächst. Wenn genügend Material zur Bildung der A15-Phase auf dem Substrat vorhanden ist, kann die Temperatur während des Bedampfens auf ihren optimalen Wert erhöht werden ($\sim 850^\circ\text{C}$). Ein solches Experiment wurde von uns mit E_3 -Niob durchgeführt. Die Dicke der kalt, in diesem Fall bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht betrug etwa 20 nm, danach wurde insgesamt noch einmal 80 nm aufgedampft, davon etwa 40 nm während der Erhöhung der Substrattemperatur von 30°C auf 850°C . Bei der optimalen Präparationstemperatur wurden also nur 40 nm aufgedampft. Die beste Probe hat einen T_c -onset von 22 K und wird bei 17,5 K vollständig supraleitend; das Widerstandsverhältnis beträgt 1,5. Ein Vergleich mit den auf Saphir erreichten T_c -Werten, wenn die Substrattemperatur schon zu Beginn der Kondensation hoch ist, zeigt, daß eine deutliche Verbesserung der Keimbildung der A15-Phase erreicht wurde.

Es kann aus unseren Experimenten jedoch nicht geschlossen werden, daß die Bildung der hoch- T_c A15-Phase ohne irgendwelche Verunreinigungen möglich ist, da u.U. bei extrem sauberen Bedingungen die Bildung von Mikrokristalliten auch bei tiefen Temperaturen nicht verhindert werden kann. Unsere Experimente zeigen,

daß beim Aufdampfen von Nb und Ge auf LN_2 -gekühlte Substrate das T_c dieser Proben von 3,5 K ($\Delta T_c = 0,2$ K) auf $T_c = 6,8$ K ($\Delta T_c \sim 3$ K) ansteigt, wenn der Restgasdruck im Rezipienten von den bei unseren Aufdampfexperimenten üblichen $2-5 \cdot 10^{-8}$ mbar auf $3 \cdot 10^{-9}$ mbar abgesenkt wird.

Anhang A:

Herstellung von Reinst-Niob (K. Schulze)

Das hochreine Niob wurde in einem dreistufigen Verfahren |30| durch

1. eine Raffinations-Elektrolyse in einer Alkalifluorid-Schmelze,
2. tiegelfreies Elektronenstrahl-Zonenschmelzen im Ultrahochvakuum und
3. eine Dekarburierungsglühung mit anschließender Entgasungsglühung aus Niob der Fa. Wah Chang Teledyne

(Ta = 84 at.-ppm, W = 3,8 at.-ppm, (C+N+O) ≈ 1500 at.-ppm) hergestellt. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich Niob mit einem spezifischen elektrischen Restwiderstand $R_{273K}/R_{4,2K} > 20\ 000$ erzeugen, was einer Gesamtkonzentration an Fremdatomen < 1 at.-ppm als interstitiell gelöste Nichtmetalle (C,N,O) oder < 10 at.-ppm als substitutionell gelöste Metalle (Ta, W, Ni, Fe etc.) entspricht.

In der ersten Stufe wird das Niob einer Raffinationselektrolyse in einer ternären Alkalifluoridschmelze (LiF-NaF-KF) mit einem Zusatz von 3 Mol-% Nb^{4+} -Ionen bei $750^{\circ}C$ unterzogen. Dabei wird das Niob auf einkristallinem Nb-Substrat homoepitaktisch abgeschieden. Im wesentlichen werden in dieser Stufe die Elemente Ta und W abgereichert, die durch Zonenreinigen oder Zonenverdampfen nicht entfernt werden können. Die Ta- und W-Gehalte lassen sich hierbei unter optimalen Bedingungen (geringe Ta- und W-Ionenkonzentration in der Schmelze, niedrige kathodische Stromdichte, Verwendung hochreiner Nb-Emitter beim anschließenden Elektronenstrahl-Zonenschmelzen etc.) auf Werte $< 0,5$ at.-ppm Ta und $< 0,001$ at.-ppm W erniedrigen. In den vorliegenden Experimenten wurde relativ unsauberes Niob mit 2,7 at.-ppm Ta und 0,6 at.-ppm W verwendet.

In der zweiten Stufe werden die elektrolytisch erzeugten Einkristalle durch Zonenschmelzen nach der floating-zone-Methode im Ultrahochvakuum ($< 10^{-8}$ mbar) weiter gereinigt. In diesem Teil-

abschnitt werden bevorzugt die Metalle mit hohem Dampfdruck bei $T > 2750$ K entfernt, während die Gehalte an Ta und W durch präferentielles Abdampfen von Niob leicht ansteigen. Als Hauptverunreinigung außer Ta und W wurde Fe mit 0,04 at.-ppm bestimmt.

In der dritten Stufe wird das Niob mit Sauerstoff bei einem Partialdruck $p_{O_2} = 2 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von 2300 K bis zum Erreichen des stationären Zustandes zwischen O_2 -Gehalt im Metall, NbO-Abdampfung und O-Aufnahme begast. Dabei wird der C-Gehalt durch CO-Abgabe bis auf Werte $< 0,3$ at.-ppm erniedrigt. Anschließend werden die Nb-Proben ca. 48 h bei $T = 2600$ K im direkten Stromdurchgang gegläht bis zum Erreichen eines Enddrucks $\leq 10^{-10}$ mbar. Durch die Entgasung werden die O_2 - und N_2 -Gehalte bis auf Werte unter der Nachweisgrenze der angewendeten UHV-Heißextraktions-Gasanalyse von $NWG \approx 0,5$ at.-ppm entfernt [31]. Beim Abkühlen der Probe im UHV können geringe Mengen an Wasserstoff aus dem Restgas ($(p_{H_2O} + p_{H_2}) < 8 \cdot 10^{-11}$ mbar) aufgenommen werden, die durch Restwiderstandsmessungen bei 4,2 K nicht bestimmt werden können, da Wasserstoff sich ausscheidet. Die in der Bedampfungsanlage vorliegenden Gas-Partialdrücke lassen erwarten, daß beim Elektronenstrahl-Verdampfen dieser Proben H_2 abgegeben, sowie O_2 geringfügig aufgenommen wird, und daß die N_2 -Konzentration aus thermodynamischen und kinetischen Gründen nahezu unverändert bleibt.

Anhang B:

Nb- und Ge-Einbau in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einer Substrattemperatur von 850°C

Um den Einbau von Nb und Ge in Abhängigkeit der Dicke bei verschiedenen Substratvorbeschichtungen zu überprüfen, wurden Cr- und Ta-beschichtete, sowie unbeschichtete Saphire alternierend auf dem Ta-Heizband befestigt. Durch eine Blende konnte während der Nb- und Ge-Bedampfung die eine Hälfte der verschiedenen Substrate abgedeckt werden. Auf diese Weise war es möglich, mit einem Aufdampfversuch auf jedem Substrat Nb₃Ge-Schichten mit 2 verschiedenen Dicken d_1 und d_2 herzustellen. Die Versuche wurden mit E₃-Nb durchgeführt. Die auf den beiden unterschiedlich dicken Substrathälften gefundenen Nb:Ge-Verhältnisse wurden miteinander verglichen. Bei Schichtdickenpaaren von $\{d_1 = 19 \text{ nm}, d_2 = 39 \text{ nm}\}$, sowie $\{d_1 = 10 \text{ nm}, d_2 = 25 \text{ nm}\}$ konnten dabei keine Unterschiede im Komponentenverhältnis beobachtet werden. Bei Schichtdickenpaaren von $\{d_1 = 6 \text{ nm}, d_2 = 52 \text{ nm}\}$ und $\{d_1 = 3 \text{ nm}, d_2 = 45 \text{ nm}\}$ traten dagegen unterlagenabhängige Unterschiede auf.

Wie Abb. B1 zeigt, ist das Verhältnis:

$$V = \frac{\text{Nb:Ge-Verhältnis}(d=45 \text{ nm})}{\text{Nb:Ge-Verhältnis}(d=3 \text{ nm})}$$

bei Ta-beschichteten Saphiren für alle Probenpositionen >1 und steigt auf der Ge-reichen Seite stark an. Bei Cr-beschichteten Saphiren bzw. unbeschichteten Saphiren ist V nur auf der Ge-reichen Seite >1 bzw. ≈ 1 .

Abb. B2 zeigt die Nb- und Ge-Zählraten bei der Rutherford-Rückstreuung für die 3 nm dicke NbGe-Schicht in Abhängigkeit der Substratposition. Während die Nb-Zählraten der verschiedenen beschichteten Substrate auf eine Kurve zusammenfallen, ergeben sich bei den Ge-Zählraten für die einzelnen Unterlagen verschiedene Kurven. Bei Nb₃Ge-Schichtdicken von 45 nm wird dagegen

auch bei der Ge-Zählrate keine Unterlagenabhängigkeit mehr festgestellt.

Die unterlagenabhängigen Unterschiede im Komponentenverhältnis zwischen der dicken ($d = 45 \text{ nm}$) und dünnen Schicht ($d = 3 \text{ nm}$) sind somit auf einen unterschiedlichen Ge-Einbau in die dünnere Schicht zurückzuführen.

Ein Wert von $V > 1$ bedeutet somit, daß bei kleiner Schichtdicke mehr Ge eingebaut wird als bei großer. Ein solches Verhalten wird, wie Abb. B1 zeigt, bei Ta-Vorbeschichtung gefunden. Abb. B1 zeigt ferner, daß bei Ta-vorbeschichteten und unbeschichteten Saphiren der Ge-Einbau zu Beginn des Wachstums mit zunehmender Nb-Konzentration behindert wird. Bei den Cr-vorbeschichteten Saphiren ist hier kein eindeutiger Verlauf zu sehen.

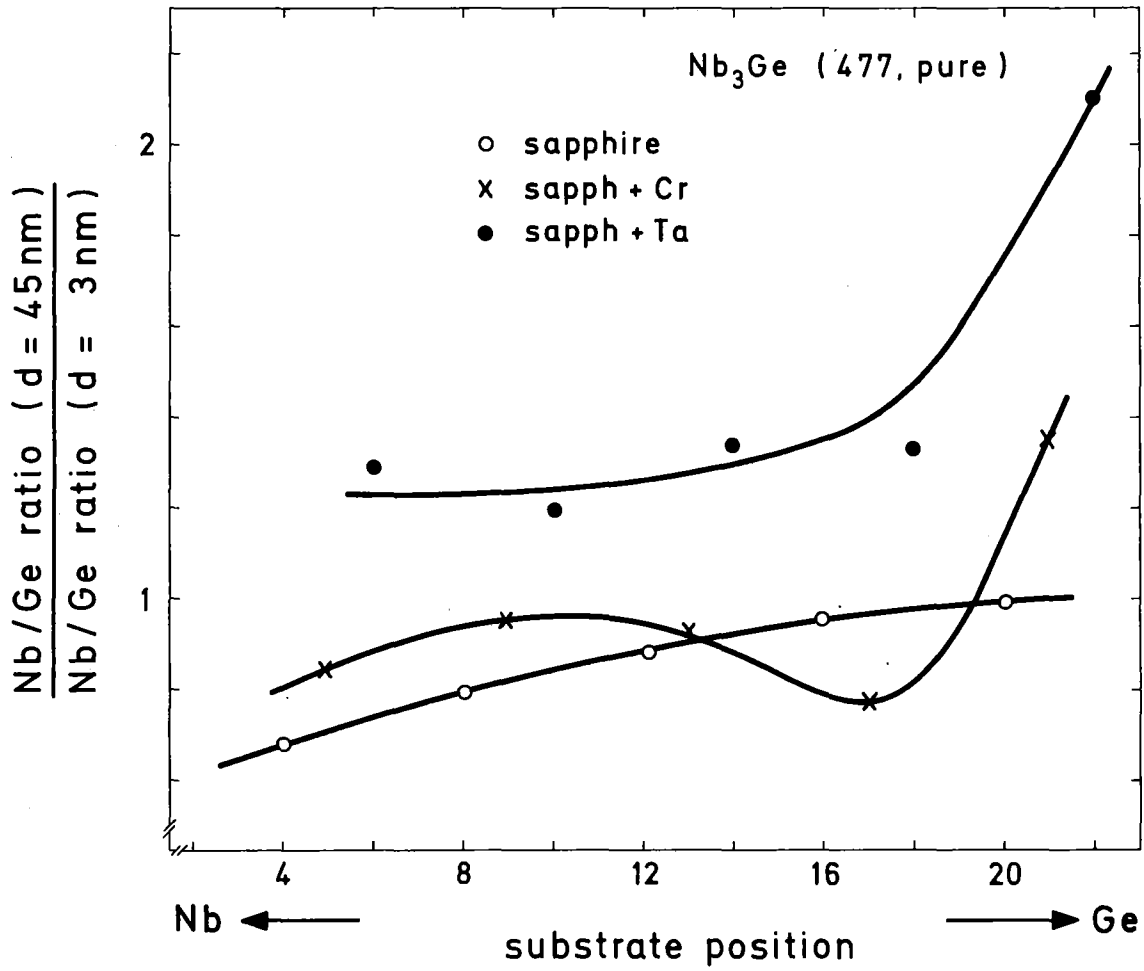


Abb. B 1: Das Verhältnis der Nb:Ge-Zusammensetzungen von 45 nm und 3 nm dicken Nb_3Ge -Schichten in Abhängigkeit der Probenposition. Zur Probenpräparation wurde $\text{E}_3\text{-Nb}$ verwendet.

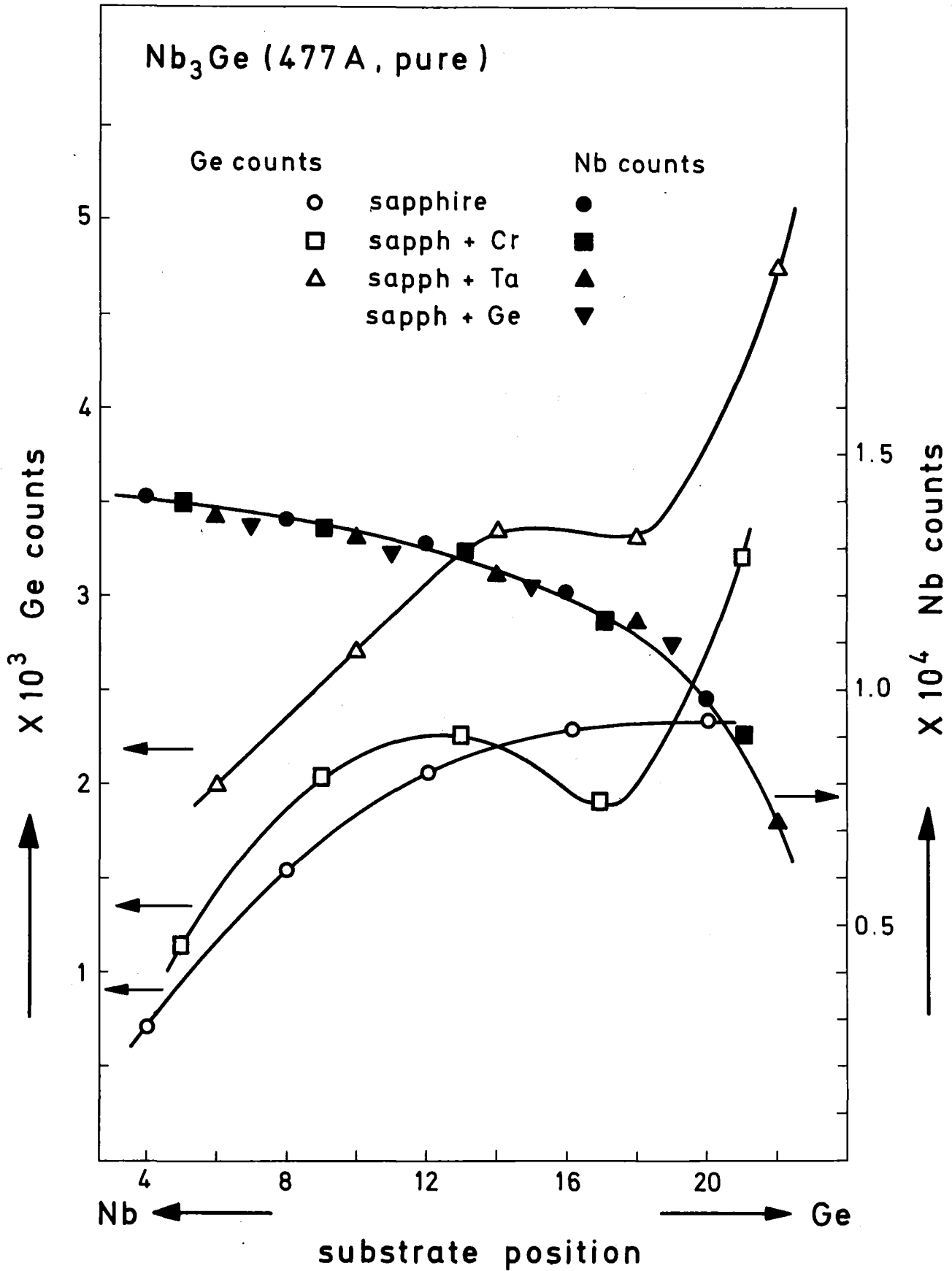


Abb. B 2: Die Nb- und Ge-Zählraten bei der Rutherford-Rückstreuanalyse von einer 3 nm dicken Nb₃Ge-Probe in Abhängigkeit der Substratposition.

Literaturverzeichnis

1. J.R. Gavaler
Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973)
2. L.R. Testardi, J.H. Wernick, und W.A. Royer
solid st. commun. 15, 1 (1974)
3. A.B. Hallak, R.H. Hammond, T.H. Geballe, und R.B. Zubeck
IEEE Trans. on Mag. MAG-13, 311 (1977)
4. R.A. Sigsbee
IEEE Trans.on Mag. MAG-13, 307 (1977)
5. L.R. Testardi, R.L. Meek, J.M. Poate, W.A. Royer,
A.R. Storm, und J.H. Wernick
Phys. Rev. B 11, 4304 (1975)
6. H.F. Braun, E.N. Haeussler, und E.J. Saur
IEEE Transactions on Mag., Vol. MAG-13, 327 (1977)
7. J.R. Gavaler, M. Ashkin, A.I. Braginski, und A.T. Santhanam
Appl. Phys. Lett, 33, 359 (1978)
8. R.H. Hammond
ONR-NRL Supercond. Mat. Symposium (Edt.:
T.L. Francavilla, D.U. Gubser, und S.A. Wolf)
NRL-Memorandum Rep. 3906 (1979)
9. A.H. Dayem, T.H. Geballe, R.B. Zubeck, A.B. Hallak,
und G.W. Hull, Jr.
Appl. Phys. Lett. 30, 541 (1977)
sowie
A.H. Dayem, T.H. Geballe, R.B. Zubeck, A.B. Hallak,
und G.W. Hull, Jr.
J. Phys. Chem. Solids, 39, 529 (1978)
10. A.I. Braginski
unveröffentlichte Ergebnisse
11. J.L. Jorda, R. Flükiger, und J. Müller
J. Less Comm. Met. 62, 25 (1978)
12. D. Dew-Hughes
Cryogenics 15, 435 (1975)
13. A.R. Sweedler, D.E. Cox, S. Moehlecke, R.H. Jones, L.R. Newkirk,
und F.A. Valencia
J. of Low Temp. Phys. 24, 645 (1976)

14. B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens, E. Corenzwit,
und G.W. Hull, Jr.
Phys. Rev. 139, 1501 (1965)
15. W.L. McMillan
Phys. Rev. 167, 331 (1968)
16. P.B. Allen, und R.C. Dynes
Phys. Rev. B12, 905 (1975)
17. M. Weger
Rev. mod. Phys. 36, 175 (1964)
18. J. Labbé, und J. Friedel
Phys. Rev. 158, 647 (1967)
19. B.M. Klein, L.L. Boyer, D.A. Papaconstantopoulos,
und L.F. Mattheiss
Phys. Rev. B18, 6411 (1978)
20. C.C. Tseui, S. von Molnar, und J.M. Coey
Phys. Rev. Lett. 41, 664 (1978)
21. R.A. Pollak, C.C. Tseui, und R.W. Johnson
Solid state commun. 23, 879 (1977)
22. W. Hanke, J. Hafner, und H. Bliz
Phys. Rev. Lett. 37, 1560 (1976)
23. R. Feder, und B.S. Berry
J. Appl. Cryst. 3, 1972 (1970)
24. J.F. Ziegler
NEW USES OF ION ACCELERATORS, Plenum Press, New York und London
(1975)
25. J.M. Poate, R.C. Dynes, L.R. Testardi, und R.H. Hammond
Phys. Rev. Lett. 37, 1308 (1976)
26. H. Wiesmann, M. Gurvitch, A.K. Ghosh, H. Lutz, O.F. Kammerer,
und M.Strongin
Phys. Rev. B17, 122 (1978)
27. C.T. Wu, L. Kammerdiner, und H.K. Luo
Appl. Phys. Lett. 30, 543 (1977)
28. B. Krevet, W. Schauer, und F. Wüchner
Verhandl. DPG (VI) 12, 399 (1977)
29. M.R. Daniel, A.I. Braginski, G.W. Roland, J.R. Gavaler,
R.J. Barlett, und L.R. Newkirk
J. Appl. Phys. 48, 1293 (1977)

30. K. Schulze, E. Fromm, W. Grünwald, F. Haessner, S. Hofmann, R. Kirchheim, K.D. Rasch, H. Schultz, und M. Winterkorn
in: Reinststoffprobleme V
Akademie Verlag (1977), p. 205
31. M. Winterkorn, K. Schulze, und G. Tölg
Mikrochimica Acta, Suppl. 7, 27 (1977)
32. Die Auger- und SIMS-Analysen wurden dankenswerterweise von Frau Dr.H. Scheider und Mitarbeitern im Inst. für Materialforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.
33. E.L. Haase
(Institut für Angewandte Kernphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe) besorgte die Sauerstoffanalyse (Kernreaktion), wofür an dieser Stelle gedankt sei.
34. K.L. Chopra, M.R. Randlett, und R.H. Duff
Appl. Phys. Lett. 9, 402 (1966)
35. K.L. Chopra, M.R. Randlett, und R.H. Duff
Phil. Mag., 16, 261 (1967)
36. T.E. Hutchinson
J. Appl. Phys. 36, 270 (1965); Appl. Phys. Lett. 3, 51 (1963)
37. K. Schulze, und H. Jehn
Z. Metallkde, 68, 654 (1977)
38. A.I. Braginski
(private Mitteilung)
39. Y. Tarutani, und M. Kudo
Jpn. J. Appl. Phys. 16, 509 (1977)
40. R.E. Somekh
Phil. Mag. B37, 713 (1978)
41. G. Deutscher, M. Rappaport, und Z. Ovadyahu
solid state commun. 28, 593 (1978)
42. C.C. Tseui
Appl. Phys. Lett. 33, 262 (1978)
43. W. Ostwald
Z. Physik. Chem. 22, 289 (1897)