

超导 Nb-Ge 溅射膜的俄歇电子 能谱及电子能谱化学分析¹⁾

郭元恒 陈岚峰

(北京大学物理系) (北京有色金属研究总院)

1987年9月14日收到

利用表面分析仪器俄歇电子能谱(AES)仪和电子能谱化学分析(ESCA)仪对超导 Nb-Ge 溅射膜进行表面和深度剖面分析,以探讨在溅射沉积成膜过程中 A15 结构 Nb₃Ge 能够稳定生长的机制,以及影响其转变温度 T_c 的因素。

分析结果表明,超导 Nb-Ge 膜中含有 O, C 和 Al 等杂质,其中 O 的含量对 T_c 有重要影响。表面上未发现有聚集的 Ge。Nb/Ge 密度比由表面层的 3.1 向内部逐渐降至 2.26。X 射线光电子能谱(XPS)的分析表明: Nb, Ge, C 和 O 的谱峰沿深度均有不同程度的化学位移和峰形变化,这说明这些元素的化学态在膜内是复杂的。但其中 Nb 的变化最小,可能对高 T_c A15 Nb₃Ge 相的生长起稳定作用。

一、引 言

用直流低能电子溅射法制备的超导 Nb-Ge 膜(临界温度 T_c 为 23 K)被认为是由外延生长的 A15 结构亚稳态 Nb₃Ge 所构成^[1]。通常是不稳定的符合化学计量的 A15 结构 Nb₃Ge 能够稳定化的生长机制仍是值得探讨的课题。现已有以下几种论点: (1) 在白宝石基片上以杂质(O)为核心作均匀外延生长^[2-4]; (2) 溅射沉积成膜过程中,四面体 Nb₃Ge₃ 相的出现对 A15 Nb₃Ge 起稳定作用^[5,6]; (3) 与(1)相反,杂质 O 对于 A15 亚稳态 Nb₃Ge 相的稳定生长并非必需^[7]; (4) Nb-Ge 膜上存在一个富 Ge 表面顶层,它对 A15 亚稳态 Nb₃Ge 相起稳定作用^[8]。为了深入研究这个问题,我们用表面分析仪器 AES 仪和 ESCA 仪对超导 Nb-Ge 溅射膜进行表面和深度剖面分析,以探讨其组分构成及生长机制。

二、样 品 制 备

在本底压强低于 2×10^{-8} Torr (2.7×10^{-6} Pa) 的超高真空溅射装置中采用 Nb, Ge 镶嵌的复合靶。溅射的原子沉积在 $10 \times 3 \times 0.5$ mm 的白宝石基片上。下面有钨加热器,并附有铂-铂铑热电偶,可测量并控制沉积温度。溅射装置是在以液氮冷却的环境中

1) 本文部分内容曾在第十届国际真空会议暨第六届国际固体表面会议上宣读(美国巴尔铁摩, 1986)。

工作。溅射前充入高纯氩。最佳工作参量为: 氩气压强 $5 \times 10^{-1} \text{Torr}$ ($6.6 \times 10^1 \text{Pa}$), 溅射电压 600 V, 沉积温度 870°C 。这时沉积速率为 $33 \text{\AA}/\text{min}$, 所得 Nb-Ge 膜的 T_c 最高。实验中曾用 X 射线溅射仪测定 Nb-Ge 膜的相结构及 A 15 相的晶格常数。超导转变温度 T_c 是用回引线电阻法测定的。

三、实验方法

AES 的组分分析是在 PHI-550 多功能电子能谱仪上进行的。工作中初始电子能量为 5 keV, 调制电压为 6 eV。对薄膜用离子剥蚀作深度剖析时, 离子枪电压为 1 kV, 离子流为 5 mA。离子剥蚀速率用已知厚度的 Nb-Ge 膜作了校准。在分析中, Nb, Ge 和 Al 用 LMM 俄歇跃迁的峰-峰高度表示, O 和 C 则用 KLL 跃迁的峰-峰高度表示。实验中假定 Nb 与 Ge 被剥蚀的速率是相同的^[9]。考虑到 Nb-Ge 膜与 Al-O (白宝石) 基底之间的交界面附近存在由双方的元素相互扩散形成的过渡层, 可以取深度剖析谱线中 Nb 峰下降与 Al 峰上升的交叉点处 (见图 1) 作为界面的位置。

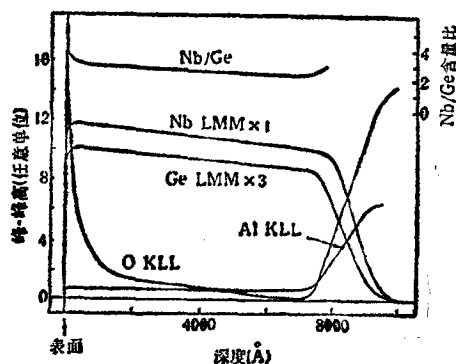


图1 Nb-Ge 超导膜 ($T_c = 23\text{K}$) 各种成分含量的 AES 深度剖析

ESCA 谱图是在 VG Lab 5 型多功能电子能谱仪上测绘的。其中 XPS 的光源为 Al 靶产生的 K_α X 射线。用 XPS 对 Nb-Ge 膜的表面和内部元素的化学态作出分析。各种元素的结合能: Nb 用 3d, 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 谱峰表示, Ge 用 3d 谱峰表示, O 和 C 均用 1s 谱峰表示。

四、实验结果及讨论

实验测得的 AES 表面及深度剖析谱见图 1 和图 2。XPS 表面及不同深度的剖面谱见图 3 至图 7。

1. 表面层部分 图 2 中的 AES 表面谱及图 3(a) 的 XPS 表面谱均显示, Nb-Ge 膜表面层 (约 20—30 Å 厚) 存在一些杂质, 主要是 O, C, N, Al 及 Ar。其中 O 最多。由图 3 中 O 的 XPS 能量峰可知表面层的 O 与 Nb 结合为 Nb_2O_5 。表面层中 Ge 的含量很少。由于用于分析的样品曾在大气中暴露几个星期, 这有可能促使大气中的 O 与表面层的 Nb 结合成 Nb_2O_5 , 同时将 Ge 推斥到表面层以下。但 Buitrago 等人用 AES 测到的在表面层下厚约 60—70 Å 的富 Ge 层^[9]在我们的实验中并未观察到。他们对仅暴露大气 2 小时的样品所作的 AES 分析也存在此富 Ge 层。所测得的 T_c 最高为 21.8K, 并认为在溅射过程中形成的这一富 Ge 层促成了高 T_c 亚稳相的形成。从我们的结果来看, 这并非必要的条件。本实验所用样品虽未呈现此富 Ge 层, T_c 甚至能达到 23K。

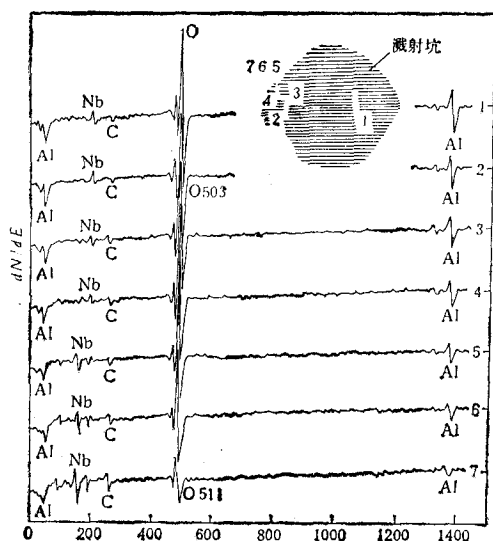


图2 Nb-Ge 超导膜 ($T_c = 23\text{K}$) 的 AES 表面分析及不同深度的剖析

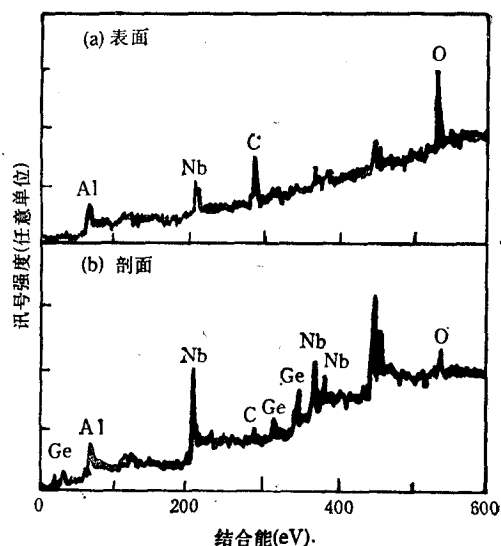


图3 Nb-Ge 超导膜 ($T_c = 23\text{K}$) 的 ESCA 表面分析及深度剖析

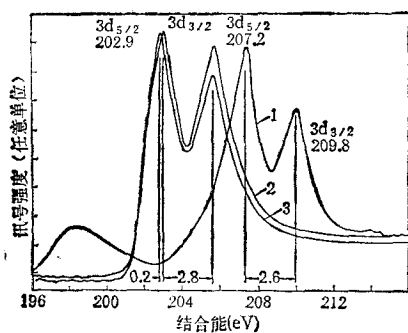


图4 Nb-Ge 超导膜 ($T_c = 23\text{K}$) 中 Nb $3d_{5/2}$ 芯能级的表面谱及深度剖析谱 曲线1为表面; 曲线2为 Ar^+ 剥蚀 $15'$; 曲线3为 Ar^+ 剥蚀 $30'$

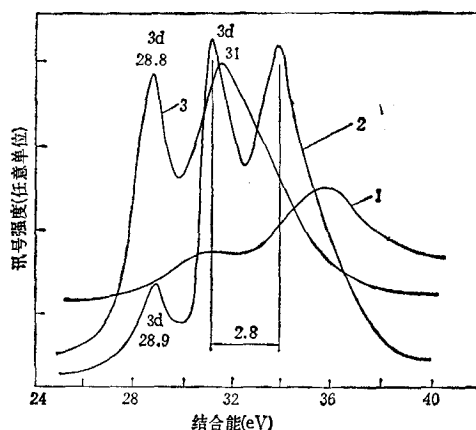


图5 Nb-Ge 超导膜 ($T_c = 23\text{K}$) 中 Ge $3d$ 芯能级的表面谱及深度剖析谱 图注同图4

表面层存在大量杂质意味着表面层是高度无序的结构。

2. 界面部分 由于样品制备过程中沉积温度为 870°C , 溅射时间亦长, 这导致 Nb-Ge 膜和 Al-O 基片界面附近相互扩散形成过渡层。此扩散层在 AES 连续探测的深度剖析图(图1)中表现为沿深度 Nb 和 Ge 逐渐减少至零, 而 O 和 Al 逐渐增加。假定在剥蚀到 Al_2O_3 时剥蚀速率并不变化, 则此过渡层厚度大约在 $3000\text{--}3500\text{Å}$ 的范围内。

由图2中 O 峰的位置可见, O 的 KLL 俄歇电子能量在 Nb-Ge 膜内为 511eV 而在白宝石基底中为 503eV , 即在 Nb-Ge 和 Al-O 界面处的 O 有化学位移。

在图1中, 界面过渡层部分 Ge 的含量比 Nb 先衰减, Nb 的含量在深度多延伸约 5000Å 后才开始降低。与此同时, O 的含量开始上升的起点恰与 Nb 开始降低处对应。如上所述, 由 O 的 KLL 俄歇电子能量变化已说明在界面层存在化学位移; 而且根据

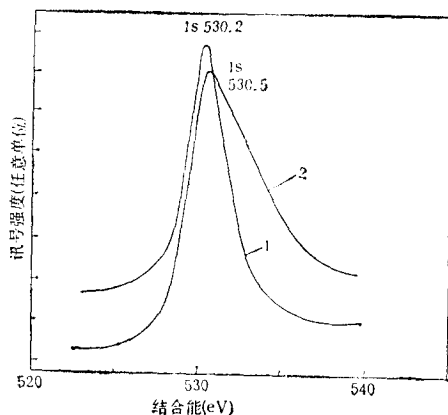


图 6 Nb-Ge 超导膜中 O 1s 芯能级的表面谱及深度剖析谱 图注同图 4

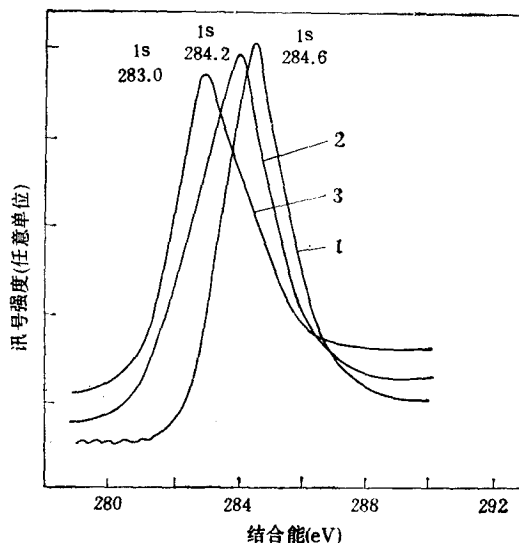


图 7 Nb-Ge 超导膜中 C 1s 芯能级的表面谱及深度剖析谱 图注同图 4

ESCA 深度剖面谱(图 3(b))所示,在 Nb-Ge 膜内 O 与 Nb 主要是结合成 Nb_2O_5 和亚稳态的 Nb 氧化物。由此可以推断:在 Nb-Ge 膜生长初期,即在界面层附近(厚约 500 Å),O 直接影响高 T_c 超导 Nb-Ge 膜的生长。这与一些文献中用其他方法推断的结论是一致的^[1,3,8,10]。

3. 深度剖析 图 1 AES 深度剖析的结果显示 Nb 和 Ge 均沿深度逐渐减少,但 Nb 减少的速率略大于 Ge。在膜内 Nb/Ge 峰-峰比值由 3.10 均匀下降到 2.26。这种规律介乎已报道的 Nb/Ge 比值在膜内保持不变^[9,7,11,12]与沿深度反复涨落^[13]的两种情况之间。Nb/Ge 的数值则与 Tongson 等人用电子显微探针(EMP)^[11,12]和二次离子谱仪^[13]测得结果基本相符,但小于 Kubo 等人用 AES 测的结果(约略大于 1)^[7]。Rogowski 等人曾根据 Nb/Ge 比与 T_c 的关系推测在 Nb/Ge = 3 时 $T_c = 23.4\text{K}$ ^[12]。以上测量结果是与之接近的。由 Nb/Ge 的变化及其数值可以推测在 Nb-Ge 膜内包含有亚稳态的富 Ge “ Nb_3Ge ”相(靠近界面部分)、稳态 “ Nb_3Ge ”相和亚稳态的富 Nb “ Nb_3Ge ”相(靠近表面部分)。其中化学计量稳态 “ Nb_3Ge ”相成分应是形成高 T_c 的主要因素。

ESCA 在表面层、经剥蚀 15' 的剖面(约深 1200 Å)及经剥蚀 30' 的剖面(约深 2400 Å)测到的 Nb, Ge, O 及 C 的 XPS 分别见图 4 至图 7。图中显示这些元素在不同深度都有化学位移和峰形的变化,说明 Nb-Ge 膜内各元素的化学性质是复杂的。这与图 1 中 AES 剖析 Nb/Ge 比值随深度变化的结果是一致的。由于 Nb/Ge 比值不同,各处原子所处环境也将不同,因而形成化学态和结合能的变化。但其中 Nb 在表面以下的峰形和峰值位置是基本稳定的。Nb $3d_{5/2}$ 202.9 eV 光电子束缚能仅向低能端变化 0.2 eV,降为 202.7 eV。这一变化趋向 Nb_3Ge 峰(已知 Nb_3Ge 中 Nb $3d_{5/2}$ 为 202.2 eV)。另一 Nb $3d_{3/2}$ 峰的峰位 205.7 eV 则未变化,它对应 NbO_2 的成份,是 Nb 与膜内痕量 O 的生成物。图 4 的以上结果说明 Nb-Ge 膜生长过程中 Nb 可能对高 T_c Nb_3Ge 相起稳

定作用。图4中曲线1表面谱的两个峰值206.8 eV与207.2 eV对应于 Nb_2O_5 及其它Nb的氧化物。这一点与O的光电子谱(图6)相比较可视为一致。图6曲线1 O1s峰位为530.2 eV,可能为 Nb_2O_5 峰。刻蚀15'后变化0.3 eV,并向高能端展宽。从已发表的O1s谱推测可能是亚稳态Nb的氧化物。

图5所示Ge 3d峰谱在表面上的讯号(曲线1)并无Ge的特征。剥蚀15'后,出现三个峰(曲线2),其中峰位28.9 eV对应于纯体Ge的光电子峰(Ge 3d为28.95 eV),其余两个高能峰之一可能是少量 Ph_3Ge (31 eV)的反应。剥蚀30'后,纯体Ge峰依然存在。高能双峰变为展宽的单峰,并向低能方向化学位移。说明在高 T_c Nb-Ge膜内,Ge除以纯体存在外,还有多种化学态,而且随深度不断变化。

杂质C的XPS谱(图7)表明,表面上呈C1s 284.6 eV的单一锐峰(曲线1),对应于纯体C。剥蚀15'和30'后此峰分别向低能端位移到C1s 284.2 eV和283.0 eV。根据现有的C1s结合能数据推断,在膜内C可能是以Nb或Ge的碳化物的形式存在。

此外,如图1至图3的AES及ESCA的谱图上所显示,Nb-Ge膜中尚有少量的Al,其含量由界面到表面逐渐减少。XPS分析还显示Al不仅以 Al_2O_3 的形式存在,还有纯体Al。这说明在溅射沉积过程中Al从白宝石基片扩散到薄膜中;可能存在于A15结构的间隙中,形成Nb-Ge-Al三元合金相。

4. T_c 与O含量的关系 以上讨论的是对 T_c 为23 K的Nb-Ge膜的分析。如前所

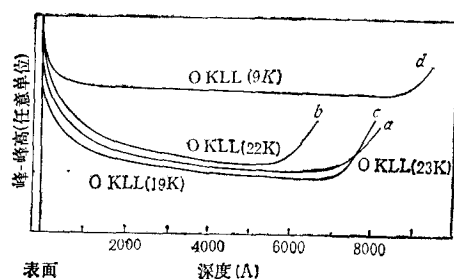


图8 Nb-Ge 超导膜中O的含量与 T_c 的关系

述,O在高 T_c Nb-Ge膜生长初期可能对A15相的构成起稳定作用。但实验表明,O的含量如增多则 T_c 将有下降,在四种不同真空条件下制备的Nb-Ge膜,它们的AES深度剖析中OKLL的变化分别如图8中a—d四条曲线所示,其中a,b和c三条曲线对应于本底压强低于 10^{-9} Torr(10^{-7} Pa)的条件下制备的样品。溅射镀膜前,靶预先溅射30分钟以除去氧化层。同时用一锆铝吸气泵除去系统中的 O_2 , N_2 及 H_2 等杂质气体,因而溅射沉积的Nb-Ge膜中含O甚少,其 T_c 在19—23 K之间。曲线d则对应于靶未预先处理,也未使用锆铝吸气泵的情况下制备的Nb-Ge膜,膜中沿深度含O量普遍增高, T_c 则下降到9 K。

五、结 论

根据以上实验分析,可以得出关于高 T_c A15结构 Nb_3Ge 膜的生长机制的以下几点推论:

1. 高 T_c Nb-Ge膜在生长初期大约500 Å的界面范围内Nb与来自白宝石基片中的O生成 Nb_2O_5 或亚稳态Nb的氧化物。这对Nb₃Ge成核生长是有利的,但如有过多的O则 T_c 将下降。因此制备中应在优良的超高真空中进行。

2. 由 AES 得到的 Nb/Ge 比值沿深度由 3.10 单调下降到 2.26, 其中包含了理想的化学配比 3.0。但与已发表的文献中由 AES 及其他方法得到的此比值及其变化规律相比是有出入的。这说明 Nb/Ge 比值对 T_c 是不如 O 含量那样灵敏。

3. 由 ESCA 的分析表明, 除了 Nb 之外, 其他元素沿深度的化学态和原子间的结合能是变化的, 说明成分是复杂的。这对于探测物理学希望利用 A15 Nb₃Ge 的超导电性制造超导隧道结(要求体内达到化学态和结构是单纯的 A15 相)是有困难的。如进一步改进工艺(选用严格化学配比的合金靶、消除杂质污染、稳定工作电压及溅射速率和提高沉积速率等), 或许有可能实现。

工作中曾与北京有色金属研究总院周立教授进行过有益的讨论, 所有 AES 谱图由华北第三研究院孟淑珍和林原芳同志测得, ESCA 谱图由北京大学李映雪同志测得, 一并致谢。

- [1] J. R. Gavalier, J. W. Miller, B. R. Appleton, *Appl. Phys. Lett.*, **28**(1976), 237.
- [2] J. R. Gavalier, *Appl. Phys. Lett.*, **23**(1973), 480.
- [3] J. R. Gavalier, M. Ashkin, A. I. Braginski, A. T. Santhanum, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 359.
- [4] J. R. Gavalier, *J. Vac. Sci. Techn.*, **18**(1981), 247.
- [5] 李 林、赵伯儒, 科学通报, **26**(1981), 975.
- [6] 李 林、赵伯儒, 物理, **10**(1981), 364.
- [7] S. Kubo, K. Nakamura, M. Igarashi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 601.
- [8] R. H. Buitrago, L. E. Toth, A. M. Goldman, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 990.
- [9] R. H. Buitrago, L. E. Toth, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 983.
- [10] B. Krevet, W. Schaure, F. Wuchner, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 704.
- [11] L. L. Tongson, D. A. Rogowski, B. E. Knox, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 5059.
- [12] D. A. Rogowski, R. Roy, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 4635.
- [13] A. T. Santhanum, J. R. Gavalier, *J. Appl. Phys.*, **46**(1975), 3633.

SURFACE STUDY OF SUPERCONDUCTING Nb-Ge FILM BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY AND ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS

GUO YUAN-HENG

(Department of Physics, Peking University)

CHEN LAN-FENG

(General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing)

ABSTRACT

AES and ESCA has been applied to the analysis of the superconducting Nb-Ge film which were deposited onto sapphire substrate by a low-energy sputtering technique. The results of surface analysis and depth profiles showed that there are impurities such as C, O and Al etc. contained in the Nb-Ge film, and O being especially effective impurity which determines T_c . The segregation of Ge at surface has not been found. The concentration ratio of Nb/Ge in the film decreased from 3.1 to 2.26 from the surface to the substrate interface. XPS depth profiles showed that the photoelectron spectrum of Nb, Ge, C and O exhibited apparant chemical shifts and variations of the peak shape, i.e. the properties and the chemical states of these elements are complicated and varing along the depth profiles. It may be estimated that Nb probably stabilize the growth of A15 Nb₃Ge phase during sputtering deposition.