



KfK 2579
Oktober 1978

Die Präparation von Nb₃Ge- Dünnschicht-Supraleitern in einer UHV-Aufdampf- und Sputter-Anlage

**B. Krevet, W. Schauer, F. Wüchner
Institut für Technische Physik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 2579

Die Präparation von Nb₃Ge-Dünnschicht-Supraleitern in einer UHV-Aufdampf- und Sputter-Anlage.

B. Krevet,⁺⁾ W. Schauer, F. Wüchner

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺⁾ Institut für Experimentelle Kernphysik der
Universität Karlsruhe

Zusammenfassung:

Dünnschichttechniken, wie Verdampfung und Kathodenzerstäubung, sind hervorragend geeignete Verfahren, bei der Herstellung von Supraleitern metallurgische und physikalische Eigenschaften in weiten Grenzen zu variieren. Im Falle der A15-Verbindung Nb_3Ge ist es nur mit diesen Präparationsverfahren möglich, eine in stöchiometrischer Zusammensetzung metastabile Phase in reinem Zustand herzustellen und ihre Supraleitungseigenschaften zu studieren.

Der vorliegende Bericht beschreibt zwei UHV-Anlagen zur Mehrquellen-Verdampfung und -Kathodenzerstäubung supraleitender Schichten. Besondere Bedeutung kommt der Konstanz, Registrierung und Regelung der Verdampfungsraten einerseits sowie der Thermalisierung der Sputterkomponenten andererseits zu. Die benutzten Verfahren werden ausführlich erläutert und anhand der Ergebnisse von Nb_3Ge -Schichten diskutiert. Bei geeignet gewählten Präparationsparametern können mit beiden Techniken reproduzierbar Nb_3Ge -Schichten mit 21 K Übergangstemperatur (onset) hergestellt werden, unter optimierten Bedingungen wurden T_C -Werte bis zu 22,3 K erreicht.

Abstract:

The preparation of Nb_3Ge thin film superconductors in an UHV evaporation and sputter plant

Thin film techniques like evaporation or sputtering are remarkably suitable to vary the metallurgical and physical properties of superconductors in a wide range. In the case of the A15-compound Nb_3Ge only these preparation techniques allow us to produce a metastable pure phase in stoichiometric composition and to study its superconducting properties.

The present report describes two UHV-plants to produce superconducting films by multisource coevaporation and cosputtering. Of special importance are the constancy, monitoring and control of the evaporation rate, and the thermalization of the sputter components on the other hand. The experimental methods used are explained in detail and discussed together with the results of Nb_3Ge films. With the preparation parameters suitably chosen both techniques allow to prepare reproducibly Nb_3Ge films with 21 K transition temperature (onset); under optimized conditions T_C values up to 22.3 K have been reached.

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung
2. UHV-Anlagen
3. Aufdampfbetrieb: Verdampfersystem
4. Aufdampfbetrieb: Ratenregelung
5. Sputterbetrieb
6. Präparation von Nb_3Ge -Schichten mit Aufdampf- und Sputtertechnik

1. Einleitung

Die Herstellung dünner supraleitender Schichten mit Verdampfungstechniken oder der Methode der Kathodenzerstäubung (Sputtern) ist ein Verfahren, das in hervorragender Weise geeignet ist, die Vielfalt der die Supraleitungseigenschaften beeinflussenden Parameter von der Präparationstechnik her definiert handhaben zu können.

Innerhalb eines Stoffsystems kann die metallurgische wie die geometrische Struktur einer Schicht systematisch verändert werden; Stöchiometrie, Phasen, Gefüge und Schichtaufbau lassen sich durch das Präparationsverfahren und eine entsprechende Wahl der Präparationsparameter gezielt beeinflussen. U.U. ist es allein mit Dünnschichttechniken möglich, ein Stoffsystem stöchiometrisch und phasenrichtig herzustellen, weil nur die thermo-dynamischen Bedingungen beim Schichtwachstum die Ausbildung eines metastabilen Systems gestatten. Ein Beispiel hierfür ist die A15-Verbindung Nb_3Ge . Für "bulk" Nb-Ge liegt die Übergangstemperatur bei $6,9\text{ K}$ ¹⁾; bei stöchiometrisch dem 3 : 1-Verhältnis näherliegenden Proben, die durch schnelle Quenchkondensation aus der Schmelze hergestellt wurden (splat cooling, $> 10^6\text{ K/sec}$), konnte der T_c -onset auf 17 K bei allerdings ca. 10 K Übergangsbreite erhöht werden²⁾. Dagegen wurden mit Dünnschichttechniken Übergangstemperaturen von 22 K bis 23 K bei $\sim 2\text{ K}$ Übergangsbreite erreicht, sowohl durch Kathodenzerstäubung^{3),4)}, als auch durch Verdampfung^{5),6)} und Abscheidung aus der Gasphase (CVD = chemical vapor deposition)^{7),8)}. Verdampfungs- und CVD-Verfahren sind anwendbar, um auch größere Leiterlängen in einem Durchlaufverfahren auf einem Substratband herzustellen, falls die Quellprozesse (Verdampfung, Wasserstoff-Reduktion der Metallchlorid-Gasströme) mit geeigneten Regelmechanismen kontrolliert und ihre zeitlichen Instabilitäten durch ein Rückkopplungssystem Detektor - Quelle ausgeglichen werden. Die Sputtertechnik ist mit einer um etwa eine Größenordnung geringeren Wachstumsrate zur Leiterherstellung weniger geeignet, sie zeichnet sich jedoch durch die Präparation sehr homogener

Schichten aus und bietet die größtmögliche Vielseitigkeit in der Wahl der Schichtkomponenten, die nichtleitende Materialien (rf-Sputtern) und Gase (reaktives Sputtern) einschließt. Deshalb sind Sputteranlagen besonders geeignet für Forschungsaufgaben wie Recherchen innerhalb bestimmter Stoffklassen und Optimierungsfragen.

Der vorliegende Bericht beschreibt zwei UHV-Systeme zur Schichtpräparation: eine Anlage zur Elektronenstrahl-Verdampfung, eine zweite, weitgehend identische für den Sputterbetrieb. Mit beiden Apparaturen wurden umfangreiche Untersuchungsprogramme zur Präparation von Nb₃Ge-Schichten durchgeführt, wobei die reproduzierbare Herstellung der Hochtemperaturphase ($T_c \approx 22$ K) als zunächst wesentliche Zielsetzung der Arbeiten angesehen wurde. Es gelang mit beiden Anlagen, Nb₃Ge-Schichtsupraleiter mit einem T_c -onset oberhalb 21 K reproduzierbar aufzudampfen bzw. zu sputtern. Das Vorgehen bei der Herstellung, die Wahl der Präparationsparameter sowie ihre Kontrolle und Regelung sind Inhalt eines weiteren Berichtsteils.

Zentrale Themenstellung bei der Präparation von Dünnschichtsupraleitern im ITP ist die Entwicklung und Untersuchung stark pinnender Legierungen und Verbindungen mit hoher Übergangstemperatur. Durch gezieltes Einbringen von Defektstrukturen sollen effektive Flußverankerungsmechanismen geschaffen werden, die hohe kritische Stromdichten ermöglichen. Hierbei ist neben Zusätzen und mehrphasigen Systemen auch an pinningwirksame, alternierende Schichtstrukturen gedacht (Supraleiter-Normalleiter, Supraleiter-Isolator). Die Untersuchungsobjekte werden dabei Systeme sein, die durch eine hohe Übergangstemperatur gekennzeichnet sind, vornehmlich Verbindungen mit A15-Struktur und Übergangsmetall-Nichtmetall-Verbindungen (Hartstoffe). Letztere sind u.a. wegen ihrer hohen Leistungsdichte für Supraleiterschalter von Interesse. Darüberhinaus werden grundlegende Untersuchungen zum Studium der Pinningmechanismen durchgeführt, z.B. zum Korngrenzen-Pinning in A15-Supraleitern wie Nb₃Ge. Erste Ergebnisse zum Pinningverhalten und Stromtragvermögen von Nb₃Ge-

Aufdampfschichten zeigten, daß Proben mit ~ 20 K T_c -onset bei 4,2 K und in Magnetfeldern bis zu 10 Tesla Stromdichten oberhalb 10^5 A/cm² aufwiesen⁹⁾. Die Volumenpinningkraft folgt einem Skalengesetz, wengleich die H_{c2} -Abhängigkeit ihres Maximums mit einem Exponenten 7/2 sowie die Lage des Maximums bei einem Wert des reduzierten Feldes kleiner 0,1 im Widerspruch zur Kramer'schen Theorie^{10),11)} stehen. Die diesen Ergebnissen zugrundeliegenden Messungen wurden temperaturvariabel ($4,2 \text{ K} \leq T \leq T_c$) in Magnetfeldern bis zu 13 Tesla durchgeführt⁹⁾.

Die Arbeiten zur Präparation und Untersuchung von Dünnschicht-Supraleitern werden im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprogramms der beiden Institute ITP und IAK des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Dabei konzentrieren sich die Arbeiten des ITP auf Fragestellungen, die im Hinblick auf eine mögliche Nutzung der untersuchten Substanzen als Leitermaterial von Interesse sind, d.h. speziell auf die Entwicklung von Dünn- und Mehrschichtsupraleitern, die sich bei hoher Übergangstemperatur durch eine große Stromtragfähigkeit und ein günstiges Verlustverhalten auszeichnen. Gemeinsam stehen beiden Arbeitsgruppen Labors und Laboreinrichtungen (z.B. zur Schichtcharakterisierung) zur Verfügung.

2. UHV-Anlagen

Die UHV-Anlagen für Aufdampf- und Sputterbetrieb sind zwei mit entsprechenden Änderungen versehene Standardsysteme UTS 500 der Firma Balzers/Liechtenstein (Abb. 1, 2, 3). 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, ihren separaten Kontroll-

und Regelsystemen 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. Wenn der Anlagenhauptflansch (500 mm \varnothing) dabei wassergekühlt wird, kann auch eine Viton-Dichtung statt Kupfer- oder Golddraht verwendet werden, da lokal 150°C nicht überschritten werden. Das Ausheizen von Rezipient und Pumpstutzen bei 400°C bewirkt die weitgehende Beseitigung aller Stoffe, deren Dampfdruck bei 20°C über $\sim 10^{-11}$ mbar liegt, und bedeutet daher eine ausgezeichnete Konditionierung der Anlage.

Der Rezipient aus unmagnetischem, nichtrostendem Edelstahl trägt in der Glocke und im Anlagenstutzen alle Versorgungs- und Instrumentierungs-CF-Flansche. Die Glocke kann mit einer hydro-pneumatischen Hebevorrichtung vom Pumpsatz abgehoben und seitlich ausgeschwenkt werden.

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 18000 l/sec. Der garantierte Enddruck von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar (10 Stunden Ausheizen bei 350°C, Metalldichtungen) konnte beim Test der Anlage im ITP mit

$\sim 3 \cdot 10^{-11}$ mbar unterschritten werden; der typische Arbeitsdruck ohne Ausheizzyklen liegt bei 10^{-9} mbar. Hierdurch sind Supraleiterschichten herstellbar, bei denen die Einbettung von Restgasverunreinigungen auf das technisch erreichbare Mindestmaß reduziert ist, da die dem Druck proportionale Wiederbedeckungszeit für eine Monoschicht bei 10^{-9} mbar bereits mehrere Minuten beträgt. Die Druckmessung erfolgt mit Ionisationsmanometern, die Restgasanalyse mit einem Quadrupol-Massenfilter, das an der Oberfläche des Rezipienten montiert ist (Abb. 1). Abb. 4 zeigt ein typisches Massenspektrum mit dem Argon- (vom vorangegangenen Fluten der Anlage), Stickstoff-, Wasserdampf- und Wasserstoff-Restgasanteil.

3. Aufdampfbetrieb: Verdampfersystem

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. 5). Strahlerzeuger, Ablenkensystem und Verdampfertiegel bilden eine kompakte Einheit, die bis 400°C ausheizbar ist. Grundkörper und Polschuhe sowie die auswechselbaren Verdampfertiegel sind wassergekühlt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV und maximal 500 mA Emissionsstrom ist die maximale Strahlleistung für jede der beiden Elektronenstrahl-Kanonen 6 kW. Der Elektronenstrahl wird von einer an negativer Hochspannung liegenden Wolfram-Drahtkathode erzeugt und mit einem Wehneltzylinder vorfokussiert. Der Strahl passiert die auf Erdpotential liegende Beschleunigungsanode und tritt von unten in das elektromagnetische Querfeld ein, das ihn in einer halbkreisförmigen Bahn um 180° umlenkt und in den Tiegel fokussiert. Die ausheizbaren Ablenkspulen sind vakuumdicht gekapselt. Der Elektronenstrahl trifft in einem Brennfleck von ca. $5 \times 8 \text{ mm}^2$ senkrecht auf das zu verdampfende Material im Tiegelnapf. Durch die 180° -Umlenkung und einen Spritzerschutz ist die Kathode gegen Bedampfung abgeschirmt. Eine elektronenoptische Strahlsteuerung ermöglicht die

Ablenkung des Elektronenstrahls in der Tiegelebene und damit die Brennfleckjustierung auf das Schmelzgut. Durch orthogonale, 90° phasenverschobene 50 Hz-Oszillationen können ellipsen- oder kreisförmige Strahlbewegungen erzeugt werden, die bei herabgesetzter Leistungsdichte den Brennfleck vergrößern und die Temperaturverteilung über das Schmelzgut homogenisieren.

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. 5) oder nebeneinanderliegenden, länglichen Näpfen verwendet werden. Der Brennfleck-Aufweitung bei größerer Elektronenstrahl-Ablenkung wird durch den größeren Durchmesser des entfernteren Napfes Rechnung getragen.

- Der Zweinapftiegel wird zur Schichtpräparation von Legierungen oder Verbindungen eingesetzt, da es i.a. nicht möglich ist, beim direkten Verdampfen von Legierungen Gleichgewichtszustände zu erreichen. Zum Zwei-Komponenten-Verdampfen springt der Elektronenstrahl periodisch zwischen den beiden Näpfen des Tiegels hinund her, wobei das Mischungsverhältnis von der Verweilzeit des Elektronenstrahls in den beiden Näpfen bestimmt wird. Bei einer Springfrequenz von ≤ 20 Hz läßt sich das Verweilzeitverhältnis τ_1/τ_2 in den Näpfen 1 und 2 des Tiegels während der Periodendauer $\tau \geq 50$ msec zwischen 0/1000 über 500/500 bis 1000/0 reproduzierbar einstellen. Die Springzeit über den wassergekühlten Kupfersteg zwischen den Näpfen des Tiegels ist mit einigen Mikrosekunden gegenüber $\tau = \tau_1 + \tau_2$ vernachlässigbar. Springfrequenzen oberhalb 20 Hz sind nicht empfehlenswert, da die Flankensteilheit des periodischen Rechteck-Stromimpulses, der den Elektronenstrahl steuert, geringer wird, wodurch sich die Springzeit verlängert und zu einer unzulässigen Tiegelerwärmung führen kann. Der Abstand beider Verdampfungspunkte (Springweite) wird über die Amplitude des Springimpulses geregelt. - Durch die Steuerung der Napf-Verweilzeiten ist es möglich, beim Aufdampfen von Legierungen das Komponentenverhältnis

bzw. bei Verbindungen das stöchiometrische Verhältnis definiert einzustellen oder zu variieren. Im Zwei-Kanonen-Betrieb können dabei aus zwei Zweinapftiegeln Supraleiter bis zu quarternären Systemen präpariert werden (Abb. 5).

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.

Ein konstantes Ratenverhältnis zweier Komponenten durch Springverhalten zu erzeugen, erfordert neben einem festen Verweilzeitverhältnis τ_1/τ_2 die Konstanz der Verdampfungsraten aus beiden Näpfen des Tiegels. Ändert sich jedoch beispielsweise durch häufig auftretende und unvermeidbare Instabilitäten im Verdampfungsprozeß, wie Kraterbildung im Schmelzgut, Substanzverarmung oder Eruptionen

und Spritzer die Abdampfrate aus einem Napf, so muß ein Regelsystem, das (Gesamt-)Wachstumsrate und Komponentenverhältnis konstant hält, sowohl das Verweilzeitverhältnis als auch die Intensität des Elektronenstrahls nachführen. Bei Verzicht auf eine konstante Gesamtrate würde es auch genügen, das Verweilzeitverhältnis allein zu korrigieren. Dies wäre jedoch nur innerhalb enger Grenzen der Gesamtrate praktikabel, da die Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls einen Einfluß auf die Schichteigenschaften hat. In jedem Fall bedeutet jedoch eine solche Regelung die getrennte Registrierung der Einzelraten aus jedem Napf, was Schwingquarzmonitore aus geometrischen Gründen ausschließt und optische oder massenspektrometrische Methoden mit der Möglichkeit eines scanner-Betriebs erforderlich macht. Das Regelproblem wäre zudem sehr aufwendig, da der Regelkreis Quellen-Monitor-Elektronenstrahlverdampfersystem sich auf zwei gekoppelte Regelmechanismen: Elektronenstrahl-Emissionsstrom und Verweilzeiten, verzweigen muß und jedem Korrektur-Ausgabedatenpaar zwei Eingabedaten zugrunde liegen. Sehr viel einfacher ist daher bei der Präparation binärer Systeme die Benutzung zweier getrennter Elektronenstrahl-Verdampferkanonen, - wie in Abb. 5 gezeigt -, deren geometrische Anordnung die

getrennte Ratenregistrierung und -regelung mit zwei Monitoren gestattet. So wurden alle Nb₃Ge-Schichten mit zwei Elektronenstrahl-Kanonen aufgedampft, wobei jeweils nur einer der beiden Tiegelnapfe benutzt wurde. Mit Springverdampfen konnten keine reproduzierbaren Schichten hoher Übergangstemperatur hergestellt werden.

Aufdampfbetrieb: Ratenregelung

Die Schichtdickenmessung wie auch die Regelung der Kondensationsrate erfolgte bei den ersten Experimenten zur Präparation von Nb₃Ge über zwei Schwingquarz-Monitore, die über den Tiegeln in Nähe der Substrathalter angebracht waren. Der Meßkopf (FTT 300 Kronos) ist wassergekühlt und bis 350°C ausheizbar; er trägt den linsenförmigen, goldbeschichteten Quarz, der am Rand gehalten mit einer Seite seiner Oberfläche zur Verdampferquelle hin ausgerichtet ist. Zur Einhaltung eines minimalen Temperaturkoeffizienten ist der Quarz (XT5544) im AT-Schnitt mit einer Eigenfrequenz von 4,423 MHz orientiert. Das Kronos-Schichtdickenmeßgerät (ADS 200) benutzt das Prinzip der Perioden-Messung, bei dem der lineare Zusammenhang zwischen Schichtdicke d_s und Periodendauer ΔT ausgenutzt wird. Es besteht aus einem volldigitalisierten Meßgerät für die Überwachung und Steuerung der Aufdampfrate $(d/dt)d_s$, sowie der Schichtdicke d_s mit den Bereichen bis 10 kÅ, 100 kÅ und 1000 kÅ mit einer Auslösung von jeweils 10^{-4} . Eingebaute Relais erlauben eine Steuerung des Aufdampfprozesses (Blenden, Schaltvorgänge am Verdampfer oder Substrat, etc.) zu vorgewählten Zeitpunkten oder Belegungsdicken.

Durch Eingabe der Dichte des Aufdampfmaterials als Kalibrierungsfaktor wird in einem eingebauten Kleinrechner direkt die Verknüpfung zwischen Periodenänderung $\Delta T(t)$ und Schichtdicke $d_s(t)$ als Funktion der Zeit bei gegebener Rate hergestellt. Die so berechneten Periodendauer-Änderungen werden mit den tatsächlich vom Monitor aufgrund des Schichtwachstums gemeldeten Werten

verglichen und dienen bei Abweichungen zum Nachsteuern der Verdampferleistung durch Regelung des Emissionsstroms der Elektronenkanonen (Rateregelung). Die Zuordnung zwischen der "wahren" Schichtdicke auf dem Substrat und dem vom Schwingquartzmonitor angezeigten Wert hat durch eine Eichung zu erfolgen, z.B. durch interferometrische Methode, Rutherford-Rückstreuung oder Stylus-Abtastung einer Stufe; sie berücksichtigt gegebenenfalls Dichteänderungen zwischen "film" und "bulk" sowie den Einfluß verschiedener Positionen von Quarzmonitor und Substrat in der Verdampfungskeule der Elektronenstrahlquelle. Aus dem Verhältnis von wahrer, gemessener Schichtdicke und angezeigter Schichtdicke nach einer festen Aufdampfzeit läßt sich ein dichte- und geometrieabhängiger Korrekturfaktor für eine adaptierte Materialdicke ermitteln, bei dessen Eingabe dann wahre Schichtdicken angezeigt werden.

Bei Rateregelung durch das Schwingquartzsystem läßt sich bei Ausschaltung frequenzverschiebender, äußerer Einflüsse die Schichtwachstumsrate auf ~5% konstant halten. Ohne die Rückkopplung Quarzmonitor-Quelle und allein durch Konstanthalten des Emissionsstroms ($\pm 1\%$) läßt sich die Aufdampftrate i.a. nicht besser als auf 10 bis 20% stabilisieren, da Druckschwankungen, Unregelmäßigkeiten im Schmelz- und Verdampfungsprozeß wie auch die Abhängigkeit vom Füllgrad des Napfes entsprechende Instabilitäten der Rate mit sich bringen. Ohne jede Steuerung liegen die Schwankungen bei 50 %.

Die Schwingquartz-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 Quarzfrequenz. Der Meßkopf ca. 40 cm über einem Niobnapf sieht beispielsweise eine $\sim 3000^{\circ}\text{C}$ heiße Quelle.

Obwohl der äußere Rand der Quarzscheibe durch Federdruck mit einer wassergekühlten Blendenöffnung Kontakt hat, ist eine belegungsabhängige Temperaturdrift unvermeidbar. Auch ist nach einem Auswechseln des Quarzes i.a. kein reproduzierbar gleicher Wärmekontakt zur Kühlblende herstellbar.

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 Ratennachweissystem verwandt, das frei von den erwähnten Nachteilen ist. Über jedem der beiden Tiegel ist ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 311) montiert (Abb. 6), 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 (Abb.13). Zur Registrierung mehrerer Massen ist ein scanner-Betrieb möglich (scan-Geschwindigkeit 0.3 ms - 3 s pro a.m.u.).

Die aufgezeichneten Signale wurden als Maß für die Verdampfungsrate zunächst von Hand durch Nachregeln des Emissionsstroms der Elektronenstrahl-Verdampfer konstant gehalten. Die Absolutbestimmung von Schichtdicke und Rate muß durch Eichmessungen festgelegt werden. - Das genannte Verfahren, insbesondere in Zusammenhang mit den später zu erwähnenden Tiegelauskleidungen, hat es ermöglicht, die Aufdampfraten konstant zu halten und

reproduzierbar für beide Quellen einzustellen. Auf diese Weise gelang es, Nb₃Ge Schichten mit einem T_c-onset um 22 K reproduzierbar aufzudampfen.

5. Sputterbetrieb

Das Verfahren der Kathodenzerstäubung bedeutet eine wesentliche Erweiterung der Möglichkeiten zur Schichtpräparation; es bringt zudem unterschiedliche Schichteigenschaften im Vergleich zum Aufdampfprozess mit sich, wodurch die Supraleitungsparameter u.U. beeinflusst werden können. Die wesentlichen Merkmale bei der Präparation von Sputterschichten im Vergleich zu Aufdampfschichten sind:

- Außer Metallen und Legierungen können auch Dielektrika mit vergleichbaren Abstäubraten zerstäubt werden.
- Der Zerstäubungsprozeß führt bei Konstanthalten der Entladungsparameter zu einer zeitlich konstanten Aufstäubrate; Unregelmäßigkeiten wie beim Verdampfungsprozeß (Ausbrüche, Spritzer etc.) treten nicht auf, sodaß Schichtdickenzunahme und Zerstäubungszeit in guter Näherung proportional sind.
- Target- und Schichtzusammensetzung beim Sputtern von Legierungen (Mischtarget) sind i.a. identisch; eine fraktionierte Destillation wie beim Verdampfungsprozeß von Legierungen aus einem Napf wird vermieden.
- Die Haftung der zerstäubten Atome auf dem Substrat ist durchweg besser als beim Aufdampfprozeß. Die Substratprozesse sind recht kompliziert: die auftretenden Atome sind mit mehreren eV etwa zehnmal so energiereich wie beim Verdampfen; zusätzlich treffen stets schnelle, im Target reflektierte Neutralteilchen die Substratoberfläche. Die Oberflächen werden aufgerauht, Kondensation und Keimbildung gefördert. Dadurch erhält man sehr haftfeste und kompakte Schichten hoher Dichte.
- Wegen des Vorhandenseins einer Gasentladung ist die Neigung zu chemischen Reaktionen hoch. Beim reaktiven Zerstäuben mit Sauerstoff oder Stickstoff können Oxid- bzw. Nitridschichten erzeugt werden.

- Durch Bias-Sputtern oder Sputterätzen ist eine Substratreinigung auch während des Beschichtungsvorgangs möglich.
- Bei einem Sputtergasdruck im Bereich von 10^{-4} bis einige 10^{-1} mbar ist ein Edelgaseinbau in die Schicht unvermeidlich.
- Die Aufstäubrate ist üblicherweise um eine Größenordnung bei sonst vergleichbaren Verhältnissen geringer als beim Verdampfen.

Die Zerstäubungseinrichtung besteht aus einem Triodensystem mit zwei Targets. Die Abbildungen 2, 7 und 8 zeigen den prinzipiellen Aufbau, sowie ein Blockschema 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 eine negative Hochspannung von $\sim 2,5$ kV auf die zu zerstäubenden Targets gezogen. Die abgesputterten Targetatome werden vorzugsweise in einer Cosinusverteilung emittiert und treffen auf die seitlich angeordneten Substrate. Die Zerstäubungsausbeute beträgt bei ~ 1 keV Einfallenergie etwa 100 %, d.h. ein Atom pro Beschußion, vorwiegend als Neutralteilchen und nur zu einem geringen Anteil ($< 1\%$) als Sekundärionen. Sekundärelektronen

werden mit ca. 10% Ausbeute ausgelöst; gleich groß ist etwa der Anteil reflektierter Neutralteilchen. Die Zerstäubungsausbeute hängt in komplexer Weise von den Targeteigenschaften und den Parametern der Beschüßionen wie Beschüßenergie, Masse der Beschüßteilchen, Masse der Targetteilchen und Einfallswinkel der Beschüßionen ab. Ihr Einfluß ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (siehe z.B.¹²⁾).

Die Ionisierungskammer kann wahlweise auf dem Glockendom oder seitlich am Rezipienten auf einem CF-Flansch NW100 montiert werden. Die letztgenannte Anordnung erlaubt einen sehr geringen Target-Substrat-Abstand (2 bis 6 cm), vergleichbar dem in einem Diodensystem, mit entsprechend erhöhter Aufstäubrate. Eine Umrüstung in ein Diodensystem bei dem das Substrat Elektrode der Gasentladung wird, ist möglich, indem eine der beiden Targetdurchführungen zur Substratelektrode umgebaut wird. Das Diodensystem erlaubt Schichtpräparationen bei einigen 10^{-1} mbar, wohingegen beim Triodensputtern der günstigste Arbeitsbereich bei etwa 10^{-3} mbar liegt. Um die abgestäubten Targetatome weitgehend zu thermalisieren, kann das Pumpsystem der Anlage soweit gedrosselt werden, daß ein Argonpartialdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar beim Triodensystem aufrechterhalten werden kann. Für noch höhere Druckbereiche, d.h. noch weitere Energieabsenkung der Sputteratome durch Argon-Gasstreuung, muß die Saugleistung der Turbomolekularpumpe durch eine Drosselklappe gemindert und/oder der Weg Target-Substrat verlängert werden. Beide Maßnahmen wurden bei der Nb₃Ge-Präparation getroffen.

Der Sputtermodul besitzt zwei Targets (6 cm Durchmesser), von denen gleichzeitig oder getrennt abgestäubt werden kann. 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. Die Targethaltevorrichtung besteht aus zwei parallel angeordneten Elektroden,

die auf einem gemeinsamen Träger montiert sind. Auf diese Elektroden werden über CF-Flansche die Targets angebracht. Anstelle der Targets können aber auch andere Elektrodenkonfigurationen montiert werden (z.B. Elektroden für Diodenbetrieb). Die beiden Targets werden wassergekühlt, wobei die Wasserzuleitungen gleichzeitig zur Zuführung der Beschleunigungsspannungen dienen. Außer der Targetoberfläche sind sämtliche spannungsführenden Teile im Vakuum durch Dunkelraumschilder abgedeckt, wodurch ein parasitäres Zerstäuben vermieden werden kann. Eine Drehblende ermöglicht die wahlweise Abschirmung des Targets 1 und 2 oder die Freigabe beider Targets. Sie ist über Metallschläuche wassergekühlt und übernimmt im Betrieb die Funktion der Anode in der Bogenentladung. Die Anlage kann wahlweise mit Gleichspannung oder als RF-Sputron betrieben werden. Eine Zerstäubung mittels Gleichspannungsentladung ist auf leitende Festkörper beschränkt, da Isolatoren rasch ihr negatives Potential durch Oberflächenbelegung verlieren, welches für das Zerstäuben mit positiven Ionen erforderlich ist. Hf-Zerstäubungssysteme eignen sich dagegen auch zum Abtragen von Isolatormaterialien und haben in dieser Universalität ihren wesentlichen Vorteil. Ein wesentlicher Unterschied zur DC-Entladung besteht darin, daß Leistungsversorgung (RF-Generator) und Glimmentladung impedanzmäßig angepaßt werden müssen. Dabei soll die reflektierte Leistung auf ein Minimum abgeglichen werden. Das Anpaßglied ("Matchbox") besteht aus einer Spule und einem variablen Vakuumkondensator. Diese Teile bilden zusammen mit der Targetdurchführung einen Schwingkreis, der durch die Glimmentladung belastet wird. Wird der Schwingkreis durch Abstimmen des Kondensators in Resonanz gebracht, so liegt am Ausgang des Anpaßgliedes und über eine Hf-Verbindung am Target eine Hf-Hochspannung, deren Höhe von der Belastung des Schwingkreises, d.h. der Plasmaimpedanz, abhängig ist.

Der Sputtermodul ist so ausgelegt, daß von zwei Targets im DC- oder im RF-Betrieb zerstäubt werden kann. Für die Gleichspannungsentladung stehen zwei Hochspannungsversorgungen (Nennleistung 3 kW, 0 bis 4 kV einstellbar, Kurzschlußstrom 2,3 A) zur Verfügung, deren Leistung von der Matchbox aus auf die beiden Targets geführt wird. Im RF-Betrieb kann die Hochfrequenzleistung (2 kW und 50 Ω bei 13,56 MHz) in der Matchbox kontinuierlich auf beide Targets im Verhältnisbereich 1:10 bis 10:1 aufgeteilt werden.

Bislang erfolgte die Präparation von Nb₃Ge-Schichten im DC-Betrieb sowohl von einem Mischtarget (Nb-Ge-Sintertarget) als auch von zwei getrennten Nb- und Ge-Targets bei geeignet aufgeteilter Leistung. Mit beiden Verfahren wurden Nb₃Ge-Schichten mit Übergangstemperaturen oberhalb 20 K hergestellt. Wie diese Experimente jedoch zeigten (Kap. 6), sind zusätzliche Maßnahmen zur Thermalisierung der abgestäubten Atome erforderlich, um Schichten mit einem T_c-onset um 22 K zu sputtern.

i. Präparation von Nb₃Ge-Schichten

Die im folgenden beschriebene Präparation von Nb₃Ge-Dünnschichtsupraleitern erfolgte einerseits durch simultane Verdampfung beider Komponenten, zum andern durch Kathodenstrahlzerstäubung. Als Substrate dienten einkristalline Saphir-Streifen der Abmessung 50 x 5 x 1 mm, die durch Wärmekontakt mit einer geheizten Unterlage auf ca. 900^o C erwärmt wurden.

Für eine erfolgreiche Präparation von Nb₃Ge-Schichten hoher Übergangstemperatur bestimmen folgende metallurgisch-physikalische Sachverhalte die Anforderungen an die Präparationsbedingungen:

- (1) Das Phasendiagramm^{13), 14)} von Nb-Ge zeigt, daß die reine A15-Phase Nb₃Ge (β -Phase) nur in einem schmalen Intervall von 15 bis 19 at % Germanium ($T < 1450^{\circ}\text{C}$) existiert, welches das stöchiometrische 3 : 1-Verhältnis (25 at % Ge) nicht einschließt. Die Beschränkung auf einen unterstöchiometrischen

Gleichgewichts-Homogenitätsbereich der A15-Phase ist eine Folge der stabileren, Ge-reicheren δ -Phase Nb_5Ge_3 ¹⁵⁾. Die stöchiometrische A15-Phase zu präparieren gelingt mit metallurgischen Verfahren²⁾ (Quenchkondensation) nur unvollständig; allein mit Dünnschichttechniken bei Formungstemperaturen um 900°C auf den Substratoberflächen konnte die phasenreine β -W-Struktur Nb_3Ge mit 3 : 1-Stöchiometrie hergestellt werden. Insofern handelt es sich hierbei um eine metallurgisch metastabile Phase, die mit Nichtgleichgewichts-Techniken unter Umgehung des Gleichgewichts Phasendiagramms¹³⁾ präpariert werden kann.

Andererseits wäre es natürlich auch möglich, daß sich unterhalb 1450°C , wo keine Experimente zur Aufstellung des Gleichgewichts-Phasendiagramms vorliegen, die Phasengrenze bei Temperaturerniedrigung zur Ge-reichen Seite verschiebt und u.U. bei 900°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 Metastabilität¹⁶⁾.

- (2) In der Literatur sind keine erfolgreichen Versuche verzeichnet, an Nb_3Ge -Proben durch Tempern T_c -Erhöhungen zu erzielen. Strahleninduzierte T_c -Absenkungen von 20 K auf 4 K nach einer Dosis von $2,6 \cdot 10^{19}$ n/cm² hochenergetischer Neutronen¹⁶⁾ konnten zwar bei Temperaturen bis zur Präparationstemperatur ($\sim 900^\circ\text{C}$) ausgeheilt werden, jedoch führten Temperversuche oberhalb 900°C bestrahlter und nicht bestrahlter Proben zu keiner (weiteren) Verbesserung des Ordnungsgrades und zu keiner T_c -Erhöhung, die Übergangstemperatur wird vielmehr irreversibel abgesenkt und erreicht bei $\sim 1200^\circ\text{C}$ den Wert von 6 K, was eine Phasentransformation andeutet¹⁶⁾.
- Auch eigene Temperversuche dieser Art blieben erfolglos.
- (3) Experimente, bei denen Nb_3Ge und andere A15-Supraleiter nuklearer Bestrahlung ausgesetzt wurden (Neutronen¹⁶⁾, α -Teilchen¹⁷⁾) zeigten eine starke T_c -Degradation, die durch

einen verminderten Ordnungsgrad der A15-Struktur verursacht wird. Das Verhalten verschiedener A15-Verbindungen ist ähnlich¹⁷⁾.

Aus Punkt (1) folgt die Anforderung an die Schichtpräparation, das Komponentenverhältnis Nb/Ge und die Substrattemperatur innerhalb enger Grenzen konstant zu halten, um die Ausbildung der stöchiometrischen A15-Phase zu gewährleisten.

Punkt (2) verschärft diese Anforderung, indem nicht nur ein über die Schichtdicke gemittelt 3 : 1-Nb/Ge-Verhältnis, sondern möglichst die Einhaltung der Stöchiometrie lokal an jeder Stelle der Schicht gefordert wird. Dies bedeutet eine hohe zeitliche Konstanz der Beschichtungsraten während des Schichtwachstums. Wie die Ausheilversuche nämlich gezeigt haben, ist oberhalb der Depositionstemperatur keine Anreicherung der A15-Phase durch Diffusions- oder Umordnungsprozesse zu erwarten. Andere Phasenbeimengungen aufgrund eines variierenden Komponentenangebots bleiben stabil. Eine hohe Übergangstemperatur ist bei resistiver T_c -Bestimmung allerdings auch schon dann zu messen, wenn die zeitliche Konstanz des korrekten Ratenverhältnisses das Wachstum einer Mindestschichtdicke d_{\min} erlaubt, unterhalb derer T_c aufgrund elektronischer Effekte abgesenkt wird. Die Experimente zur Herstellung von Nb₃Ge mittels Kathodenzerstäubung¹⁸⁾ zeigen, daß bis zu Schichtdicken von ~ 40 nm T_c -Werte von 21 K erreichbar sind.

Wenn das Komponentenverhältnis Nb/Ge (auch) über die Schichtfläche örtlichen Variationen unterliegt, so werden sich zunächst einzelne getrennte Bereiche hoher Übergangstemperatur ausbilden, die mit zunehmender Schichtdicke zusammenwachsen können, bis über die gesamte Schichtlänge (T_c -Meßstrecke) ein zusammenhängender Bereich hoher Übergangstemperatur entsteht. Dies ist allerdings erst bei $d > d_{\min}$ zu erwarten. Auch der Proximity-Effekt, der bei benachbarten Bereichen hoher und erniedrigter Übergangstemperatur zu einer T_c -Absenkung im Hoch- T_c -Bereich führt, kann für eine T_c -Abnahme der Schicht bei $d > d_{\min}$ verantwortlich sein.

Punkt (3) schließlich fordert, daß die Energien der schichtbildenden Komponenten beim Auftreffen auf die Substratunterlage

nicht zu groß sind, um Strahlenschädigungen zu vermeiden. Während beim Aufdampfprozeß dieser Effekt keine Rolle spielt, kann der Beschuß der Sputterschichten mit hochenergetischen Teilchen sehr wohl von Bedeutung sein. Gleichwohl ist es fraglich, ob die notwendige Thermalisierung der Komponenten bei der Herstellung von Nb₃Ge-Sputterschichten allein aufgrund der Verhinderung von Strahlenschäden das Aufwachsen der Hoch-T_c-Schichten ermöglicht.

Bei der Präparation von Nb₃Ge durch Elektronenstrahlverdampfung erwiesen sich die Punkte (1) und (2) (Reproduzierbarkeit und zeitliche Konstanz des Ratenverhältnisses Nb/Ge) als kritisch. Die Schichtherstellung erfolgte durch simultanes Verdampfen der beiden Komponenten aus zwei ca. 20 cm voneinander entfernten wassergekühlten Kupfertiegeln. Die Ausdampfraten wurden durch je einen Schwingquarz getrennt registriert und durch eine Regelelektronik über den Emissionsstrom der Verdampfer automatisch gesteuert (siehe Kap. 4). Die Saphir-Substrate befinden sich in der Mitte zwischen beiden Quellen im Abstand von ca. 40 cm über ihnen. In Abb. 9 sind Übergangstemperatur T_c und -breite ΔT_c aufgedampfter Nb₃Ge-Schichten gegen die mit den Schwingquarzen gemessenen Ausdampfraten aufgetragen (konstante Niobrate, variable Germaniumrate). Alle T_c-Werte liegen unterhalb 20 K, die Übergangsbreiten sind groß und nicht mit dem Ratenverhältnis korreliert. Aus diesem Sachverhalt ist der Schluß zu ziehen, daß das Ratenverhältnis während der Bedampfung starken Schwankungen unterlag und daß sich aufgrunddessen statistisch nebeneinander Bereiche hoher und niedriger Übergangstemperatur ausbildeten, dieses jedoch nicht in einer solchen Anzahl und Größe, daß ein geschlossener Stromfaden mit hohem T_c-onset entstanden wäre. Die Ursachen für die Ratenschwankungen bei Verwendung von Quarzmonitoren wurden in Kap. 4 erläutert, wesentlich ist die Temperaturdrift der Quarze aufgrund der Wärmestrahlung der Quellen. Die Erwärmung führt - wie eine Massenbelegung - zu einer Änderung der Eigenfrequenz f der Quarze, deren Größe von der Temperatur und vom Kristallschnitt abhängt.

Jedem Kristallschnitt ist eine Temperatur T zugeordnet, bei der $(df/dT) = 0$ ist, die optimale Arbeitstemperatur des Quarzes. Zweckmäßig verwendet man Quarze, bei denen aufgrund ihres Kristallschnitts die Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz in dem Temperaturbereich gering ist, dem sie beim Verdampfungsvorgang ausgesetzt sind. Hierdurch kann der störende Einfluß auf die Schichthomogenität verringert werden. Abb. 10 zeigt die Übergangstemperatur von Nb_3Ge -Aufdampfschichten in Abhängigkeit vom Ratenverhältnis der Komponenten, wobei für die Niob-Ratenregelung ein Quarz mit geringer Wärmedrift verwendet wurde. Experimentell kann dieses durch eine nun geringere Frequenzverschiebung beim Ausblenden der Quelle nachgewiesen werden. Bei der Präparation der in Abb. 10 gezeigten Schichten entsprach die Drift beim Ausblenden der Quelle einer Dicke von ~ 3 nm, gegenüber typischen Werten von 10 - 20 nm bei den Quarzen, die für die Schichten von Abb. 9 verwendet wurden. Abb. 10 zeigt, daß schmale Übergänge mit einem T_c -onset von ~ 21 K hergestellt werden können, auch eine Zuordnung von T_c und ΔT_c zum Ratenverhältnis ist erkennbar. Dennoch bleibt die Ratenregulierung mit Schwingquarzen unbefriedigend. Die Regelung erfolgt indirekt aufgrund Abweichungen von einer Sollschichtdicke (Kap. 4). Die hierbei auftretenden zeitlichen Verzögerungen sind groß genug, um die Homogenitätsanforderung zu verletzen. Insbesondere bei der instabilen Niobverdampfung wird eine gute Ratenkonstanz durch die Trägheit der indirekten Ratenregelung erschwert.

Daß auch Proben mit $T_c > 20$ K keineswegs homogen sind, kann aus Abb. 11 geschlossen werden, die die Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c von der Schichtdicke d zeigt.

Die Werte $T_c(d)$ in Abb. 11 sind auf $T_c(d = 500 \text{ nm})$ normiert: bei jedem Verdampfungsvorgang wurden gleichzeitig Schichten mit einer Dicke von 500 nm hergestellt. Beide Proben befanden sich unmittelbar nebeneinander, wobei die Probe mit der variablen Schichtdicke zunächst durch eine Blende abgedeckt blieb. Berücksichtigt wurden nur Probenpaare mit $T_c(d = 500 \text{ nm}) > 20$ K.

Die Schichtdicken (und Komponentenverhältnisse) wurden aus Rutherford-Rückstreuungsmessungen gewonnen^{19) 20)}; alle T_C -Bestimmungen wurden resistiv durchgeführt, wobei onset-Werte ($95 \% = R(T_C) / R(\sim 25 \text{ K})$) angegeben sind.

Man erkennt in Abb. 11, daß T_C unterhalb 200 nm mit der Schichtdicke abnimmt. Eine T_C -Absenkung mit dünner werdender Schicht ist theoretisch begründet, hier allerdings handelt es sich um einen herstellungsbedingten Effekt. T_C sollte erst bei wesentlich geringeren Schichtdicken abnehmen, und in der Tat gelang es durch Kathodenzerstäubung von homogenen Nb_3Ge -Schichten, bis herab zu etwa 40 nm Proben mit $T_C \geq 21 \text{ K}$ herzustellen. Wenn bei den Aufdampfschichten T_C bereits unterhalb 200 nm abfällt, deutet dieses darauf hin, daß die Schichten inhomogen aufwachsen und sich statistisch verteilte Inseln mit hohem T_C mit wachsender Dicke zu einem geschlossenen Bereich zusammenschließen. Dieser Prozeß wird mit abnehmender Dicke behindert, so daß T_C wesentlich früher als bei den homogeneren Sputterschichten abnimmt. - In Abb. 11 ist ferner die $T_C(d)$ -Abhängigkeit angegeben, wenn die Schichten in einer Sauerstoffatmosphäre von $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft wurden. Für diese Proben nimmt T_C erst unterhalb 100 nm merklich ab, was darauf zurückzuführen sein könnte, daß die Gegenwart von Sauerstoff in geeigneter Konzentration das Existenzgebiet der A15-Phase Nb_3Ge erweitert¹⁴⁾ oder die Beweglichkeit mindestens einer Komponente erhöht.

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 in Kap. 4 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. Abb. 12 zeigt einen Vergleich der beiden Regelmethode; aufgetragen ist das Signal des Niob registrierenden Massenfilters, einmal bei Handregelung des Verdampfer-Emissionsstromes, zum anderen für

automatische Emissionsregelung durch einen Schwingquartzmonitor.

Mit der getrennten Ratenregistrierung von Niob und Germanium durch je ein Massensfilter und Einhalten einer konstanten Rate durch manuelles Nachregeln der Emission in den beiden Verdampfersystemen konnten Nb_3Ge -Schichten von 22,3 K Übergangstemperatur erreicht werden; Schichten mit 21 ... 22 K sind reproduzierbar herstellbar. Die Ratenregelung der Komponenten wird durch starke Schwankungen im Sekundenbereich erschwert, die durch Temperaturschwankungen der Schmelze hervorgerufen werden. Die Verwendung eines Bornitrideinsatzes für den wassergekühlten Kupfertiegelnapf brachte bei der Germaniumverdampfung eine wesentliche Verbesserung der Stabilität und Gleichmäßigkeit des Verdampfungsprozesses, wie Abb. 13 a anhand der verbesserten Ratenkonstanz nachweist.

Eine entsprechende Tiegelauskleidung bei der Niobverdampfung stößt wegen der hohen Verdampfungstemperaturen des Niob von $\sim 2600^\circ C$ auf Schwierigkeiten. Da keramische Materialien bei diesen Temperaturen bereits stark ausgasen, untersuchten wir die Eignung einer Tiegelauskleidung mit Wolfram. Der Schmelzpunkt von Wolfram ($3370^\circ C$) liegt jedoch nicht hinreichend hoch über der Temperatur der Niobschmelze, außerdem wird Wolfram von flüssigem Niob schwach gelöst, und es besteht die Gefahr, daß Wolfram mitverdampft. Unsere Experimente zeigten, daß bereits Beimengungen von 0,5 % Wolfram in Nb_3Ge die Übergangstemperatur um 2 - 3 K absenken. Somit ist eine Auskleidung des Kupfertiegels mit Wolfram bei der Verdampfung von Niob nicht empfehlenswert. Eine gute Stabilisierung der Niobverdampfung konnte jedoch erreicht werden, indem das Verdampfungsgut durch mechanische Bearbeitung der geometrischen Form des Kupfernapfes angepaßt wurde. Abb. 13c zeigt die so erreichte Ratenkonstanz bei der Niobverdampfung.

Neben der Ratenkonstanz ist die Substrattemperatur ein kritischer Präparationsparameter. Die Saphir-Substratstreifen (50x5x1 mm) sind mit Spangen auf einem wechselstrombeheizten Tantalband festgeklemmt oder, in einer anderen Anordnung, auf einer dreh-

baren Molybdänheizscheibe montiert, die rückseitig durch Elektronenbeschuß geheizt wird. Die Temperaturbestimmung erfolgt mit NiCr-Ni-Thermoelementen oder aus der Widerstandsmessung von Niobstreifen, die mit einem zweiten Saphir auf die Substratoberfläche gepreßt wurden. Die durchgeführten Optimierungen zeigten, daß bei Temperaturen um 900°C die besten T_c -Ergebnisse erzielt wurden.

Das gravierende Problem der Ratenkonstanz beim Aufdampfprozeß ist bei der Herstellung von Nb_3Ge -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 Strahlenschädigung der Schicht. Während die Atome beim Verdampfungsprozeß nur thermische Energie haben, treten beim Sputtern Neutralteilchen und Ionen des Sputtergases und der Targetkomponenten mit um Größenordnungen höheren Energien auf (siehe Kap. 5). 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. In Abb. 14 ist T_c von Nb_3Ge -Sputterschichten über dem Argonpartialdruck für Proben aufgetragen, die unter sonst gleichen Bedingungen durch Abstäuben von einem gesinterten Nb-Ge-Mischtargget hergestellt wurden. Die Sprungtemperatur steigt mit wachsendem Argondruck, also zunehmender Thermalisierung der Targetatome, wie Abb. 14 zeigt. Nur eine hinreichende Thermalisierung der Sputterkomponenten erlaubt das Wachstum einer ungestörten Nb_3Ge -Schicht hoher Übergangstemperatur. Abb. 15 zeigt die Übergangstemperatur über der Probenposition auf dem beheizten Tantal-Substratträgerband. Die Präparation erfolgt durch Abstäuben von je einem Niob- und einem Germaniumtarget (6 cm

Durchmesser) in etwa 20 cm Abstand. Bei diesem Zweitargetbetrieb wird das Plasma magnetisch diffus über beide Targets aufgeweitet (Kap. 5). Die Spannungsaufteilung an beiden Targets bestimmt das Komponentenverhältnis. Das Substratträgerband ist parallel zur Verbindungslinie der beiden Targets im Abstand von ~ 40 cm über ihnen angeordnet. In Abb. 15 liegt Probe 1 auf der Ge-reichen, Probe 12 auf der Nb-reichen Seite der Durchmischungscharakteristik beider Quellen. Der Abstand der einzelnen Proben beträgt ~ 15 mm. Obwohl Rückstreuexperimente die stetige Zunahme des Nb/Ge-Verhältnisses von Probe 1 zu Probe 12 zeigen, geht die Übergangstemperatur über zwei Maxima. Die Widerstandsverhältnisse $R(300\text{ K}) / R(25\text{ K})$ aller Proben mit $T_c > 15\text{ K}$ sind kleiner 1, was auf einen hohen Störgrad hinweist. Die aus den α -Teilchen-Rückstreuemessungen bestimmten Komponentenverhältnisse betragen für das linke T_c -Maximum (Probe 5) Nb/Ge = 2,1, für das rechte T_c -Maximum (Probe 10) Nb/Ge = 4,4.

Beim Elektronenstrahlverdampfen beider Komponenten bei gleichen geometrischen Verhältnissen ergab sich kein Doppelmaximum, wie die gestrichelte Kurve in Abb. 15 zeigt. Der höhere Ordnungsgrad wird durch ein Widerstandsverhältnis von ~ 2 für die $T_c \approx 22\text{ K}$ -Proben dokumentiert. Das Zustandekommen des T_c -Doppelmaximums bei den Sputterexperimenten im 2 Target-Betrieb ist noch ungeklärt; Reproduktionsmessung zur Verteilung von Komponentenverhältnis und Substrattemperatur längs des Trägerbandes stehen noch aus.

Das Auftreffen energiereicher Teilchen auf die Proben kann 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 100 nm-Schicht). Es wurden deshalb bislang lediglich Schichten und Dicken unterhalb 100 nm hergestellt. Die Übergangstemperaturen lagen durchweg

oberhalb den auf der Vorderseite erreichten Werten, als Maximum derzeit 21,4 K bei 70 nm Schichtdicke. Ähnliche Unterschiede zwischen Sputterschichten auf Vorder- und Rückseite des Substrat-trägers traten bei Nb₃Ge-Proben auf, die in einem RF-Dioden-system hergestellt wurden ²¹⁾.

Wie bereits früher erwähnt, zeigten die Sputterproben auf der Rückseite des Trägerbandes bis herab zu ~40 nm Übergangstempera-turen von ~ 21 K bei ~ 1 K Übergangsbereich (Abb. 16). Erst unterhalb 40 nm nimmt T_c merklich ab, verbunden mit einer Ver-breiterung 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. 16 auch das Widerstands-verhältnis der untersuchten Sputterproben. Es ist zwar immer noch kleiner als 2, was auf einen reduzierten Ordnungsgrad deutet, jedoch ist es gegenüber den Vorderseiten-Proben ver-bessert. Abb. 17 zeigt den absoluten spezifischen Widerstand, der unterhalb 40 nm Schichtdicke stark zunimmt, was die Störung der Schicht, wachstumsbedingt oder aufgrund inhomogener Zusammensetzung, widerspiegelt.-Alle Schichtdicken wurden aus Rutherford-Rückstreuenspektren bestimmt.

Die Experimente zeigen den wesentlichen Einfluß der Thermalisierung der Targetatome auf die Schichteigenschaften von Nb₃Ge. Wenn beim Aufdampfen von Nb₃Ge-Schichten hoher Übergangstemperatur die Ratenkonstanz entscheidend ist, so erweist sich beim Sputtern die Energieerniedrigung der Schichtkomponenten als zentrales Problem. Wir untersuchen derzeit, inwieweit der Einbau einer Drossel zwischen Turbomolekularpumpe und Rezipient den Argon-Partialdruck zu erhöhen erlaubt, um eine effektivere Thermalisierung zu erreichen.

Literatur

- 1) B.T. Matthias, T.H. Geballe, V.B. Compton
Rev. Mod. Phys. 35 (1963), S. 1
- 2) B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens, E. Corenzwit,
G.W. Hull Jr.
Phys. Rev. 139 A (1965), S. 1501
- 3) J.R. Gavaler
Appl. Phys. Lett. 23 (1973), S. 480
- 4) L.R. Testardi, J.H. Wernick, W.A. Royer
Solid State Communications 15 (1974), S. 1
- 5) Y. Tarutani, M. Kudo, S. Taguchi
Proc. 5th Intern. Cryog. Eng. Conf., Kyoto (1974), S. 477
- 6) A.B. Hallak, R.H. Hammond, T.H. Geballe
Appl. Phys. Lett. 29 (1976), S. 314
- 7) A.I. Braginski, G.W. Roland
Appl. Phys. Lett. 25 (1974), S. 762
- 8) L.R. Newkirk, F.A. Valencia, A.L. Giorgi, E.G. Szklarz,
T.C. Wallace
IEEE Trans. on Magn. MAG-11 (1975), S. 221
- 9) B. Krevet, W. Schauer, F. Wüchner
Verhandl. DPG (VI) 12 (1977), S. 399
- 10) W.A. Fietz, W.W. Webb
Phys. Rev. 178 (1969), S. 657
- 11) E.J. Kramer
J. Appl. Phys. 44 (1973), S. 1360
- 12) L.I. Maissel, R. Glang (edts.)
Handbook of Thin Film Technology, Mc.Graw-Hill, New York (197

- 13) V.M. Pan, V.I. Latyesheva, E.A. Shishkin, in:
Metallography, Physical Chemistry, and Metal Physics of
Superconductors, Izd. Nauka, Moscow (1967), S. 157;
siehe auch: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie:
Niob, Teil B2, Verlag Chemie, Weinheim (1971), S. 201;
E.M. Savitskii et al.: Superconducting Materials,
Plenum Press, New York (1973), S. 286
- 14) A.B. Hallak, R.H. Hammond, T.H. Geballe, R.B. Zubeck
IEEE Trans. on Magn. MAG-13 (1977), S. 311
- 15) D. Dew-Hughes
Cryogenics 15 (1975), S. 435
- 16) A.R. Sweedler, D.E. Cox, S. Moehlecke, R.H. Jones, L.R. Newkirk,
F.A. Valencia
J. of Low Temp. Phys. 24 (1976), S. 645
- 17) J.M. Poate, R.C. Dynes, L.R. Testardi, R.H. Hammond
Phys. Rev. Lett. 37 (1976), S. 1308
- 18) B. Krevet, W. Schauer, F. Wüchner
Verhandl. DPG (VI) 13 (1978), S. 334
- 19) B. Krevet, W. Schauer, F. Wüchner
"Die UHV-Aufdampf- und Sputteranlage zur Präparation von
Dünnschichtsupraleitern; Aufbau, Test und erste Experimente"
(1976), unveröffentlicht
- 20) M. Gettings, B. Kraeft, G. Linker, O. Meyer
"Analysis of Thin Evaporated and Sputtered Superconducting
Films by the Backscattering Technique"
KfK 2013 (1973) Kernforschungszentrum Karlsruhe
- 21) C.T. Wu, L. Kammerdiner, H.L. Luo
Appl. Phys. Lett. 30 (1977), S. 543

Abbildungsverzeichnis:

- Abb. 1 UHV-Aufdampfanlage: Flanschring zur Aufnahme der Verdampferkanonen, Rezipient mit Restgasanalysator (Massenfilter).
- Abb. 2 UHV-Sputteranlage: Pumpsystem, Rezipient mit Matchbox und Plasma-Fokussierungsspulen.
- Abb. 3 Schnittzeichnung der UHV-Anlage.
- Abb. 4 Restgasspektrum der UHV-Anlage bei 10^{-8} mbar, Substratheizung (elektronenstrahl-geheizter Mo-Teller) bei $\sim 1000^{\circ}\text{C}$.
- Abb. 5 Blick in den geöffneten Rezipienten der UHV-Aufdampfanlage, zwei Elektronenstrahlverdampfer (6 kW) mit je einem 2-Napf-Tiegel.
- Abb. 6 Massenfilter (schematisch) mit Blendensatz, cross-beam-Ionenquelle, Stabsystem und Auffänger.
- Abb. 7 Schnittzeichnung UHV-Sputteranlage.
- Abb. 8 Blockschema Sputteranlage mit DC- und RF-Sputtermode.
- Abb. 9 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.
- Abb. 10 Übergangstemperatur T_C und -breite ΔT_C von ~ 500 nm dicken Nb_3Ge -Aufdampfschichten in Abhängigkeit des Ratenverhältnisses Nb/Ge; Registrierung und Regelung mit optimierten Schwingquarzen (Kristallschnitt mit kleinem Temperaturkoeffizienten df/dT der Eigenfrequenz f).
- Abb. 11 Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_C von Nb_3Ge -Aufdampfschichten von ihrer Schichtdicke d , normiert auf T_C ($d = 500$ nm). Die Referenzschichten von 500 nm Dicke

wurden gleichzeitig aufgedampft und weisen alle einen T_c -onset > 20 K auf. Angegeben sind onset-Werte ($95 \% \hat{=} R(T_c) / R(\sim 25 \text{ K})$) für Bedampfungen mit und ohne O_2 -Restgas-Hintergrund.

Abb. 12 Massenspektrometersignal der Niobrate mit
a) Schwingquarz-Ratenregelung
b) manueller Nachregelung des Verdampfer-Emissionsstroms
(Schreiberprotokoll).

Abb. 13 Massenspektrometersignal bei manueller Nachregelung des Verdampfer-Emissionsstroms
a) Ge-Rate bei Verdampfung unmittelbar aus dem (wassergekühlten) Kupfertiegelnapf,
b) Ge-Rate bei Verdampfung aus dem Kupfertiegelnapf mit Bornitrideinsatz,
c) Nb-Rate bei Verdampfung aus dem Kupfertiegelnapf mit geometrisch angepaßter Niobfüllung, im Vergleich zu Abb. 12b.

Abb. 14 Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c (onset) von Nb_3Ge -Sputterproben vom Argon-Partialdruck beim Sputterbetrieb.

Abb. 15 Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c (onset) von Nb_3Ge -Sputter- und Aufdampfproben von der Probenposition auf dem Substrat-Heizband (Pos. 1 Ge-reiche, Pos. 12 Nb-reiche Seite der Durchmischungscharakteristik).

Abb. 16 Dickenabhängigkeit der Übergangstemperatur T_c (onset) für Nb_3Ge -Sputterproben mit zugehörigen Restwiderstandsverhältnissen.

Abb. 17 Spezifischer Widerstand von Nb_3Ge -Sputterproben als Funktion der Schichtdicke d .

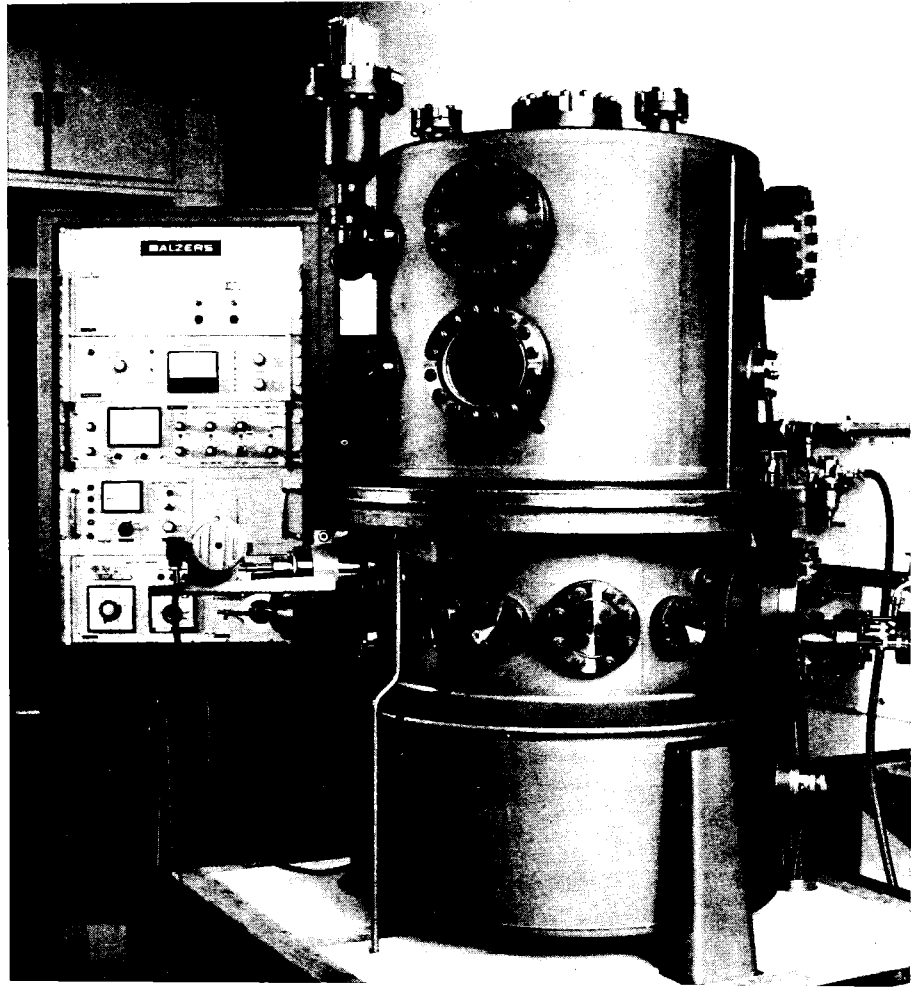


Fig. 1: UHV coevaporation plant

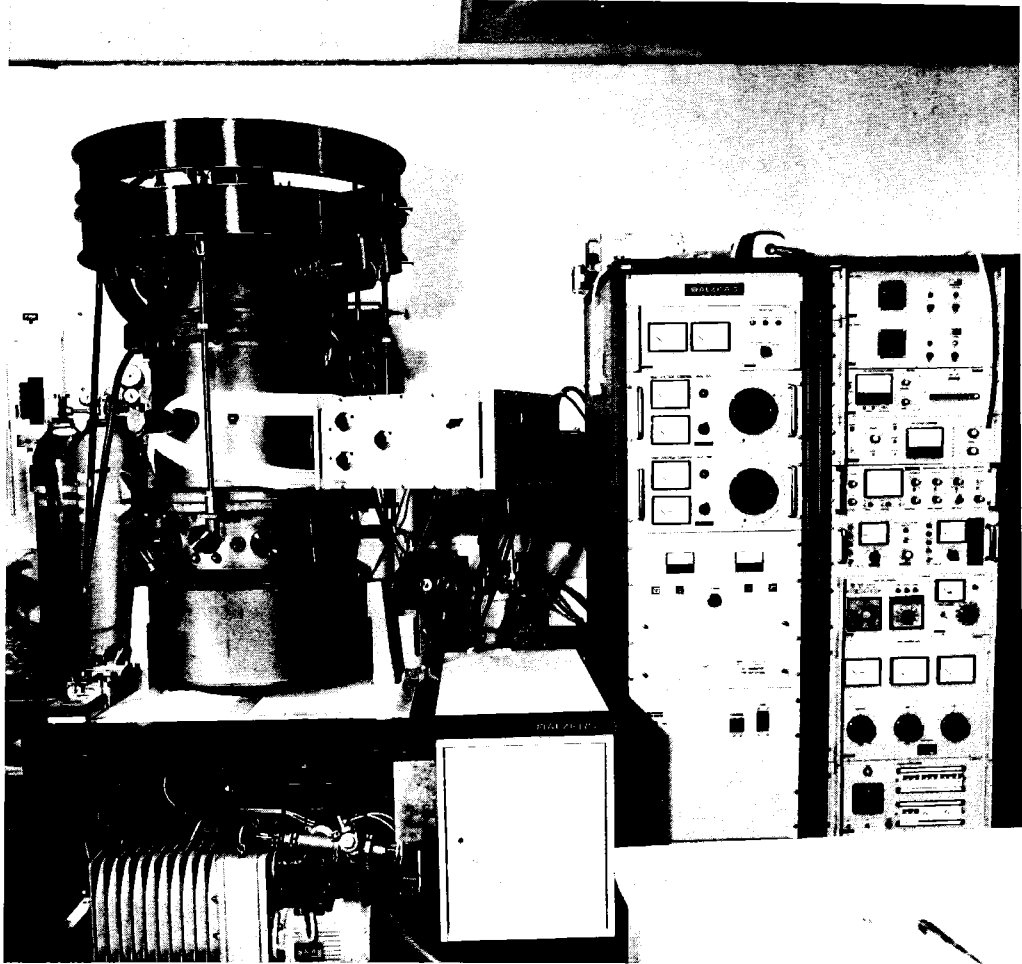


Fig. 2: UHV sputter plant
with electronic supply

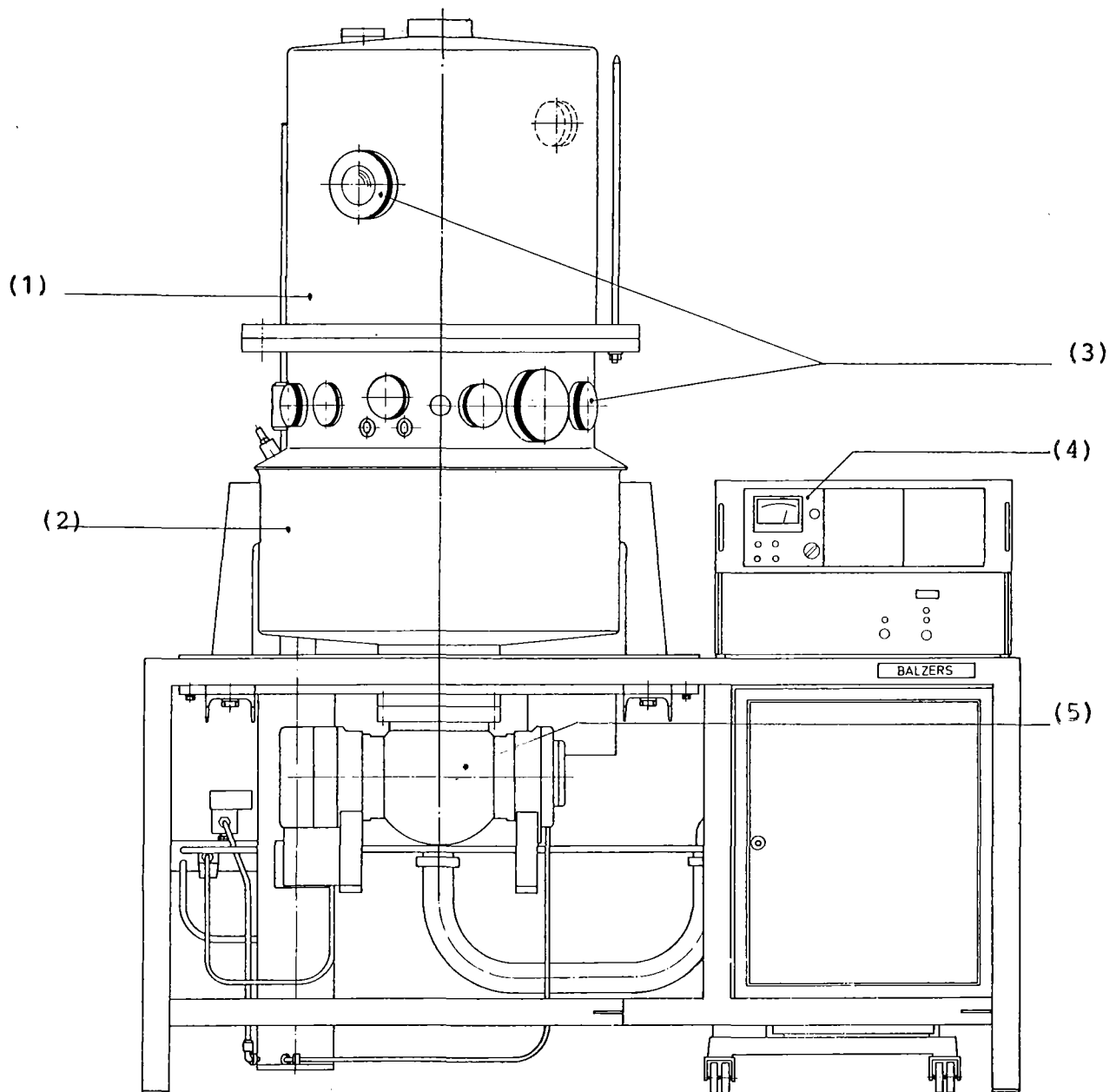


Fig. 3: UHV system of evaporation plant, schematic view

- (1) double walled bell-jar
- (2) pump chamber with LN_2 cooled collar
- (3) CF-flanges for instrumentation
- (4) electronics for control and pressure gauge
- (5) turbo molecular pump

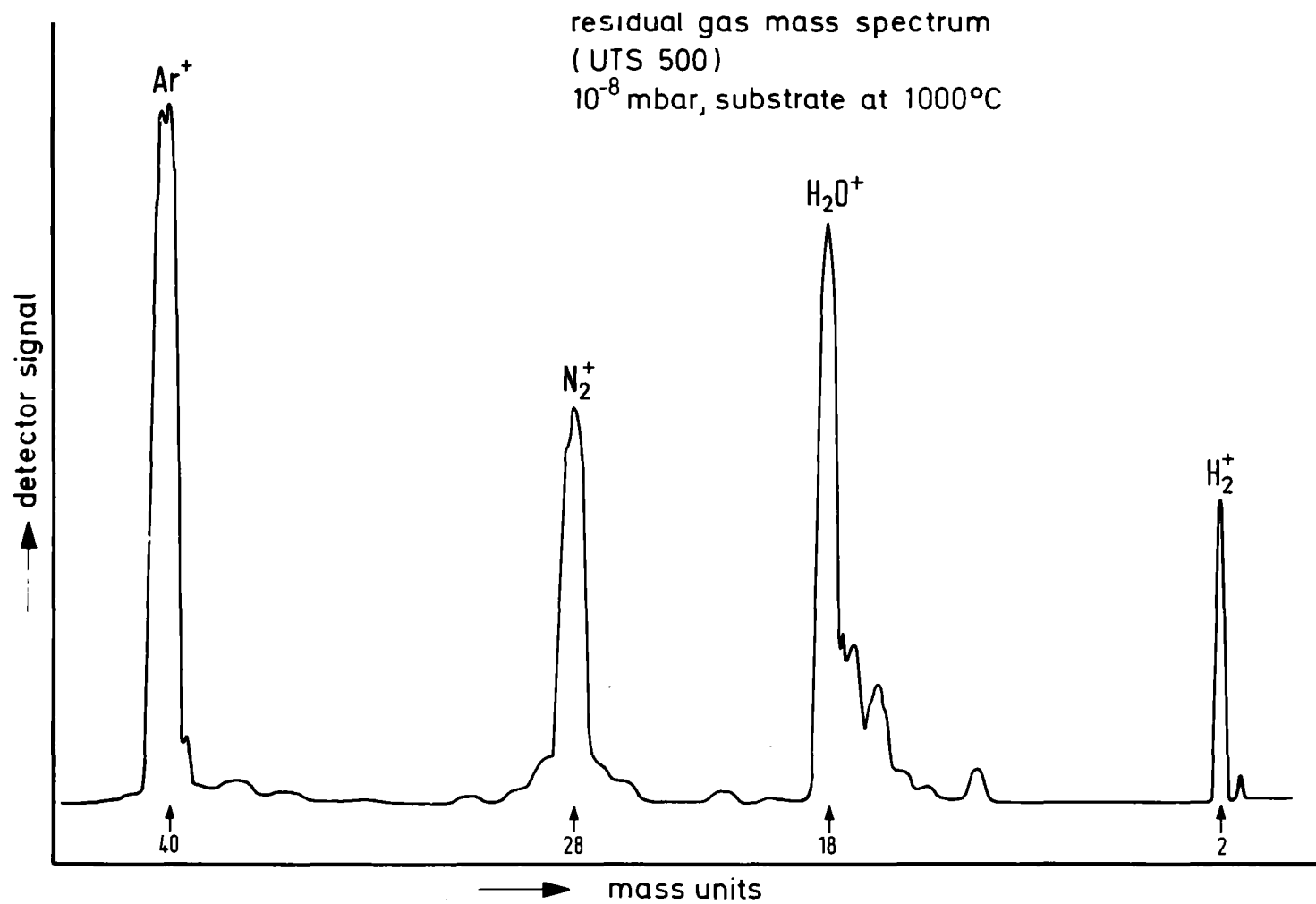


Fig. 4: UHV plant, residual gas mass spectrum

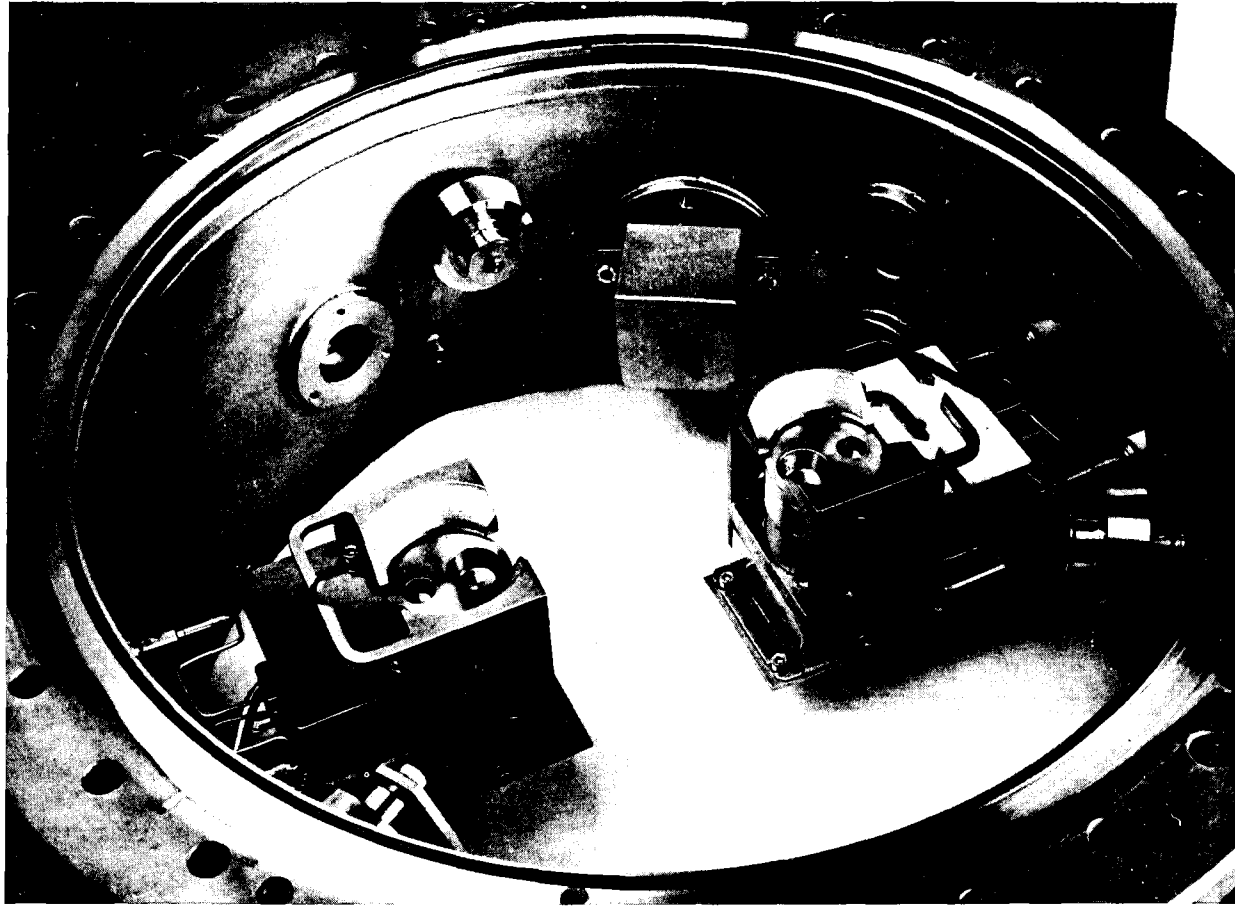
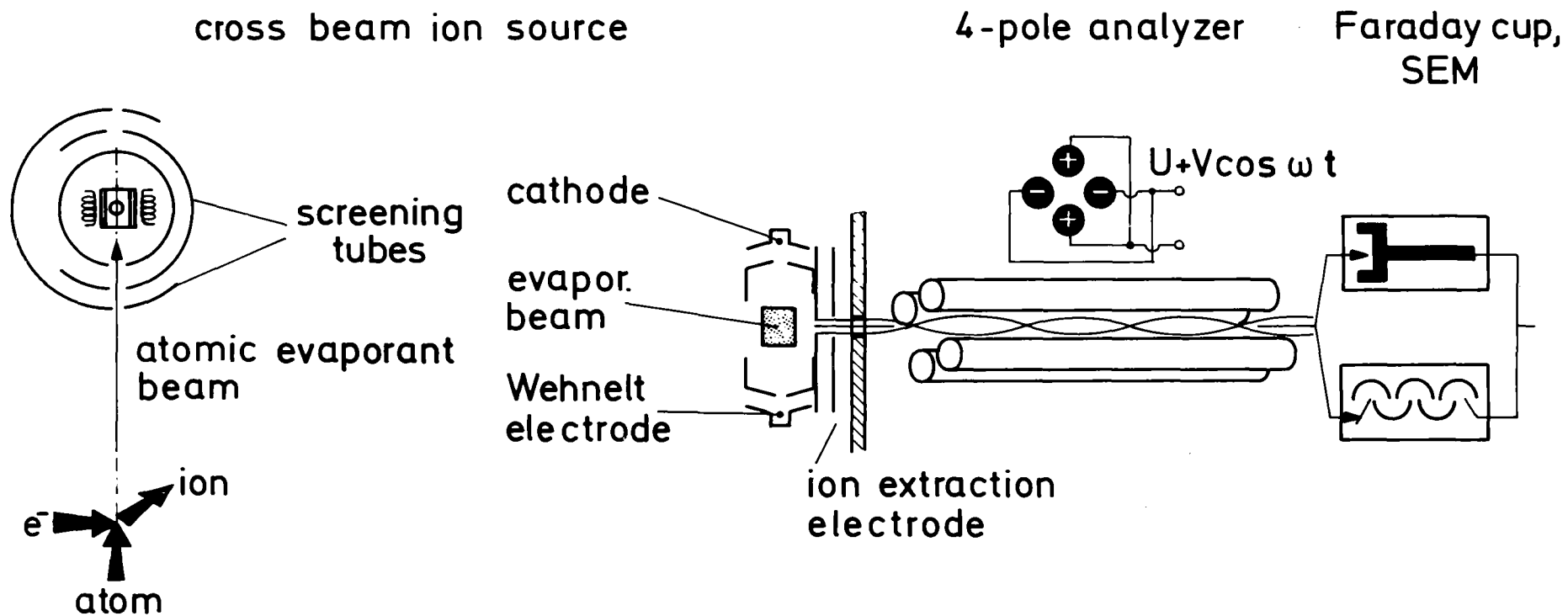


Fig. 5: view inside the bell-jar of the UHV-coevaporation plant showing the two electron gun evaporators



MASS FILTER ANALYZER FOR RATE MONITORING

Fig. 6: mass filter system

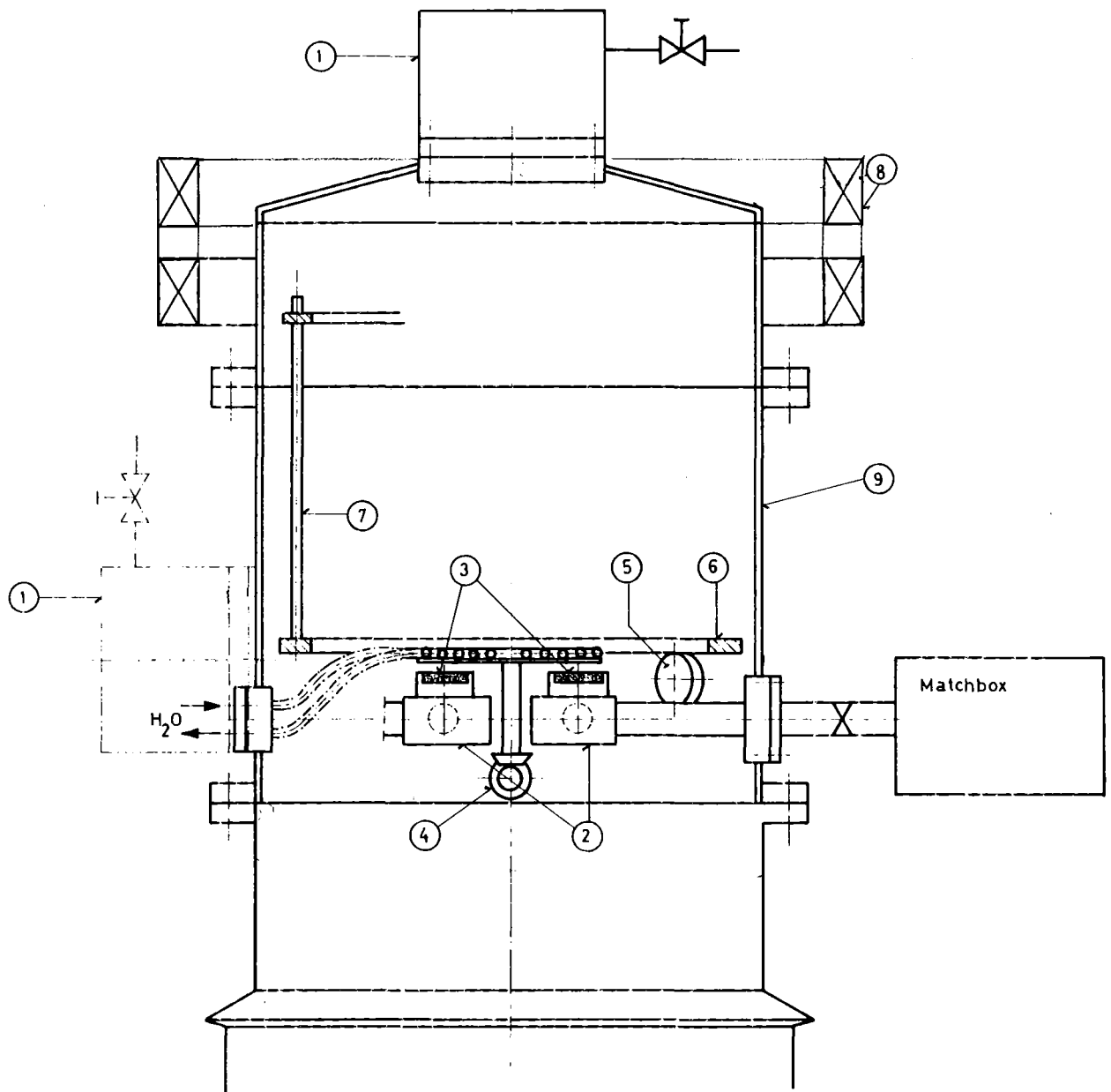


Fig. 7: UHV sputter plant, schematic view

- (1) ionization chamber
- (2) RF-/DC-electrode for targets
- (3) target 1 and 2
- (4) rotatable mask to cover the targets,
water cooled
- (5) - (7) rotatable substrate support
- (8) magnet for plasma focussing
- (9) double walled bell-jar

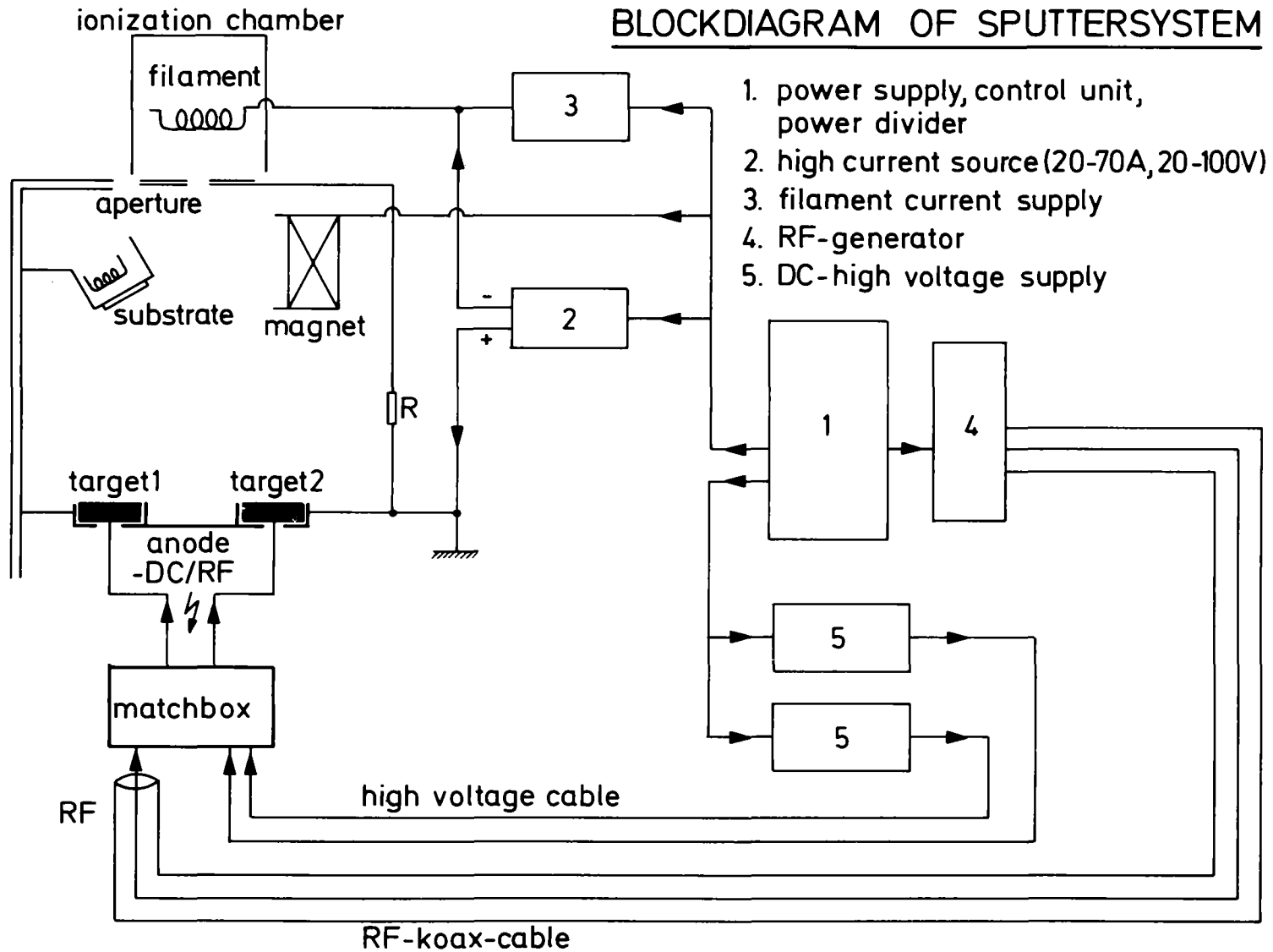


Fig. 8: blockdiagram of sputtersystem

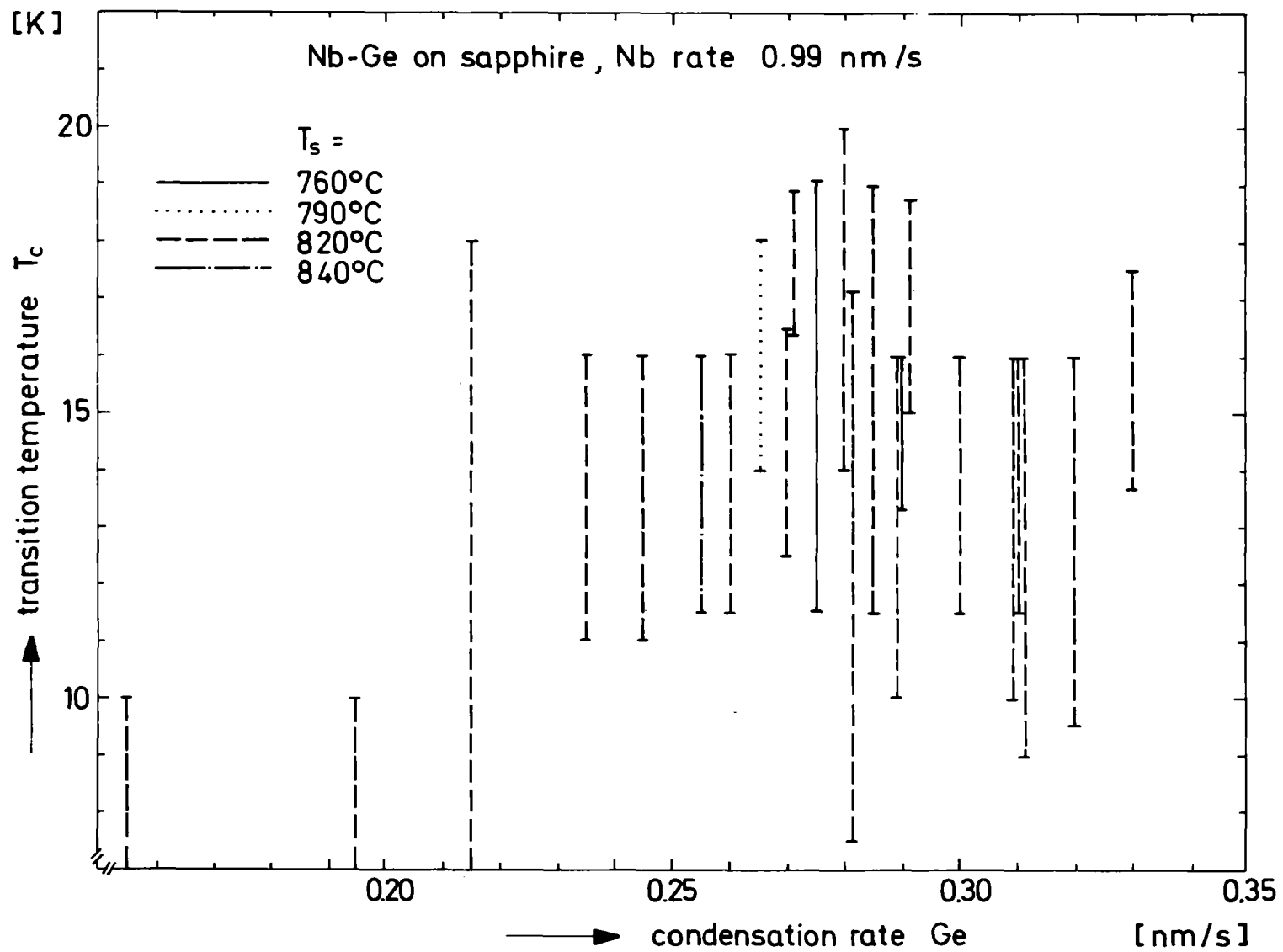


Fig. 9: rate dependence of T_c for Nb_3Ge coevaporated films, rate monitor and control by two quartz sensors

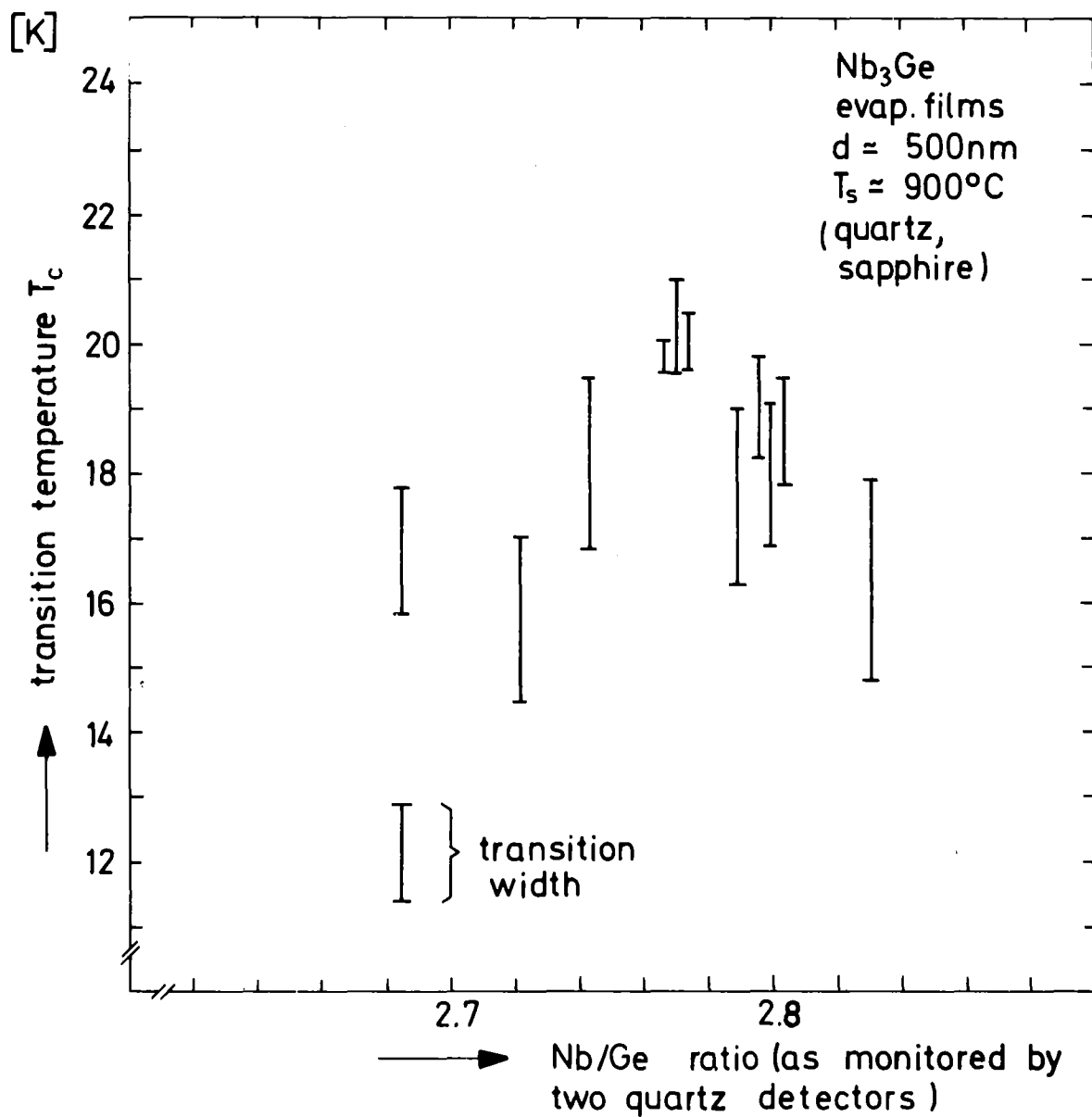


Fig. 10: rate dependence of T_c for Nb₃Ge coevaporated films, optimized rate control by specially cut quartz crystals

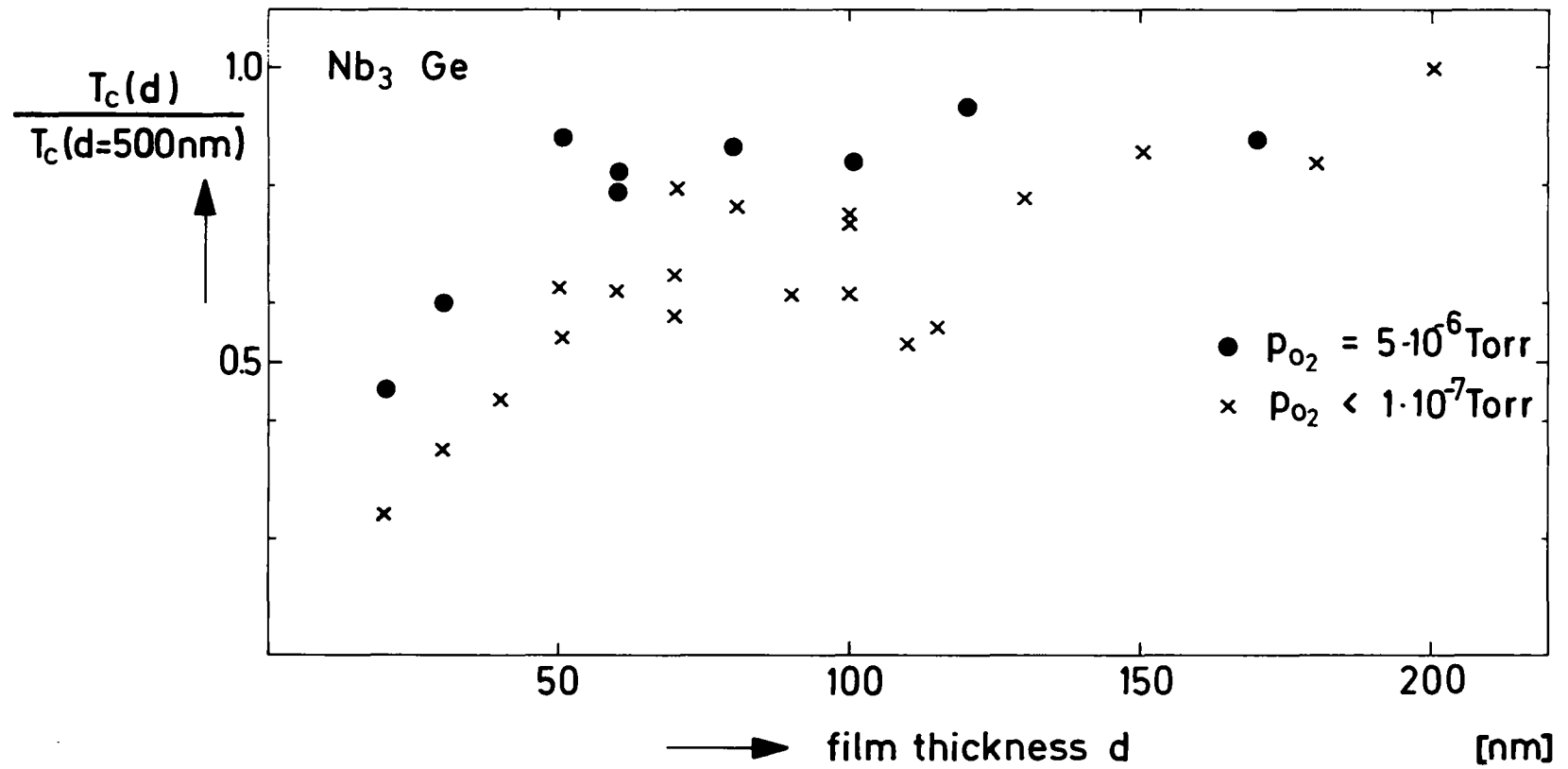


Fig. 11: T_c vs film thickness for coevaporated Nb₃Ge films with and without oxygen residual gas background, $T_c(d = 500 \text{ nm}) \geq 20 \text{ K}$

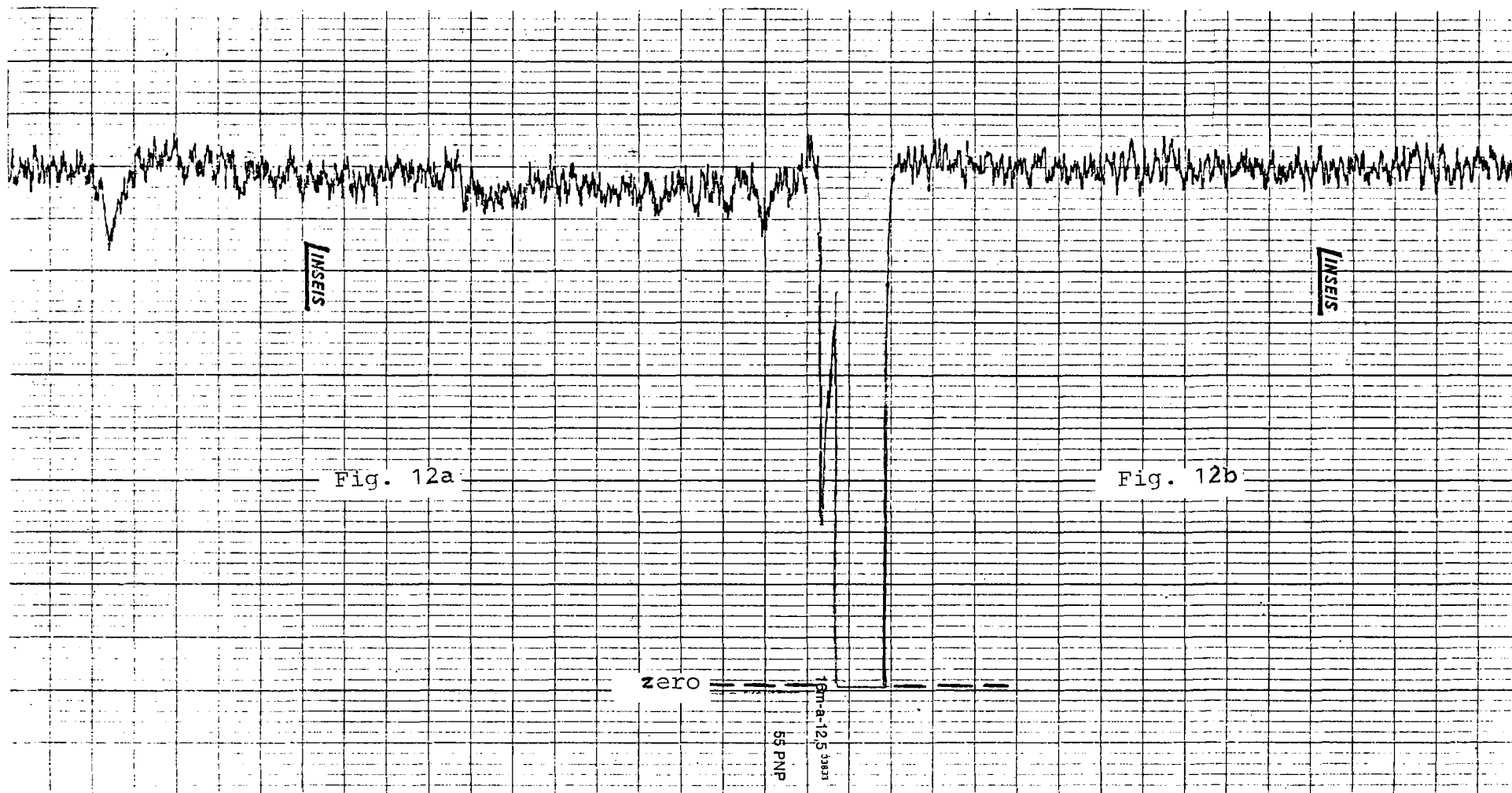


Fig. 12: Mass filter signal of the Nb rate

(a) automatic rate control by the quartz monitor adjusting the electron gun emission current to a constant Nb rate of 0.21 nm/s

(b) manually adjusting the electron gun emission current to keep the Nb rate constant

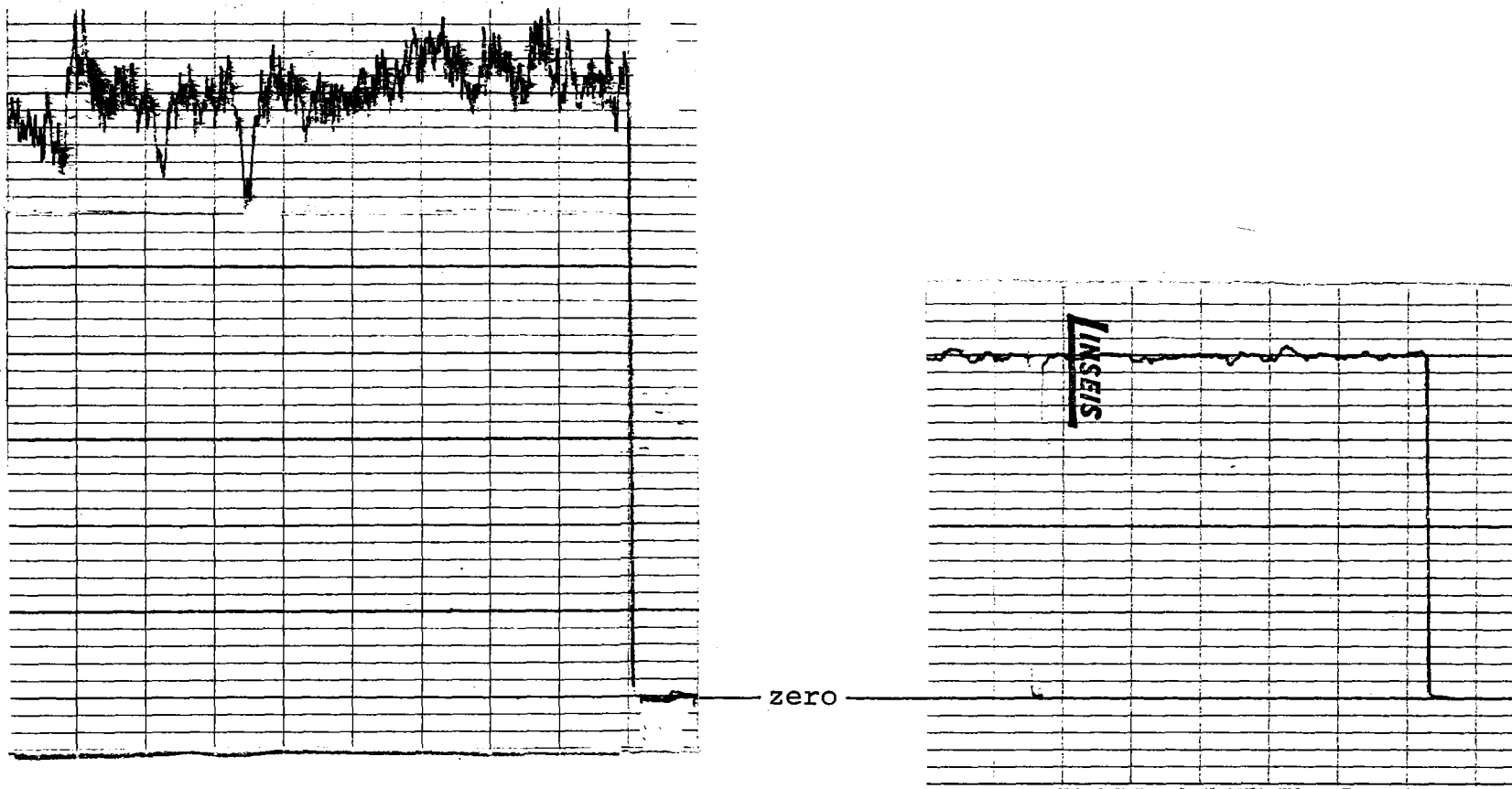


Fig. 13: mass filter signal of the Ge rate, manual feedback of the electron gun emission current

(a) normal crucible

(b) crucible with cup insert made from boron nitride

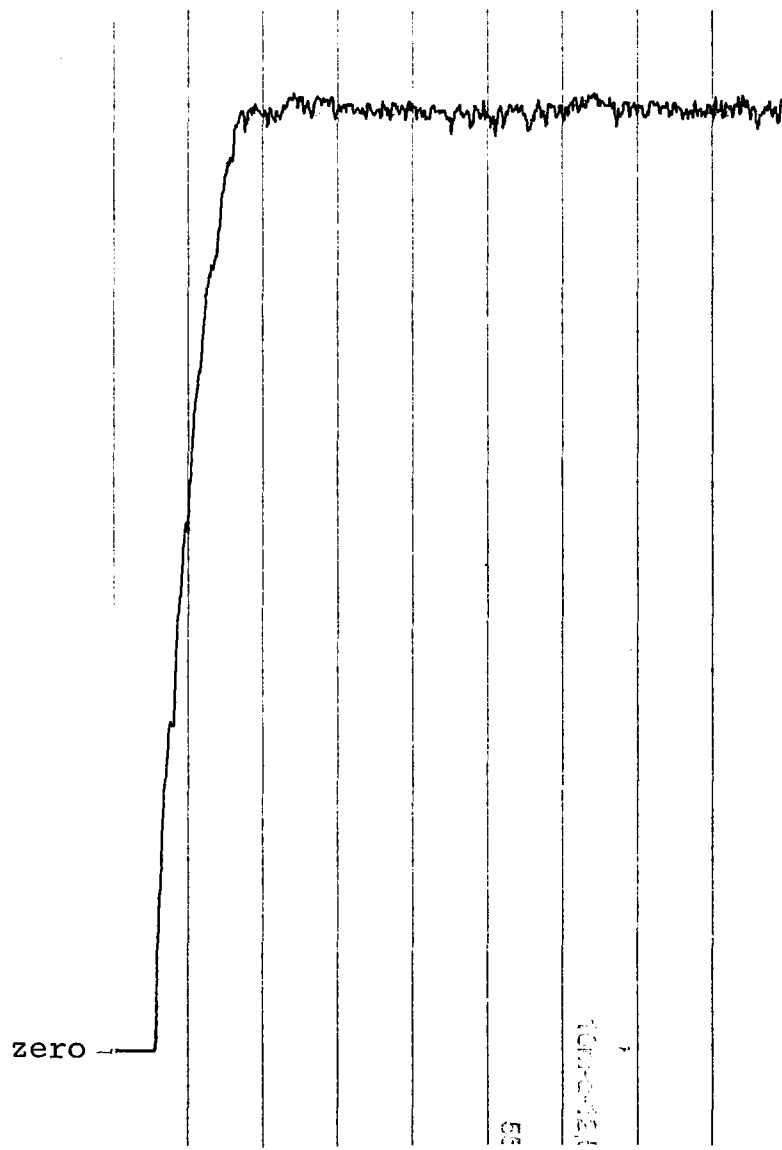


Fig. 13c: mass filter signal of the Nb rate,
manual feedback of the electron gun
emission current
Nb charge in the crucible adapted
to the cup geometry

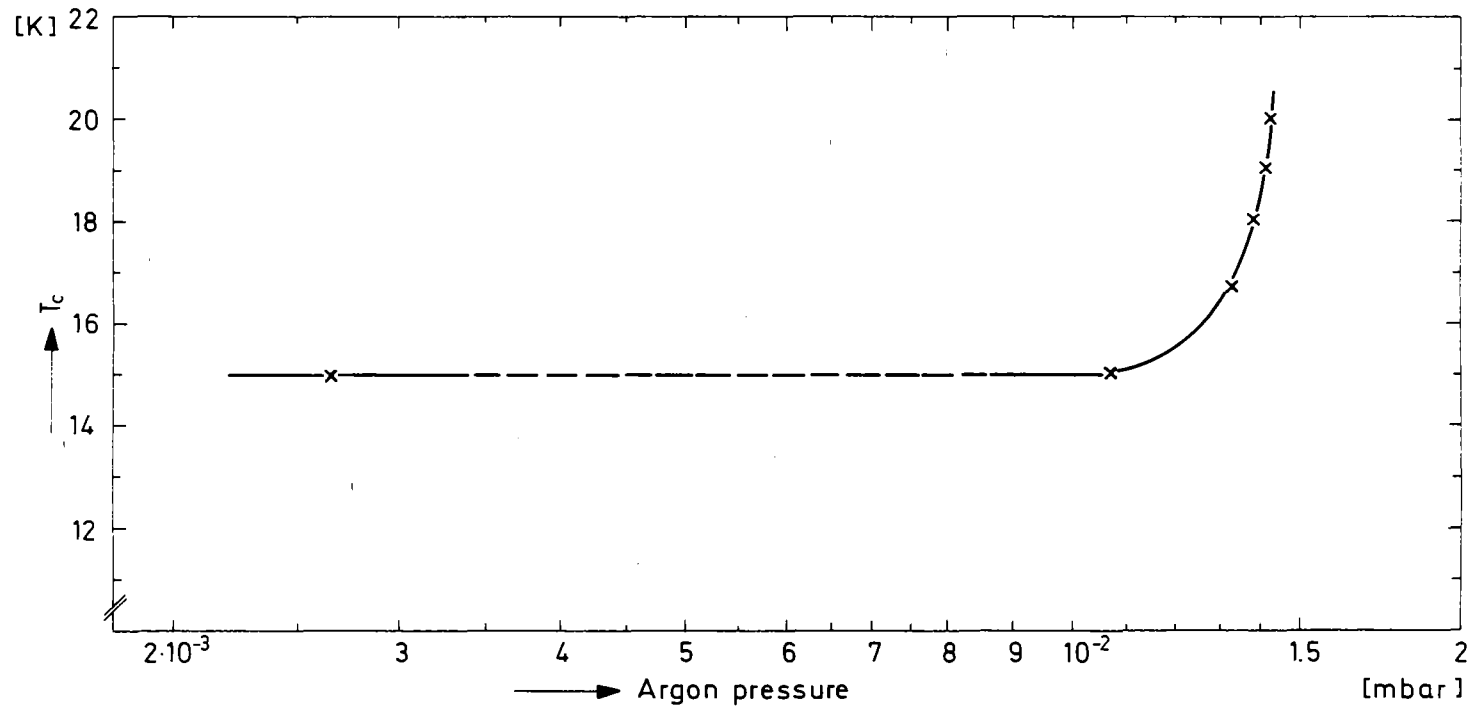


Fig. 14: T_c onset vs Ar pressure for Nb_3Ge sputtered films

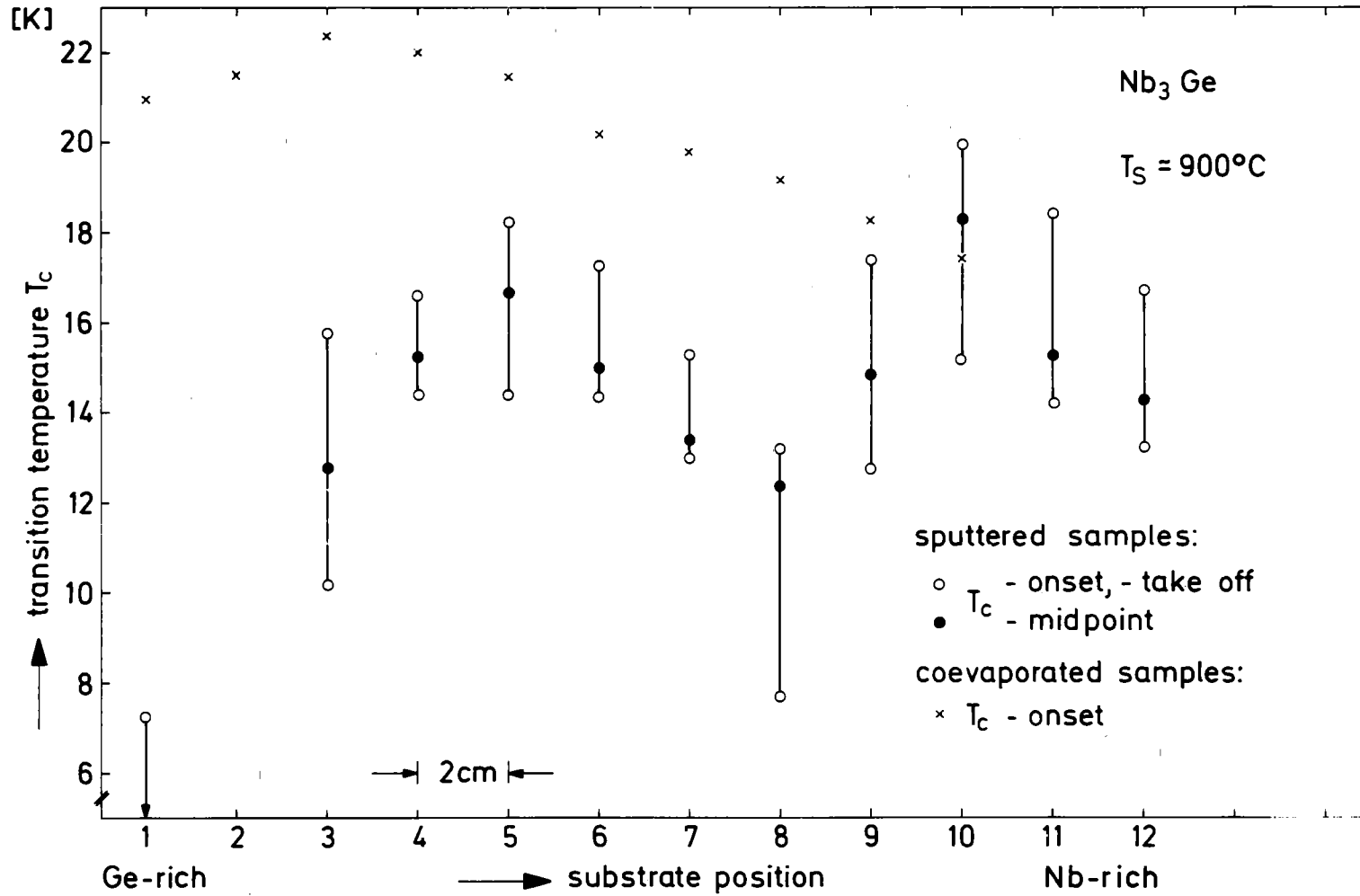


Fig. 15: T_c of Nb₃Ge coevaporated and sputtered films vs substrate positions

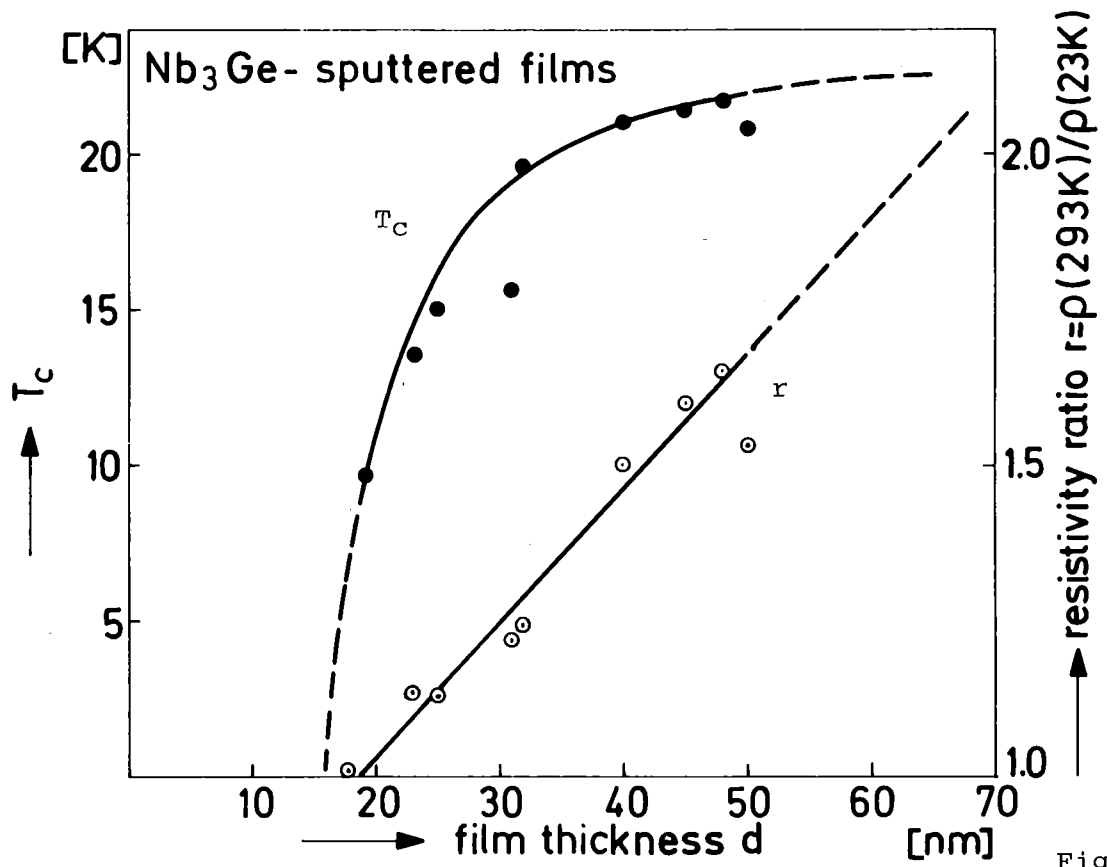


Fig. 1

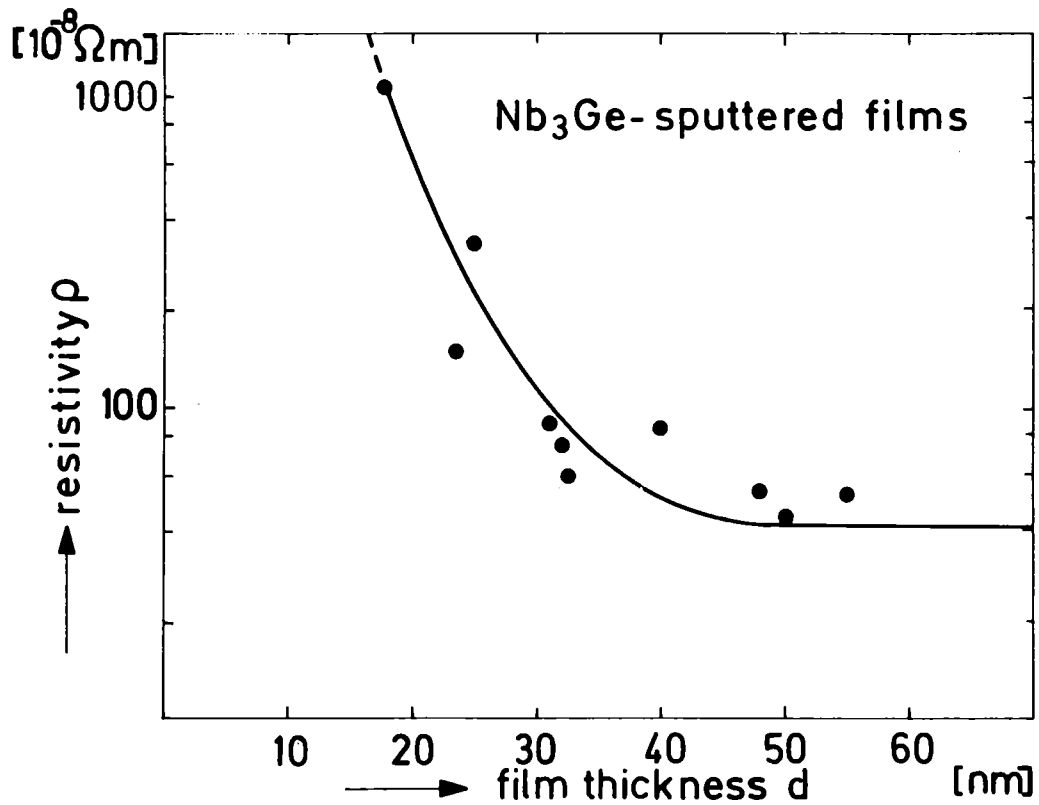


Fig. 1'

Fig. 16: T_c onset and resistivity ratio vs film thickness for Nb₃Ge sputter films

Fig. 17: resistivity vs film thickness for Nb₃Ge sputter films