

# 吸 气 溅 射 装 置

蒙如玲 陈桂玉 赵柏儒 郭树权 李林

(中国科学院物理研究所)

陈 岚 峰

(冶金部有色金属研究院)

## 提 要

我们研制了一台吸气溅射装置，使用普通真空系统。文中介绍了吸气溅射原理及装置的结构。并用溅射  $Nb_3Ge$  的条件，制备了  $Nb$  膜，超导转变温度为  $8.95K$ 。

## 一、引 言

我们的工作是制备高  $T_c$   $Nb_3Ge$  薄膜。早在 1973 年，Gavaler 就用直流溅射法获得  $T_c$  为  $22K$  以上的 A15 化合物  $Nb_3Ge$  薄膜<sup>[1]</sup>，紧接着 Testardi 等重复了 Gavaler 的实验，在最好的情况下获得  $T_c$  为  $23.2K$  的  $Nb_3Ge$  薄膜<sup>[2]</sup>。至今  $23K$  范畴仍是世界上最高的超导体起始温度，并对  $Nb_3Ge$  的成相条件已有很多研究：如溅射的条件必须是直流，低电压 ( $600—200V$ )，高氩气压力 ( $200—300\mu m$ )，沉积温度  $750—950^{\circ}C$  低溅射速率等，但制备  $Nb_3Ge$  膜的重复性仍不很好。

文献记载高  $T_c$   $Nb_3Ge$  膜都是用吸气溅射法制成的，但他们使用的背景真空一般达  $1 \times 10^{-8}$  托以上，对我们来说超高真空设备价格昂贵，制造周期很长，因而考虑到使用普通的真空系统，使真空度达到  $10^{-6}—10^{-7}$  托范畴，加上吸气溅射技术来制备高  $T_c$   $Nb_3Ge$  膜。

## 二、吸气溅射技术的原理

用普通商品溅射仪遇到的问题是当真空达到  $1 \times 10^{-6}$  托时，剩余气体中的  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  等仍会污染溅射膜。据文献[3]介绍，如果溅射率是每秒  $10\text{ \AA}$ ，污染气体与基片的碰撞次数与成膜的金属原子与基片碰撞的次数差不多，因而对活性金属如  $Nb$ ,  $Ta$  或半导体  $Ge$ ,  $Si$  来说，溅射膜的性能与原始材料的性能(即溅射靶)往往相差很远，这是由于薄膜被活性气体污染所致。只有真空度达到  $1 \times 10^{-12}$  托的量级，一些元素超导膜的性能才能接近大块材料，而一些活性的超导化合物膜才能在此条件下形成，吸气溅射是避免苛刻的超高真空，并提高净化程度的一种技术。

所谓吸气溅射系指用吸气的办法使溅射靶到沉积膜的基片区域，污染气体降低到最

低程度,也就是在这局部区域达到超高真空。制备活性不大的膜,背景真空中达 $1\times10^{-6}$ 托甚至更低即可,但对Nb-Ge膜则不然,要求背景真空中达 $10^{-7}$ 托量级。我们的真空系统则是使用JK-9真空机组加一液N<sub>2</sub>冷却的挡油板,在这系统上装一真空室,为达到吸气的目的,在真空室内装一可循环液N<sub>2</sub>的双层圆筒,内层圆筒的直径与阴极靶尺寸相差不大。溅射靶、挡板、基片和Ta片加热器都装在这筒里,圆筒的底部仅开两个孔以通过基片加热电极,不让溅射气体从底部进入。溅射过程是在液N<sub>2</sub>循环流动时在这个小溅射室内完成的。

我们用Ar作为溅射气体,国外文献报道制备Nb<sub>3</sub>Ge要求6个9纯度的Ar,但我们目前最纯的Ar是5个9,因此除了剩余气体杂质外,还有Ar中的气体杂质,主要的也是H<sub>2</sub>O,Co,O<sub>2</sub>,及N<sub>2</sub>,两者加起来,就有一定量的气体杂质污染真空系统。这种污染问题是否能用吸气溅射法解决呢?我们首先讲吸气的简单原理,然后再实验证明。

### 三、吸气溅射过程

第一步:液N<sub>2</sub>在双层圆筒的夹层中流动,就使圆筒保持在77K的低温,这样它就起着吸附泵的作用,将溅射室内的剩余气体吸附在筒壁上,从而改善剩余气体成份和使真空中度提高。

第二步:在靶与基片之间辉光之后,从靶中逸出的原子在向基片沉积的过程中,有一发散范围,溅射室内那些尚未被吸附的杂质气体。首先与从靶逸出的外围原子发生碰撞,并被吸附在筒壁上,因而使这些杂质气体进不到辉光的中心区域,根据Theuerer和Hauser的实验估计杂质气体可降至 $10^{-10}$ 托。由于Ar是密封在真空中,并从液N<sub>2</sub>双层筒的顶盖隙缝缓慢的进入溅射室,若结构设计恰当,可使溅射也成为纯化Ar的过程。示意如图1。虽然吸气和放气是可逆的,但只要液N<sub>2</sub>不中断,溅射不停止,吸气的作用总是存在的。

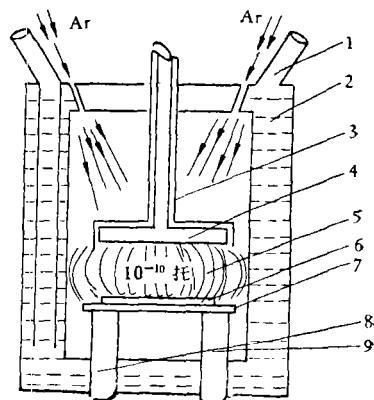


图1 1.输液管; 2.LN<sub>2</sub>; 3.靶屏蔽; 4.靶; 5.辉光区; 6.基片; 7.加热器; 8,9.加热器电极

### 四、吸气溅射装置的结构

这是一台外表看起来简单的设备,但制造精度要求高,特别是焊缝及真空连接部份如挡板结构,都要求不漏气。装置的总装示意图见图2,外形图见照片图3。主要是保证在整个溅射过程中,溅射系统与抽气系统隔断的情况下,背景真空中不能低于 $1\times10^{-5}$ 托,否则做不出高T<sub>c</sub>Nb<sub>3</sub>Ge膜<sup>[4]</sup>。我们采取的措施是:减少系统放气,真空中及液N<sub>2</sub>双层筒是用不锈钢做的,光洁度达 $\nabla 7$ 。所有焊缝都仔细检漏,(液N<sub>2</sub>双层筒要经过液N<sub>2</sub>冷热循环后检验),这是制造设备时的一个重要步骤。靶的屏蔽及热电偶绝缘套管,全部用石英管。加热器是用0.1mm厚的Ta片,用Nb螺钉旋紧在两个铜电极上,热电偶是点焊在Ta

片底部，基片放在 Ta 片上面，两边用 Ta 片折迭卡住，可放 4 片 ( $3\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ ) 基片。但是用热电偶测出的温度要比基片实际温度高，而沉积了膜后的实际温度可能还要降低。所谓膜的沉积温度  $T_D$  是很难测准的，现在国外一般用光学高温计和热电偶两个方法来校对，即使这样也还有误差，约  $-150 \pm 50^\circ\text{C}$ ，这是溅射技术中未解决的一个难题。

我们使用的高压电源是 YJ32-1 型晶体管直流稳压器，最高电压 750V，电流 50mA。由于溅射电压低，靶子的支撑杆又是无氧铜做的，而且相当一部分放在外面，可以散热，所以我们对靶电极没有加冷却，经过实验，证明是可行的。Ta 片加热器是用低电压，大电流变压器供电，所设计的电极在通过 60A 电流情况下能正常工作，所以我们对电极没有采取冷却措施，这样结构也就简单。

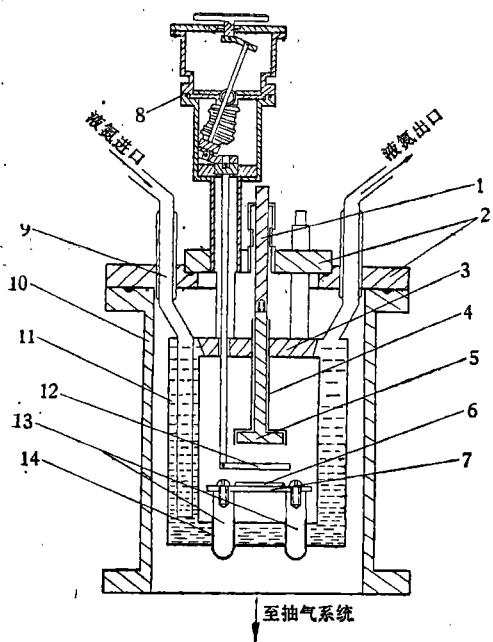


图 2 吸气溅射装置

1. 靶电极；2. 真空室盖；3. 溅射室盖；4. 靶子石英罩；5. 靶；6. 基片；7. 加热器；8. 挡板转动机构；9. 杜瓦管；10. 真空室；11. 双层溅射室（内有液氮循环）；12. 挡板；13. 加热器电极；14. 石英套

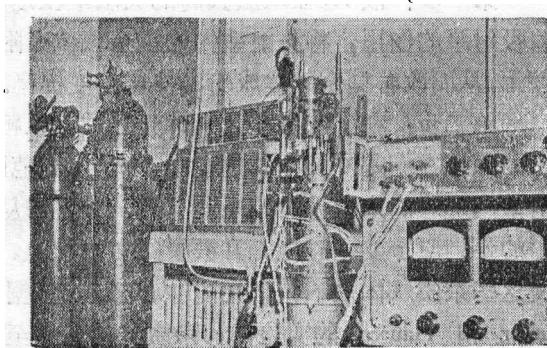


图 3

## 五、Nb 膜的制备及测试结果

为了鉴定上述吸气溅射装置是否可以用来制备高  $T_c$  Nb<sub>3</sub>Ge 膜，我们先用纯 Nb 做靶子，模仿制备高  $T_c$  Nb<sub>3</sub>Ge 的条件（除基片温度外）溅射 Nb 膜。测试 Nb 膜的超导转变温度，室温电阻率及室温和低温电阻之比。

每做一次溅射实验大约用一周时间。首先为了尽量除尽吸附的气体，需要对系统进行烘烤，并连续抽真空，为了获得好的膜，较长时间抽真空是必要的。实践证明，这样较长时间抽真空，再对溅射室双层筒加液 N<sub>2</sub>，我们这个系统的背景真空一般约达  $2 \times 10^{-7}$  托。

我们制备 Nb 膜的步骤是，当背景真空进入  $10^{-7}$  托范畴，挡油冷阱即加液 N<sub>2</sub>，抽一定时间真空，使真空度达到  $5 \times 10^{-7}$  托范畴，开始向溅射室双层筒通入液 N<sub>2</sub>。我们是用钢瓶气体压力从 50 立升杜瓦瓶中，通过输液管压入液 N<sub>2</sub>，等双层圆筒液 N<sub>2</sub> 出口有液 N<sub>2</sub> 滴滴流出时，液 N<sub>2</sub> 在夹层内循环的速度较合适。此时背景真空可达约  $2 \times 10^{-7}$  托，将溅射室

与抽气系统隔断后，其背景真空可保持在优于  $1 \times 10^{-5}$  托。在对溅射室经过 5 个 9 的 Ar 三次清洗之后，隔断抽气系统，将 Ar 密封在溅射室内，其压力为  $450\mu\text{m}$  可开始预溅射。

溅射的条件如下

靶电压	750V
电流密度	$1.63-4.1\text{mA/cm}^2$
靶与基片的距离	2—2.5cm
预溅射时间	1 小时
正式溅射时间	3 小时

我们共做过 5 次溅射实验，除第一次实验失败外，对其它 4 次溅射的膜做了如下一些分析和测试工作。

我们对第 2 和第 5 次实验膜进行了 X 射线物相鉴定分析，Nb 的几个主要峰值都被显示出来，但由于膜比较薄，微晶玻璃基片的衍射峰也很明显，因而我们将一空白微晶玻璃做了 X 射线分析。将空白的与有膜的衍射峰进行对比，可明显的看出 Nb 的主要衍射峰，证明溅射膜是 Nb 膜。

对上述两片膜，用四引线测电阻的办法，进行了超导转变温度的测试，得出转变温度为 8.48K 及 8.95K，第 5 次做的膜转变温度曲线见图 4。这数据与美国标准局 1974 年给出的薄膜 Nb 相符。此外，我们对每次做的膜，都测量了室温电阻和液 N<sub>2</sub> 电阻，并对纯 Nb 带也做了同样的测量，结果一起列入表中。

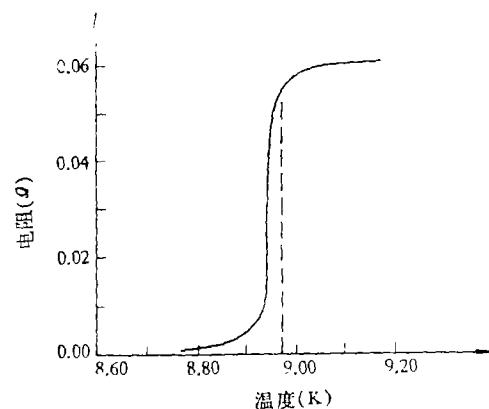


图 4 溅射 Nb 膜超导转变曲线

表 1

实验 次序	基片 温度 (°C)	Ar 的 压力 (微托)	溅射 电压 (V)	溅射电 流密 度 $\text{mA/cm}^2$	溅射率 $\text{\AA}/\text{分}$	膜厚度 $\text{\AA}$	电阻率 $\Omega \cdot \text{cm} \times 10^{-5}$		超导转变温度		备注
							室温	液 N <sub>2</sub>	起始 (K)	宽度 (K)	
1	280	450	750	1.63							不超导
2	500	450	750	4.1			4.5*	2.1*	8.48	0.2	未测厚度
3	500	450	750	2.48			1.66*	0.65*			未测 $T_c$ 、厚度
4	400	400	750	3.18			4.56*	1.77*			同上
5	450	400	750	2.26	10	3,100	1.56	0.79	8.95	0.2	
Nb 带							2.0b	0.88	8.95		

\* 表示未测厚度，用电阻值表示。

第5次溅射实验是用重量法测量膜厚做的,因此溅射的时间延长到5小时。称重的天平为上海天平仪器厂生产的JQ3321型微量天平,它的最小感量为0.01mg。在实验前,基片经清洗烘干后称量为133.69mg,经5小时溅射后重量为134.00mg,增重0.31mg。称重法只能表示平均厚度为3100Å,由此得出,在我们这次溅射的条件下,Nb的溅射率约为10Å/分。而用普通的溅射法,只有在高溅射率时才能得到超导的Nb膜,约为200Å/分,而10Å/分在一般非吸气系统中不超导这证明吸气发挥了作用。

以上膜的制备和测试结果,我们认为这台装置已可做高 $T_c$ Nb<sub>3</sub>Ge膜的溅射实验,除了基片温度需要提高外,其它溅射条件可以与制备Nb膜时相同。

美国IBM公司崔长琪教授来华访问时首先对我们提出使用吸气溅射技术的建议。此工作中的X射线衍射是赵有祥同志做的,在整个工作中得到赵忠贤同志的大力支持,特此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.*, 23(1973), 480.
- [2] L. R. Testardi, J. H. Wernik, W. A. Royer, *Solid State Communications*, 15(1974), 1.
- [3] H. C. Theuerer, J. J. Hauser *Trans. Met. Soc. AIME*, 233(1965), 588.
- [4] 私人通信(1979)。

## A GETTER SPUTTERING APPARATUS

Meng Ru-ling, Chen Gui-yu, Zhao Bo-ru, Guo Shu-quan and Li Lin

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Chen Lan-feng

(Institution of Non-ferrous Metals Research, Ministry of Metallurgy)

### Abstract

Introduced is a getter sputtering apparatus with conventional vacuum system, its structure and its working principle. Nb films are made with conditions similar to those of Nb<sub>3</sub>Ge, the superconducting transition temperature being 8.95 k.