Préparation et propriétés de dépôts supraconducteurs du composé $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$

J.C. Renard, H. Octor, Y.A. Rocher

► To cite this version:

J.C. Renard, H. Octor, Y.A. Rocher. Préparation et propriétés de dépôts supraconducteurs du composé $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$. Revue de Physique Appliquée, 1971, 6 (4), pp.485-489. 10.1051/rphysap:0197100604048500 . jpa-00243575

HAL Id: jpa-00243575

<https://hal.science/jpa-00243575>

Submitted on 1 Jan 1971

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE DÉPÔTS SUPRACONDUCTEURS DU COMPOSÉ $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$ (*)

J. C. RENARD, H. OCTOR et Y. A. ROCHER

Alcatel, 91-Bruyères-le-Châtel
et Laboratoires de Marcoussis, C. R. C. G. E., 91-Marcoussis

Résumé. — Des dépôts du composé ternaire $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$ ont été élaborés par pulvérisation cathodique (système triode) ; la phase de structure A15 a été obtenue par un traitement thermique des dépôts. Pour une composition voisine de $\text{Nb}_{0,80}(\text{Al}_{0,72}\text{Ge}_{0,28})_{0,20}$ et un recuit de quelques heures à 750 °C, ces dépôts ont une température critique de 14 °K environ et la densité de courant critique est supérieure à 10^5 A/cm^2 ($H \leq 40 \text{ kOe}$). Nous examinons les causes possibles de la différence entre la température critique de ces dépôts et celle d'échantillons massifs de même composition.

Abstract. — Data are presented on the structure, the transition temperature and the critical current densities of $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$ compound tapes with the A15 structure. The samples were prepared by triode sputtering and heat treated. For composition close to $\text{Nb}_{0,80}(\text{Al}_{0,72}\text{Ge}_{0,28})_{0,20}$, $T_c \approx 14 \text{ °K}$ and J_c ($H \leq 40 \text{ kOe}$) $\geq 10^5 \text{ A/cm}^2$ were obtained by low temperature annealing at 750 °C for a few hours. The difference between this value of T_c and the value obtained for bulk samples ($T_c \approx 20,7 \text{ °K}$) is discussed.

1. Introduction. — Un développement important des applications de la supraconductivité pourrait être lié à la possibilité d'utiliser les supraconducteurs à des températures nettement supérieures à 4,20 °K ; en effet, une température d'utilisation de l'ordre de 14 °K permettrait de réaliser d'importantes économies sur la réfrigération. Par ailleurs, des matériaux supraconducteurs pouvant être utilisés pour la production de champs magnétiques supérieurs à 200 kOe présenteraient un intérêt évident.

Le composé ternaire $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$ devrait, en principe, répondre à ces deux objectifs : sa température critique est la plus élevée qui ait jamais été observée, 20,7 °K [4], [6] et, son champ magnétique critique H_{c2} est de 420 kOe à 4,21 °K [11]. Ce matériau a été mis au point pour la première fois, à peu près simultanément, par B. T. Matthias et al. [1] et par N. V. Ageev et al. [2] en 1966. Depuis 1966, de nombreuses études ont porté sur des échantillons massifs de ce composé obtenus par fusion des constituants et traitement thermique [3]-[10]. Sous cette forme, ce matériau extrêmement dur et fragile est pratiquement impossible à façonner ; de plus, les densités de courant critique mesurées sur ces échantillons sont relativement faibles [12]. L'emploi de ce matériau pour des applications ne peut donc être envisagé que dans la mesure où il pourra être fabriqué sous une forme directement utilisable. C'est dans ce but que nous avons entrepris une étude sur la possibilité

de fabriquer des dépôts de ce composé par pulvérisation cathodique.

2. Fabrication des dépôts et techniques expérimentales. — Les dépôts ont été fabriqués en utilisant une station de pulvérisation cathodique permettant d'atteindre une pression de 10^{-7} torr avant pulvérisation. La structure de base du dispositif utilisé — système triode — est représenté sur la figure 1. Le gaz de pulvé-

FIG. 1. — Structure de base du dispositif de pulvérisation cathodique.

(*) Cette étude a bénéficié d'un soutien financier de la D. G. R. S. T.

risation, introduit au niveau du filament au moyen d'un système de détente parfaitement étanche, était de l'Argon U et la pression partielle de ce gaz pendant le fonctionnement était comprise entre 10^{-4} et 2×10^{-4} torr. Afin de limiter la température atteinte par les cibles pendant la pulvérisation — dégazage et tenue mécanique dans le cas des cibles d'aluminium et de germanium — celles-ci étaient refroidies par une circulation d'eau. Enfin, des précautions particulières ont été prises pour éviter la contamination des dépôts pendant la fabrication.

Avant de mettre au point le dispositif qui nous a permis de réaliser des dépôts de composition relativement bien reproductible, nous avons essayé différentes structures qui ont été décrites dans un autre article [16]. Le dispositif utilisé est schématisé sur la figure 2. Il

FIG. 2. — Dispositif utilisé pour la fabrication des dépôts.

comporte essentiellement un ensemble de trois cibles disposées sur les faces d'une pyramide à base triangulaire placée au centre de l'anode cylindrique et, un substrat placé sur une couronne animée d'un mouvement de rotation autour des cibles. Les faces de la pyramide sont isolées électriquement ; deux sont en Niobium et la troisième, en Aluminium, comporte une plaque de Germanium dans sa partie centrale. Le substrat, qui peut être porté à un potentiel négatif, est un ruban de cuivre ($e = 25 \mu\text{m}$; $l = 1 \text{ cm}$; $L = 60 \text{ cm}$). La proportion du Germanium par rapport à l'Aluminium est déterminée par le rapport des surfaces de ces deux éléments : la proportion du Niobium par rapport à l'Aluminium-Germanium est déterminée par les tensions de polarisation respectives de chacune des cibles ($-1500 \text{ V} < U < -1000 \text{ V}$). Avec une telle structure, on dépose alternativement des « couches » de Niobium et des « couches » d'Aluminium-Germanium mais, compte tenu de la vitesse de rotation de la couronne porte-substrat (45 à 85 t/mn) et de la vitesse totale de dépôt (1,6 à $2 \mu\text{m/h}$), les échantillons sont très homogènes ; en effet, l'épaisseur du motif de base Nb/Al-Ge est comprise entre 4 et $7 \text{ \AA}$.

Les dépôts fabriqués par cette technique n'ont pas la structure A15 (cf. paragraphe 3) et cette phase est obtenue par un recuit des échantillons. La plupart des traitements thermiques ont été réalisés en disposant les

échantillons dans des ampoules de quartz remplies d'Argon N 55 et scellées. Quelques échantillons ont été recuits sous vide (10^{-8} torr) mais, nous n'avons pas observé de différence notable quant à leur état et à leurs propriétés supraconductrices par rapport aux échantillons traités sous Argon. Dans la majeure partie de ces cas, les éprouvettes ont été refroidies à l'air (150 à 750°C par mn) ; certaines ont été refroidies plus lentement (40°C par heure) ou plus rapidement par trempé dans un bain de glace et saumure à -4°C .

La composition des dépôts a été déterminée à l'aide d'une microsonde de Castaing et leur structure a été étudiée par diffraction de rayons X. Leurs épaisseurs ont été mesurées au microscope métallographique après enrobage dans une résine et polissage mécanique. Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les épaisseurs étaient comprises entre 0,5 et $5 \mu\text{m}$. Enfin, les températures critiques ont été déterminées par une méthode résistive, la mesure de la température étant faite au moyen d'une résistance de carbone périodiquement étalonnée à l'aide d'une résistance de Germanium.

3. Résultats. — Les dépôts fabriqués par pulvérisation cathodique suivant la technique décrite ci-dessus sont très finement cristallisés et ont la structure du Niobium. Ce comportement a été observé dans tout le domaine de composition que nous avons étudié ($\text{At \% Nb} > 70$), alors qu'à l'équilibre la limite de solubilité primaire est inférieure ou égale à 10 At % d'Aluminium-Germanium [13]-[14]. Une évaluation de la taille des cristaux à partir des spectres de diffraction de rayons X et en utilisant la formule de Scherrer, conduit à une dimension comprise entre 20 et $150 \text{ \AA}$ suivant les échantillons. Lorsque la dimension des grains est de l'ordre de $100 \text{ \AA}$, les quatre premières raies du Niobium sont présentes sur les spectres ; par contre, lorsque la dimension des grains est inférieure à $30 \text{ \AA}$, les spectres de diffraction ne comportent qu'une seule raie, très large, centrée à une distance correspondant à la raie [110] du Niobium. Dans ce cas, on peut se demander si le dépôt n'est pas en fait amorphe. Nous n'avons pas fait une analyse très fine des spectres de diffraction, méthode qui seule peut permettre de décider entre une structure très finement cristallisée et un état amorphe [15], cependant, compte tenu des intensités relatives des premières raies du Niobium, il est possible que nous n'ayons pas détecté la présence des raies [200], [211] et [220] très affaiblies par l'élargissement.

Afin de déterminer le traitement thermique optimal — i. e. conduisant à la température critique (*) maximale — les recuits ont été faits à différentes températures et pendant des temps variables (cf. Fig. 3 et 4). La température de recuit optimale est comprise entre

(*) Nous désignons par température critique la température pour laquelle $R(T)/R_n = 0,5$; $R(T)$ étant la résistance de l'échantillon à la température T et R_n sa résistance dans l'état normal juste avant la transition.

FIG. 3. — Influence de la température de recuit sur la température critique d'échantillons recuits pendant deux heures sous Argon.

avec le temps de traitement thermique. Les grains de la phase A15 formée sont plus gros (250 à 600 Å) que ceux de la solution solide sursaturée. Tant que le temps de recuit est inférieur à l'optimal, la dimension des grains de la solution solide restante est inchangée, ce qui n'est pas en contradiction avec le mécanisme de formation de la phase A15 décrit par C. E. Lundin et A. S. Yamamoto [14]. Si l'on prolonge le temps de recuit au-delà du temps optimal, la température critique diminue et la phase A15 se décompose avec diffusion de l'Aluminium et du Germanium dans le substrat de cuivre et du cuivre dans le dépôt. Pour des dépôts peu épais ($e \leq 0,5 \mu\text{m}$), ceci se produit au bout d'une heure ou deux environ ; dans ce cas, la température critique du dépôt peut être limitée par la diffusion. Pour des échantillons plus épais ($e \geq 2 \mu\text{m}$), ceci se produit au bout d'un temps plus long et la température critique du dépôt n'est pas limitée par la diffusion ; en fait, dans ce second cas, il existe une interface pauvre en Al-Ge mais dont l'épaisseur est faible devant celle du dépôt.

La majeure partie des dépôts étudiés avaient une teneur en Niobium comprise entre 73 et 80 % atomique et un rapport des concentrations Ge/Al compris entre 0 et 1,5. Les dépôts riches en germanium ont en général

FIG. 4. — Influence du temps de recuit sur la température critique d'échantillons traités à 750 °C sous Argon (sauf ● qui a été traité à 700 °C sous Argon). ○ R-27 ; $e = 2,25 \mu\text{m}$; × R-28 ; $e = 2,25 \mu\text{m}$; ▲ R-31 ; $e = 2,25 \mu\text{m}$.

700 et 750 °C ; pour des températures inférieures, la proportion de la phase A15 par rapport à la solution solide et la température critique de l'échantillon croissent avec la température ; pour des températures supérieures, la température de transition est abaissée et le paramètre de la phase A15 croît. A 750 °C, quelques minutes suffisent pour l'apparition de la phase A15, cependant, le temps de traitement thermique optimal est de quelques heures (cf. Fig. 4). Pour des temps de recuit inférieurs au temps optimal, la quantité de phase A15 et la température critique du dépôt croissent

des transitions très étroites (0,1 °K) mais des températures critiques inférieures à 13 °K. Par contre, pour les dépôts dont la proportion Germanium-Aluminium est inférieure à 0,5, il y a d'abord une brusque diminution de la résistance puis, celle-ci tend lentement vers zéro avec la température (cf. Fig. 5). Dans la plupart des cas, la résistance nulle est atteinte pour une température de l'ordre de 9 °K mais, pour certains échantillons la résistance n'est pas encore nulle à 4,21 °K. Les dépôts qui ont une transition résistive présentant une « queue » vers les basses températures ne semblent

FIG. 5. — Transitions résistives de dépôts de différentes compositions, recuits à 750 °C.

pas monophasés, mais il est difficile de conclure sur ce point du fait de l'existence d'une interface pauvre en Al-Ge entre le dépôt et le substrat de cuivre. Les spectres de diffraction de rayons X de ces échantillons présentent les raies de la phase A15 et quelques raies de faible intensité. Ces dernières comprennent généralement les raies du Niobium et certaines raies, que nous n'avons pas encore pu identifier formellement, comprises entre les raies [200] et [211] de la phase A15 ; ces dernières pourraient être, en partie, attribuées à la phase $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})_3$. Remarquons enfin que nous n'avons pas observé d'influence notable de la vitesse de

FIG. 6. — Transition résistive et densité de courant critique à 4,21 °K de l'échantillon R-78-1 recuit à 750 °C sous Argon pendant 4 heures ($e = 4,5 \mu\text{m}$; $T_c = 14,2 \text{ °K}$).

refroidissement des échantillons tant sur leur structure cristalline que sur l'allure des transitions résistives.

Nous avons mesuré les densités de courant critique, à 4,21 °K, des échantillons ayant une transition résistive étroite ou présentant une « queue » de faible importance ($R/R_n \leq 0,3$ au coude de la transition). Ces mesures ont été faites avec le champ magnétique perpendiculaire au plan du dépôt et au courant. La figure 6 représente la variation de J_c en fonction du champ magnétique H , d'un échantillon ayant une épaisseur de 4,5 μm , et une température critique de 14,2 °K. La densité de courant critique est supérieure à 10^5 A/cm^2 pour $H \leq 40 \text{ kOe}$; pour certains échantillons la densité de courant critique peut atteindre 10^6 A/cm^2 pour $H \leq 15 \text{ kOe}$.

4. Discussion. — A part quelques échantillons ayant un début de transition vers 16 °K mais présentant une transition résistive du type de celle représentée sur la figure 5, tous les échantillons que nous avons préparés, de composition voisine de $\text{Nb}_{0,80}(\text{Al}_{0,72}\text{Ge}_{0,82})_{0,20}$ ont une température de transition de l'ordre de 14 °K. Cette valeur est notablement inférieure à la température critique d'échantillons massifs de même composition ($T_c \approx 20,7 \text{ °K}$). Il semble difficile d'attribuer cette différence à une contamination des dépôts au cours de la fabrication ou du traitement thermique. D'une part, les analyses à la microsonde n'ont pas mis en évidence la présence d'une quantité décelable d'impuretés métalliques, en particulier du fer ; d'autre part, l'identité de comportement entre les échantillons recuits sous vide et ceux recuits en ampoule semble exclure l'existence d'une contamination importante par des impuretés gazeuses ou par les parois des tubes de quartz. Néanmoins, pour éliminer définitivement cette hypothèse, il conviendrait de faire des analyses beaucoup plus fines. On peut alors penser à un comportement intrinsèque à ce matériau lié ou non à sa fine granulation : structure très peu ordonnée, décomposition de la phase $\text{Nb}_3(\text{Al-Ge})$, modification du spectre de phonons ou effet de proximité dans le cas de dépôts polyphasés. Une diminution de la température critique a déjà été observée par N. E. Aleksel'skii et al. [7] lors de la réduction d'échantillons massifs en poudre et par J. J. Hanak et al. [17] sur des couches minces.

Les densités de courant critique que nous avons mesurées sont supérieures à celles d'échantillons massifs ($J_c \leq 10^4 \text{ A/cm}^2$, cf. [12]) ou d'échantillons fabriqués par diffusion ($J_c(24 \text{ kOe}) \approx 4 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$, cf. [18]) ; elles sont du même ordre de grandeur que celles d'échantillons fabriqués par une technique comparable à la nôtre [19], [20].

Remerciements. — Nous tenons à exprimer nos remerciements à M. J. Henoc et M. Daguet du C. N. E. T., qui ont effectué la majeure partie des analyses ; nous remercions aussi M. Fruchart et ses collaborateurs (C. N. R. S.-Vitry) avec qui nous avons eu des discussions fructueuses.

Bibliographie

- [1] MATTHIAS (B. T.), GEBALLE (T. H.), LONGINOTTI (L. D.), CORENZWITT (E.), HULL (G. W.), WIL-
LENS (R. H.) and MAITA (J. P.), *Sciences*, 1967,
56, 645.
  - [2] AGEEV (N. V.), ALEKSEEVSKI (N. E.), MIKHAILOV (N.
N.) and SHAMRAI (V. F.), *J. E. T. P. Letters*, 1967,
6, 329.
  - [3] OTTO (G.), *Zeitschrift für Physik*, 1968, 215, 323.
  - [4] FONER (S.), Mc NIFF (E. J.), MATTHIAS (B. T.) and
CORENZWITT (E.), *Proceedings L. T. 11, I. B. 11b*,
St Andrews, 1968.
  - [5] ALEKSEEVSKII (N. E.), AGEEV (N. V.), MIKHAILOV (N.
N.) and SHAMRAI (V. F.), *Proceedings L. T. 11*,
B. 11. 5, St Andrews, 1968.
  - [6] ARRHENIUS (G.), CORENZWITT (E.), FITZGERALD (R.),
HULL (G. W. jr), LUO (H. L.), MATTHIAS (B. T.)
and ZACHARIASEN (W. H.), *Proc. Nat. Acad.*
Sciences, 1968, 61, 621.
  - [7] ALEKSEEVSKII (N. E.), AGEEV (N. V.), MIKHAILOV (N.
N.) and SHAMRAI (V. F.), *J. E. T. P. Letters*, 1969,
9, 16.
  - [8] BLAUGHER (R. D.), PESSAL (N.) and PATTERSON (A.),
J. A. P., 1969, 40, 2000.
  - [9] FONER (S.), Mc NIFF (E. J.), MATTHIAS (B. T.) and
CORENZWITT (E.), *J. A. P.*, 1969, 40, 2010.
  - [10] HALLAIS (J.), Thèse, Université de Paris, avril 1970.
  - [11] YASUKŌCHI (Kō), AKIHAMA (Ry.) and USUI (No.),
Japan, Journ. Appl. Phys., 1970, 9, 845.
  - [12] HARTSOUGH (L. D.), ZACKAY (V. F.) and PARKER (E.
R.), *Appl. Phys. Letters*, 1968, 13, 68.
  - [13] AGEEV (N. V.), SHAMRAI (V. F.), *Izvest. Akad. Nauk.*
S. S. S. R. (Neorg. Mat.), 1965, 1, 1277.
  - [14] LUNDIN (C. E.) and YAMAMOTO (A. S.), *Trans. Metal-*
lurgical Soc. of AIME, 1966, 236, 863.
  - [15] DIXMIER (J.), Thèse, Paris, 1969.
  - [16] OCTOR (H.), ROCHER (Y. A.) et RENARD (J. C.), *Cptes*
rendus Congrès Int. Couches minces, 399
(S. F. I. T. V., Cannes 1970).
  - [17] HANAK (J. J.), GITTLEMAN (J. I.), PELLICANE (J. P.)
and BOZOWSKI (S.), *Phys. Letters*, 1969, 30A,
201.
  - [18] TANAKA (E.), FUKUDA (T.), KUMA (S.), YAMASHITA (T.)
and ONODERA (Y.), *Appl. Phys. Lett.*, 1969, 14,
389.
  - [19] JANOCKO (M. A.), GAVALER (J. R.), HULM (J. K.) and
JONES (C. K.), *Journ. of Vacuum Science and*
technol., 1970, 7, 127.
  - [20] HULM (J. K.), GAVALER (J. R.), JANOCKO (M. A.),
PATTERSON (A.) and JONES (C. K.), 12th Int. Conf.
on low temp. Physics (Kyoto, sept. 70).
-