

重离子注入超导体的研究

王 广 厚

(南京大学物理系)

摘要: 研究离子注入对超导体结构和电学性质的影响基于两个目的: 探索离子注入技术制造高临界温度超导体的途径和利用离子注入超导体研究超导电性的基本特征。本文就此讨论重离子注入在超导体研究中的作用。

一、引 言

早在60年代, 人们就开始注意粒子辐照对超导体的影响, 特别是辐照损伤对超导临界电流和临界场的影响, 辐照粒子有中子、质子、氦和 α 粒子。重离子注入超导体除了具有损伤影响外, 还具有掺杂(类似半导体掺杂)或构成合金的效应。由于离子注入可以达到超溶度, 形成新的稳定结构和亚稳相, 因而可能具有难以预料的超导性质。另外, 离子注入能较精确地控制化合物组分的变化, 为实地研究超导临界温度随组分和密度变化提供可能。现在高 T_c (超过液氮温度)超导体已在钡铋铜氧体系中建立, 南京大学还首次利用自制这类超导材料做成桥结, 在液氮温度下观察了约瑟夫逊效应。毫无疑问, 离子注入对高 T_c 超导材料的影响也是值得研究的。

二、超导性质和超导参数

1. 超导临界温度

超导体最重要的性质是在一定温度下电阻的消失, 临界温度定义为其电阻降到正常值一半时的温度值, 如图1所示。它与样品组分和制备条件密切相关。因此, 测量 T_c 可提供样品内部发生的变化, 如纯度、固溶度、组分、已存在的相和新产生的相等。相变曲

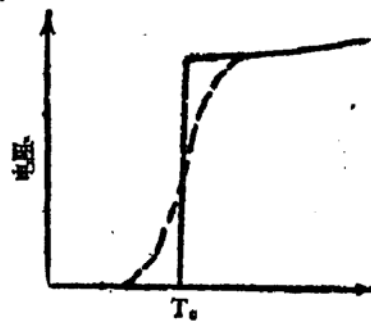


图1 在超导临界温度 T_c 处电阻下降示意图

线宽度反映着样品非均匀性或者应力的异常分布。BCS理论认为^[1], 超导性与金属中声子感生电子不稳定性有关, 而这种不稳定性是由于费米表面处电子间的吸引相互作用造成的。这种吸引超过了库仑斥力, 产生导电电子对(动量相反), 造成系统新的电子态。成对电子获得的能量是一种与温度有关的超导隙。当把能量 $E > \Delta(T)$ 加到超导对时, 超导对就破裂了。

临界温度和绝对零度的能隙之间存在一个简单的关系:

$$2\Delta(0)/RT_c = 3.52 \quad (1)$$

经过严格的计算^[2]可得

$$T_c = \langle \omega \rangle \exp \left(-\frac{1+\lambda}{\lambda - \mu^*(1-\beta\lambda)} \right) \quad (2)$$

式中 $\langle \omega \rangle$ 是固体的平均声子频率, μ^* 为库仑势, β 为一个数字, 耦合常数 λ 可表示为

$$\lambda = 2 \int \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3)$$

$\alpha^2(\omega)$ 是电子-声子相互作用矩阵元, $F(\omega)$ 是固体中的声子谱。(3)式是在电子-声子相互作用对超导电性起决定作用的基础上建立的, 确定相变几率 $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ 是实验工作的目标。 λ 的近似表达式为

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

式中 $N(E_F)$ 是费米能级的态密度, $\langle I^2 \rangle$ 是电子-声子相互作用矩阵元的平均, M 是固体的原子量。

2. Meissner—Ochsenfeld 效应 (抗磁性)

处在超导态的纯金属呈现抗磁性, 排斥外加磁场, 直至达到某一临界值 H_C 。图2示出了一根平行于外加磁场的长细导线, 磁化率 M 和外加磁场的关系。当外加磁场超过 H_C , 则由超导态转变为正常态。具有这种特性的超导材料称为第一类超导体。临界磁场与温度的关系为

$$H_C(T) = H_C(0) |1 - T^2/T_c^2|$$

$H_C(0)$ 为绝对温度时的临界磁场。在高 T_C 钡

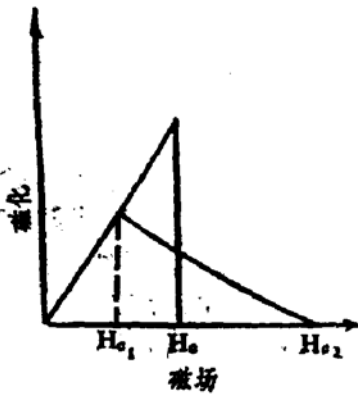


图2 第 I 类和第 II 类超导体磁化曲线示意图

钡铜氧超导体中, 在液氮温度下观察到明显的抗磁性质, 而当温度增加到 100K 时, 抗磁性就消失了。

如果把电流加到第 I 类超导体上, 电流仅限于表面。如果这时所加磁场为 H_C 时, 则可达最大电流密度, 且

$$I_C = 2\pi R H_C / \mu_0$$

其中 R 为导线半径, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{Vs/A}\cdot\text{m}$ 。在第

II 类超导体中, 外加磁场可以部分地穿进超导体, 从而形成超导和非超导同时存在的混合状态, 叫 Shabnikou 相, 如图 2 中 H_{C1} 和 H_{C2} 所示。这类超导体没有什么实用价值, 因为仍存在电阻和损耗。具有“钉扎”中心的材料称为第 III 类超导体。大量微观结构, 如位错、晶粒边界、第二相的沉积、空隙以及由辐照产生的缺陷簇均可构成钉扎中心。

烧结制成的钡铜氧超导体具有许多大小不同的晶粒。日本科学家已经观察到了这些晶粒的原子排列, 发现铜原子处于缺氧状态, 从而对这类高 T_C 新型超导材料的结构有了新的认识, 并为建立超导新理论提供了强有力的证据。

三、辐照损伤对超导性质的影响

研究超导体辐照损伤的目的是: (a) 为加速器和未来聚变反应堆选择合适的超导磁铁; (b) 考察重离子辐照或离子注入是否可以获得用普通方法难以得到的钉扎中心; (c) 研究注入离子的合金或化学效应需要知道损伤情况。因此, 像半导体材料一样, 利用重离子辐照损伤来研究超导体损伤性质早已引起人们的重视和注意。

(1) 非过渡金属

在液氮温度 (4.2K) 下, 观察辐照对超导性质的影响, 发现远比冷加工的小^[3]。例如, 用 $10^{17} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 注入 Al 膜, T_C 从 1.20K 增至 1.21K。实验时 Ar^+ 离子射程大于 Al 膜厚度, 所以损伤是本征的。在 4K 下, 用 Cu^+ 均匀地注入 Sn, T_C 增加 0.1K, 且在 Cu 浓度为 50ppm 时 T_C 达到饱和。Pd 薄膜注入 Zn^+ 离子, 临界温度增加 0.1K。

(2) 过渡金属

室温下用中子辐照 Nb 可以改变超导行为。中子在 Nb 中产生的钉扎中心要比机械变形方法更为有效。用 10-40MeV N^+ 和 O^+ 离子, 剂量在 10^{12} 和 3×10^{15} 离子/ cm^2 下轰击 Nb 箔, 使临界电流有较大增加, H_{C2} 也略有

增加。如果用3.5MeV的Ni⁺离子在900°C下注入Nb箔， T_c 和 H_{c2} 均有较大增加。用透射电镜观察，发现空隙有规则地排列，并可能对 T_c 和 H_{c2} 起决定作用，因为空隙的超晶格排列与磁力线走向相吻合^[4]。这些结果表明重离子辐照可以很有效地产生钉扎中心规则排列。这是普通方法难以实现的。在上述测量中， T_c 受剂量影响不大，但对电流影响较大。在重离子高剂量注入下，由于核碰撞淀积的能量密度大， T_c 均有降低趋势，且依赖于轰击离子的质量、能量和剂量。其原因可能是所产生的缺陷，也可能是注入杂质的影响。

Linker和Meyer^[6]研究了Ne离子产生的损伤和损伤分布及其对V、Nb和Tb等薄膜材料 T_c 的影响。实验上，Ne离子的能量选择应能穿过薄膜层而停在衬底中。为了定量测得损伤分布和Ne⁺在不同薄膜材料中核碰撞损失的总能量，还应根据WSS理论^[6]计算 $(\frac{de}{d\rho})_n$ 和LSS理论计算电子阻止^[7]。图3给出了 T_c 相对减少 $\Delta T_c/T_c$ 随薄层中淀积能量密度的变

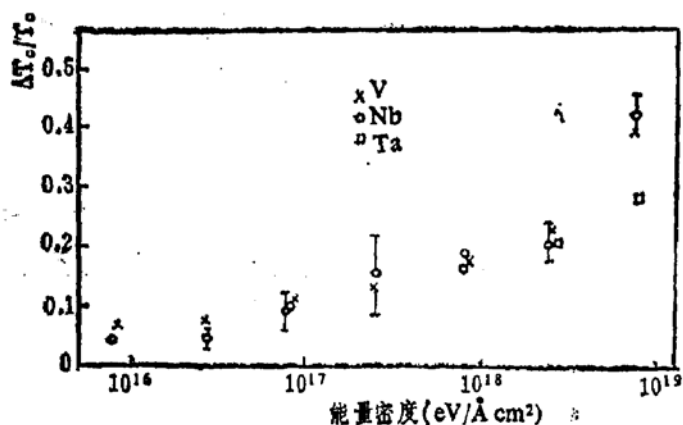


图3 超导临界温度的相对减少 $\Delta T_c/T_c$ 与核碰撞淀积能量密度的关系

化。当能量密度低于 10^{18} eV/Å cm²时，相对减少 $\Delta T_c/T_c$ 随能量密度的增加而略有增加，并对V、Nb和Ta具有相似特征，因为VB族的过渡金属元素具有相同的晶格结构（即bcc）和相似电子密度分布。这可能由于重离子辐照损伤减少费米能级处的态密

度，或者由于bcc结构的金属会发生辐照硬化，从而使声子频率增加。当能量密度高于 10^{18} eV/Å cm²时，此时每个原子所产生的位移约为50至100个，曲线的斜率有很大的变化，表明这时影响超导临界温度是另一种原因。由背散射分析得知薄层内出现多孔状，且有较大畸变。

(3) 过渡金属合金

对于NbZr和NbTi合金，机械变形或引入杂质构成第二相淀积都可以较大地改变超导性质，所得到的合金具有抗中子和轻粒子辐照的能力。例如，用C离子注入Mo膜，当C原子浓度达10%时，形成原子合金，可使其临界温度从 T_c 为1.2K增加到7K。如果这时用剂量为 5×10^{16} Ar⁺/cm²在室温下进行第二次轰击，临界温度从7K变成6.5K，这表明过渡金属合金在抗辐照方面是相当稳定的。

(4) 过渡金属层状化合物

Tsang及其合作者^[8]研究了室温下Ar离子轰击TaS₂和TaSe₂形成的结构无序，观察到 T_c 分别增加到4.2K和2.5K，辐照前两者均低于1.2K。而重离子辐照NbSe并不增加 T_c 。惰性重离子轰击过渡金属使 T_c 增加远比非过渡金属大，因为这些晶格中的原子连结主要是离子键或共价键， T_c 增强可能是由于辐照缺陷在室温下是稳定的。TaS₂和TaSe₂及NbSe态密度很高，并且在费米表面有极大值。而Ar⁺离子轰击TaS₂和TaSe₂使 T_c 增加，表明辐照损伤可能使态密度由尖锐异常变得平滑起来，因为态密度异常会使 T_c 下降，这种情况与采用相变急冷法在晶体中引入无序的效果相同。

四、注入离子对超导临界温度的影响

超导研究的主要目的在于寻找高 T_c 超导材料。长期的研究发现，某些材料结构上是不稳定的，超导性能较好。不稳定的化合物

或合金发生在组分接近相变的区域，或者是由急冷、蒸发和溅射等非平衡过程所产生的亚稳化合物中。最明显的例子是 Nb_3Ge 具有最高的 $T_C = 23K$ 。

离子注入可作为一种非平衡技术，因为它可进行超固溶度的混合，以生成亚稳合金。它还可补偿化学剂量的偏离及填充化合物子晶格中的空位。当然，离子注入的冶金性质是很复杂的，如辐照损伤，辐照增强扩散效应和淀积都可显著地改变冶金特性。而这些过程又必然影响着超导临界温度。

(1) 非过渡金属的磁性杂质

金属中顺磁杂质与正常和超导态的电子相互作用会改变电阻，致使 T_C 下降。Buckel和Heim^[3]在接近液氮温度下用离子注入法得到的合金可以防止注入离子的扩散与淀积，得到超固度的亚稳合金。图4给出了均匀掺杂Mn的超导薄膜Hg、Pb和Sn的 T_C 与Mn浓度的关系。在高于100ppm浓度时，曲线斜率近似是一常数，与理论结果相拟合。

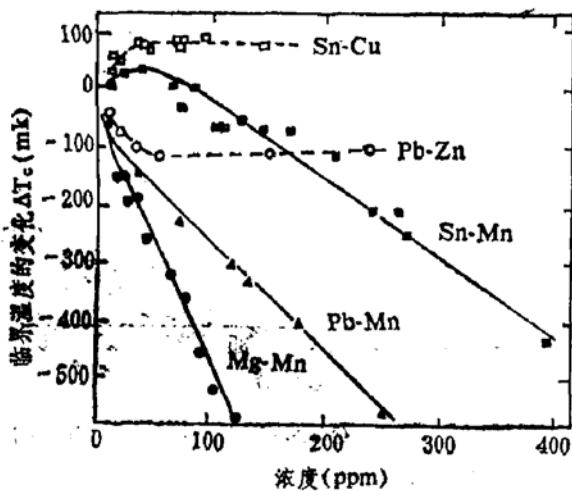


图4 超导薄膜Pb、Sn和Hg注入 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子后临界温度的变化

当浓度低于100ppm时， T_C 曲线的曲率各不相同，Mn—Sn系统是正的，Mn—Pb和Mn—Hg系统是负的。它们偏离线性的原因是由于晶格的缺陷造成的。将非磁性离子Cu和Zn注入Sn和Pb层，也具有类似的特征。

(2) 钯-贵金属-氢系统

在液氮温度下用氢或氘注入Pd制备Pd-

H或Pd-D超导体，前者最大 $T_C = 9K$ ，后者最大 $T_C = 11K$ ，且 $H/Pd = 1$ ，用其它办法是无法得到的。获得最大 T_C 值的最大原因之一是Pd自旋移动被减弱，在 $H/Pd \approx 0.7$ 时，系统则变为抗磁性的。Pd-贵金属系统，如Pd-Cu、Pd-Ag和Pd-Au合金本身的超导临界温度很低，只有10mK。如果注入氢， T_C 可获得很大提高^[9]。图5给出了 T_C -S合金所含贵金属浓度的关系。在Pd-Cu-H系统中可观察到最大临界温度 $T_C = 16.6K$ 。增加贵金属浓度，减少H含量可得到最佳 T_C 值。若再增加氢浓度，会看到回到正常态的不可逆过程。层状电阻下降，但超过1K就看不到超导。这是

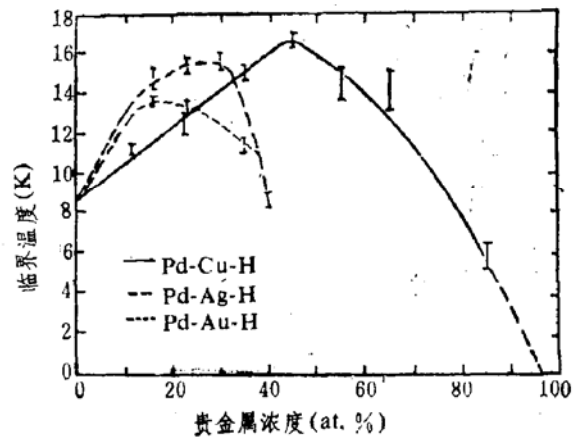


图5 H注入后最大 T_C 值与Pd(Cu、Ag、Au)H系统中贵金属浓度的关系

由于晶格从不稳定到具有低电阻率的非超导相的相变造成的。所以，这个系统超导态的先决条件是减少自旋波动。此外，这种相变特征表明，弱声子模式可能是产生高 T_C 值的原因。

然而，这类样品由于氢的定位差，超导体很难做，而且较高的临界温度只有在液氮温度下注入才能得到。为了越过比较严格的实验要求，我们采用100KeV的铜离子，剂量为 8×10^{18} 原子/cm²注入钯^[10]，然后在低温下电解，再将钯铜合金在液氮温度下注入氢，这样可得到结构为 $H/Pd_{55}Cu_{44}$ ≈ 0.7 的超导体，最高临界温度为17K。由于氢在这些样品中的浓度和分布对超导性能影响大，而且用不同的制备方法得到的样

品，氢特性也不同。为此，将注入样品在室温下电解，然后分别在温度为77K和加温到300K下，用 N^{15} 原子核共振反应法测量其氢的剖面^[11]，分别示于图6(b)和(c)中。图6(a)为接近表面的氢浓度。经过束流轰击后，减少了铜富集区域的氢浓度。图6(c)表明，在铜注入的富集区域中氢浓度有一明显的下沉，也可能在Cu-Pd和纯Pd的交界处氢略有堆积。看来在液氮温度下注入区域的氢是过剩的，但在室温下消耗了。注入铜所起的作用像一层薄膜，有利于电解过程中氢向样品内移动，而加温时氢从样品内放出。

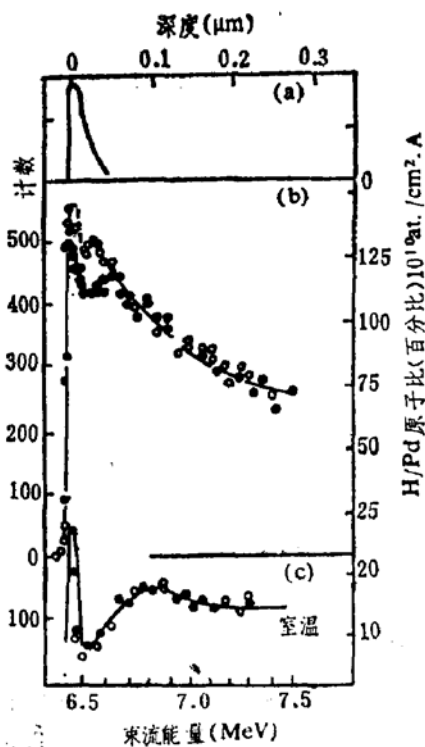


图6 室温下电解得到钯铜(注入)样品的氢剖析图。图(a)为表面氢浓度(计算值)，图(b)是在77K温度下测到的，(c)是加温之后测得的。圆圈和圆点分别表示束流能量增加与减少的测量

从实验的角度看，制备超导体PdCu(H)的铜离子注入方法比以前的方法^[9]优越。因为样品在液氮温度下稳定，而且样品中的氢分布和超导临界温度在77K和293K之间随退火而改变。与纯钯相比，注入区最初有过量的氢，经过液氮温度再回到室温，氢就变得亏损了。这个方法适于测量 T_c 时实地研究氢

的浓度。由于样品制备是在室温或冰温度下进行的，使得有可能对许多样品进行系统研究而不会遇到在液氮温度下注入氢所遇到的困难。

(3) 过渡金属系统

七十年代中期，人们对于室温下离子注入过渡金属系统，能使 T_c 增加的物理因素就比较重视。已知过渡金属合金的超导临界温度 T_c 同每个原子的电子数目的变化有关，即 T_c 依赖于e/a比率。 T_c 的最大值发生在e/a接近于4.8和6.8处。Miedema^[12]假定固溶体中的两金属对费米能量处的态密度独立地作贡献，预言 T_c 随浓度的变化 $\frac{dT_c}{dC}$ 与电子转移之间存在线性关系。

为了研究合金对过渡金属 T_c 的影响，在室温下进行各种离子注入，以便在Mo的表面区域引入浓度不同的各种合金层。这个方

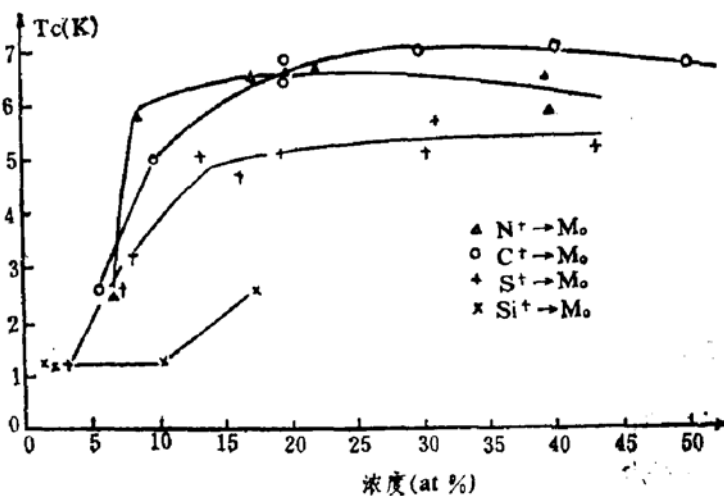


图7 经Si、S、C和N离子注入Mo层的 T_c 增加与杂质浓度的关系

法的优点是可以克服固溶度的限制。发现电荷转移在增强 T_c 中起着重要作用，而替代式合金的形成并不在 T_c 增强中起决定作用。图7给出了用非过渡金属C、N、S和Si等注入Mo层，使 T_c 增加与原子浓度的关系。开始上升很快，不久即趋于饱和。当剂量很高时， T_c 还略有下降。 $\frac{dT_c}{dC}$ 的斜率依赖于负电性的差 $\Delta\chi$ ^[13]。

若将Zr、N和S注入Re,可以看出,少量的Zr⁺注入Re,则T_C增大很大,但N和S注入Re, T_C则增加很少。证实了杂质散射模型,即认为电子为杂质散射使态密度平滑,导致费米能级附近态密度的增加,且e/a比率小于Re的杂质原子注入会使T_C增加较大。

五、结束语

研究离子注入超导体的目的是探讨辐射损伤对超导性质的影响,以便选择合适的超导磁铁和反应堆材料。中子辐照损伤可以用重离子轰击进行快速模拟。离子注入系统对超导临界温度也有较好的影响,因为离子注入是一个变化较多的非平衡技术,可以形成亚稳结构和超固溶度,并能严格控制组分和化学配比。

离子注入超导体的另一个很重要的目的是制备超导器件,例如,生产Josephson桥体,即两块高临界温度(T_C)的超导膜中间被1μm左右长的临界温度较低(T_C')的区域分开。当温度接近T_C'时,中间区域则使两边区域连结起来,通过一个超流,具有与磁场有关的振荡衍射图案。这种桥体的基本特点是使超导性质在空间变化上发生突变。而离子注入可以提供一个方法,在微观尺度上控制超导性质,并且在注入和未注入区域形成一个很陡的边界,从而避免了不需要的边界效应。可以预言,重离子注入在高T_C钇钡铜氧薄膜超导体的研究中将发挥重要作用。

参考文献

- [1] J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer, Phys. Rev. 108(1957)1175.
- [2] W.L.Mc Millan, Phys. Rev. 167(1968) 331.
- [3] W. Buckel, G. Heim, Application of Ion Beams to Metals (eds. S. T. Picraux et al.,) Plenum Press(1974).
- [4] H.C.Freyhart, A. Taylor, B.A. Loomis, Application of Ion Beams to Metals, (eds, S.T.Picraux, et al.,) Plenum Press N.Y. London, (1974).
- [5] G.Linker, O. Meyer, Proc. of the 4th International Conf. on Ion Implantation into Semiconductors and Other Materials, Osaka(1974), Japan.
- [6] K.B.Winterbon, P.Sigmund, J.B. Sanders, Mat.Fys. Medd. 37(1970) Nr.14.
- [7] J. Lindhard, M.Scharff, H. E. Schiott, Mat. Fys. Medd. 33(1963) Nr.14.
- [8] J.C.Tsang, M.W.Shafer and B.L.Crowder, Physical Review B11(1975)155.
- [9] B.Stritzker, Z. Physik 268(1974)261.
- [10] 王广厚 物理学报 33(1984)1434.
- [11] 王广厚 物理学报 33(1984)53.
- [12] A.R.Miedema, J.Phys. F. Metal Phys. 4(1974)120.
- [13] O.Meyer, New Uses of Ion Accelerators (ed. J.F.Ziegler, Plenum Press(1975) P323).