

Einfluß des Präparationsverfahrens auf das Restwiderstandsverhältnis kleiner Niobkugeln

K. Gärtner* und M. Westphal

Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Ruhr-Universität Bochum

Z. Naturforsch. **33a**, 1158–1160 (1978); eingegangen am 18. Juli 1978

The Influence of Preparation on the Residual Resistivity Ratio of Small Spherical Niobium Samples

A technique for preparing spherical niobium samples of high purity is described. The preparation of tunneling junctions starts from such spheres. The influence of temperature gradients during a heat treatment on the sample purity is discussed.

Einleitung

Seit Jahren sind die mikroskopischen Mechanismen, die in den Übergangsmetallen die supraleitenden Eigenschaften bestimmen, Gegenstand intensiver theoretischer [1–4] und experimenteller [5–21] Forschungsarbeiten. Besonderes Interesse gilt hierbei dem Element Niob, das mit der höchsten Sprungtemperatur unter den Elementen auch als Partner in den Legierungssystemen

[Nb₃Sn, Nb₃(Al, Ge)]

mit den höchsten Sprungtemperaturen (≈ 22 K) überhaupt auftritt.

Bei dem in einer früheren Arbeit [18] beschriebenen Präparationsverfahren stand die sichere Herstellung von Tunnelkontakte auf Massivmaterial im Vordergrund.

Ein später von Westphal [22] entwickeltes Verfahren zur kontaktlosen Messung des Restwiderstandsverhältnisses (RRR) an diesen Proben ermöglichte Aussagen über die Reinheit der untersuchten Tunnelkontakte.

In der jetzt vorliegenden Arbeit wird über ein Präparationsverfahren berichtet, das die Herstellung von Tunnelkontakte auf Massivmaterial mit hohem Restwiderstandsverhältnis (≈ 8500) ermöglicht. Über die Ergebnisse der tunnelspektroskopischen Untersuchungen und die Messungen der kritischen Magnetfelder wird an anderer Stelle berichtet.

* Flachglas AG, Gelsenkirchen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. K. Gärtner, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Ruhr-Universität Bochum, Postfach 2148, D-4630 Bochum-Querenburg.

Präparation und Ergebnisse

Als Ausgangsmaterial standen Drähte von MRC ($\varnothing \approx 1$ mm, MARZ grade, RRR ≈ 20) und Drahtstücke vom Institut für Werkstoffwissenschaften am MPI in Stuttgart ($\varnothing = 1,8$ mm, RRR $\approx 10\,000$) zur Verfügung. Das zum Ausgasen der Proben benutzte UHV-System bestand aus einer Vorpumpe D30A und einer Turbovac 450 (Leybold/Heraeus), an die ein T- und ein Doppelkreuzstück (NW 150 CF) angeflanscht sind. In dem T-Stück befindet sich ein Quadrupol-Massenspektrometer (Finnegan 400), mit dem die Entgasungsprozesse verfolgt werden konnten. Das Doppelkreuzstück ist mit Instrumentenflanschen und einem großen Schauglas abgeschlossen. Außerdem kann auf dem Doppelkreuzstück in unmittelbarer Nähe der Proben ein Titan-Verdampfer mit einem Saugvermögen von 1000 l/s betrieben werden. Das gesamte System ist druck- und temperaturgeregelt ausheizbar und erreicht einen Enddruck von 5×10^{-11} torr. Die Heizung der Proben kann mit einer Elektronenstrahlkanone erfolgen, wie in [18] beschrieben, oder widerstandsbeheizt durch direkten Stromdurchgang über wassergekühlte Zuführungen, deren Abstand variiert werden kann. Die Temperatur der Proben kann während des Ausgasens mit einem Infrarot-Strahlungspyrometer (Braun) überwacht und so eingestellt werden, daß der Betriebszustand des Systems wirklich ein Ausgasen der Proben garantiert. Nach Abschluß des Entgasungsprozesses wird der Draht durch- bzw. aufgeschmolzen, wobei an der Schmelzstelle glatte Kugeln entstehen, die zur weiteren Präparation von Tunnelkontakten gut geeignet sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tabelle 1.

| Ausgangsmaterial | Restwiderstandsverhältnis vor der UHV-Behandlung | Heizverfahren | Abstand der Elektroden | RRR der Niobkugeln |
|---|--|--------------------|------------------------|--------------------|
| Draht MRC MARZ grade $\varnothing 0,8 \text{ mm}$ | ≈ 20 | E-Kanone | — | 300 |
| Draht MPI $\varnothing 1,8 \text{ mm}$ | $\approx 10\,000$ | E-Kanone | — | 300 |
| Draht MRC $\varnothing 0,8 \text{ mm}$ | ≈ 20 | Widerstandsheizung | 2 cm | 1500 |
| Draht MRC $\varnothing 0,8 \text{ mm}$ | ≈ 20 | Widerstandsheizung | 6 cm | 3500 |
| Draht MPI $\varnothing 1,8 \text{ mm}$ | $\approx 10\,000$ | Widerstandsheizung | 2 cm | 800 |
| Draht MPI $\varnothing 1,8 \text{ mm}$ | $\approx 10\,000$ | Widerstandsheizung | 6 cm | 8500 |

Die angegebenen Werte sind charakteristische Mittelwerte, die an mehreren Proben ermittelt wurden. Die Präparationsdaten wie Ausgangsdauer und -temperatur, Druck beim Aufschmelzen etc. sind für alle Proben vergleichbar.

Diskussion

Die in der Tabelle zusammengestellten Werte zeigen, daß die durch Ausheizen im UHV erreichbaren Werte für das Restwiderstandsverhältnis der Niobkugeln, auf denen dann Tunnelkontakte präpariert werden können, vom Ausgangsmaterial und vom Präparationsverfahren abhängen. Hierbei erweist sich die Größe des Temperaturgradienten in Richtung der Drahtachse während des Ausgasens als entscheidender Parameter. Starke Temperaturgradienten entstehen beim Ausgasen eines Drahtendes durch Elektronenbeschuß und beim Widerstandsheizen bei geringem Abstand der Elektroden, während beim Ausgasen durch Widerstandsheizung bei ausreichendem Elektrodenabstand nur schwache Temperaturgradienten auftreten.

Die Konzentration der interstitiell gelösten Fremdatome Sauerstoff und Stickstoff wird bei starken Temperaturgradienten durch folgende Prozesse bestimmt:

- a) Lösung von Oberflächenverunreinigungen (Oxidschicht),
- b) Gasabsorption aus dem Restgas [25, 26],
- c) Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Diffusion [27],
- d) Entgasen durch Abdampfen von NbO und N₂ [24].

Die Beiträge kleiner Fremdatomkonzentrationen zum Restwiderstand betragen

$$\Delta Q_C = 4,3 \times 10^{-10} \frac{\Omega \text{ cm}}{\text{ppm}} \Delta c_C \quad \text{bei Kohlenstoff [23],}$$

$$\Delta Q_N = 5,2 \times 10^{-10} \frac{\Omega \text{ cm}}{\text{ppm}} \Delta c_N \quad \text{bei Stickstoff [23],}$$

$$\Delta Q_O = 4,5 \times 10^{-10} \frac{\Omega \text{ cm}}{\text{ppm}} \Delta c_O \quad \text{bei Sauerstoff [23].}$$

In Abb. 1 ist die Variation des Restwiderstandes von Niob-Drähten (MRC, MARZ grade, $\varnothing = 0,80 \text{ mm}$) entlang der Drahtachse dargestellt. Sie wurden im Hochvakuum an einem Ende ($x=0$) durch Elektronenbeschuß bis zur Schmelztempera-

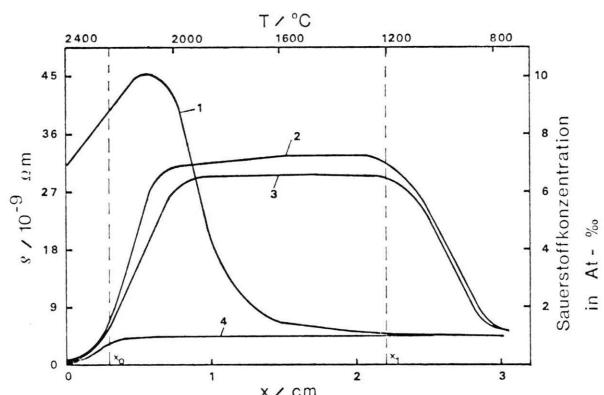


Abb. 1. Widerstands- und Sauerstoff-Konzentrationsprofile $\rho(x)$ und $c(x)$ an im HV wärmebehandelten Niobdrähten (MRC, MARZ grade, $\varnothing = 0,80 \text{ mm}$) entlang der Drahtachse. Parallel zur x -Achse ist die Temperatur während der Wärmebehandlung aufgetragen.

Profil 1: Dauer der Wärmebehandlung: 1 min.

Profil 2: Dauer der Wärmebehandlung: 10 min.

Profil 3: Dauer der Wärmebehandlung: 45 min.

Profil 4: die Wärmebehandlung ist nach dem chemischen Ablösen der Oxidschicht erfolgt. Dauer: 10 min.

tur geheizt. Reinigung der Drähte durch Ausgasen von Sauerstoff und Stickstoff ist nur in einem kleinen „heißen“ Bereich ($0 \leq x \leq 3$ mm) erkennbar. Nur hier ist die Temperatur der Proben so hoch, daß nennenswerte Ausgasungsgeschwindigkeiten für N₂ und NbO vorliegen. An den heißen Bereich schließt sich ein „Plateau“ (Profile 2, 3) an, das durch Lösung der dicken Oberflächen-Oxidschicht im Metall entsteht. Das „Plateau“ erstreckt sich bis zu einem Punkt x_1 , wo die Temperatur T_1 so niedrig ist, daß innerhalb der Versuchszeit kein Ausgleich von Unterschieden der Sauerstoffkonzentration in radialer Richtung durch Diffusion möglich ist. Aus den Daten für Diffusion von gelöstem Sauerstoff in Niob [27] läßt sich die Temperatur bei x_1 zu $T_1 = 1200$ °C berechnen.

Der „heiße“ Bereich ($0 \leq x \leq x_0$) wird nicht nur durch Gasabsorption aus dem Restgas, sondern auch durch Diffusion von Sauerstoff aus dem „Plateau“ in axialer Richtung belastet. Die Auswertung der $c(x) = \text{Profile}$ (Abb. 1) erlaubt eine Abschätzung der Stärke dieses Diffusionsstroms. Er entspricht einer Beladung der Proben mit Sauerstoff aus dem Restgas bei Drucken $p_{\text{O}_2} > 10^{-6}$ torr. Hieraus wird deutlich, daß eine Präparation im UHV nach diesem Verfahren keine Verbesserung des Restwiderstandsverhältnisses erwarten läßt.

Bei schwachen Temperaturgradienten, wie sie bei der Widerstandsheizung mit ausreichendem Abstand der Elektroden vorliegen, bestimmen folgende Prozesse die Stickstoff- und Sauerstoffkonzentration:

- a) Gasabsorption aus dem Restgas [25, 26],
- b) Entgasen von NbO und N₂ [24].

Auf diese Weise werden Fremdatomkonzentrationen von weniger als 5 ppm erreicht, und das Restwiderstandsverhältnis wird durch die nicht ausgasbaren Verunreinigungen des Ausgangsmaterials bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß zum Erreichen guter Restwiderstandswerte an aufgeschmolzenen Niob-Kugeln bei sorgfältig präpariertem Ausgangsmaterial ein Ausgasen im UHV so vorgenommen werden muß, daß im Bereich des aufschmelzenden Materials nur ein schwacher Temperaturgradient vorliegt.

Wir danken Herrn Dr. K. Schulze, Institut für Werkstoffe, MPI Stuttgart, für die zur Verfügung gestellten hochreinen Niobproben. — Herrn Prof. A. Hahn danken wir für wertvolle Hinweise bei der Diskussion der Ergebnisse. — Ferner danken wir Herrn B. Müller für die Hilfe bei der Präparation der Proben.

- [1] W. L. McMillan, Phys. Rev. **167**, 2, 331 (1968).
- [2] P. B. Allen and R. C. Dynes, Phys. Rev. B **12**, 3, 905 (1975).
- [3] W. H. Butler, J. J. Olson, J. S. Faulkner, and B. L. Gyorffy, Phys. Rev. B **14**, 9, 3823 (1976).
- [4] N. Schopohl and K. Scharnberg, Solid State Commun. **22**, 371 (1977).
- [5] W. DeSorbo, Phys. Rev. **132**, 1, 107 (1963).
- [6] G. W. Webb, Solid State Commun. **6**, 33 (1967).
- [7] G. W. Webb, Phys. Rev. **181**, 3, 1127 (1969).
- [8] L. Y. L. Shen, Phys. Rev. Lett. **24**, 1104 (1970).
- [9] J. Barthel, K.-H. Berthel, K. Fischer, R. Gebel, G. Güntzler, M. Jurisch, W. Neumann, J. Kunze, P. Müll, H. Oppermann, R. Petry, G. Sobe, G. Weise, and W. Wisner, Fiz. Metal. Metalloved. **35**, 921 (1973).
- [10] L. Leplae, F. Mancini, and H. Umezawa, Phys. Rev. B **6**, 4178 (1972).
- [11] C. C. Koch, J. O. Scarbrough, and D. M. Kroeger, Phys. Rev. B **9**, 888 (1973).
- [12] N. YE. Alekseyevsky, V. I. Nizhankovskiy, and K.-H. Berthel, Fiz. Metal. Metalloved. **37**, 63 (1974).
- [13] T. Mamyia, A. Oota, and Y. Masuda, Solid State Commun. **15**, 1689 (1974).
- [14] K. R. Milkove, J. Bostock, and M. L. A. MacVicar, Solid State Commun. **19**, 1095 (1976).
- [15] K. Gärtner and A. Hahn, Z. Naturforsch. **31a**, 861 (1976).
- [16] J. Geerk and K. Gärtner, Frühjahrstagung der DPG in Münster (1977).
- [17] A. Gladun, C. Gladun, M. Knorn, and H. Vinzelberg, J. Low Temp. Phys. **27**, 873 (1976).
- [18] K. Gärtner, Z. Naturforsch. **31a**, 858 (1976).
- [19] N. N. Sirota, E. A. Smol'yaninova, E. K. Stribuk, A. K. Fedotov, N. M. Shimanskaya, and B. P. Shmanskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **231**, 1116 (1976).
- [20] W. Schwarz and J. Halbritter, J. Appl. Phys. **48**, 4618 (1977).
- [21] H. A. Leupold, G. J. Iafrate, J. T. Breslin, D. Edmiston, and T. R. AuCoin, J. Low Temp. Phys. **28**, 241 (1977).
- [22] M. Westphal, wird in Rev. Sci. Instrum. veröffentlicht.
- [23] K. Schulze, H. Schultz, and S. Hofmann, Z. Metallkunde **67**, 737 (1976).
- [24] G. Hörz, Z. Metallkunde **60**, 115ff. und 121ff. (1969).
- [25] G. Hörz and E. Steinheil, Z. Metallkunde **62**, 849 (1971).
- [26] G. Hörz and K. Lindenmaier, Z. Metallkunde **64**, 348 (1973).
- [27] R. W. Powers and M. V. Doyle, J. Appl. Phys. **30**, 514 (1969).