

金属超晶格的实验研究

郑 国 光

(中国科学院物理研究所)

金属超晶格是近几年发展起来的一种人造多层材料,它具有一些新的独特的性质.金属超晶格还是研究各种理论模型的理想材料,并具有广阔的应用前景,正受到理论和实验物理学家的广泛注意.蔡建华、王迅等人曾对近期的理论研究作过评述^[1-3],本文将介绍有关实验工作.

一、样品制备

金属超晶格是由二种不同材料交替淀积在衬底上而形成的,衬底交替暴露在各别源束流内,束流源可采用热蒸发、电子束蒸发、磁控溅射、离子束溅射和分子束外延生长等.

杨海清等人最近描述了一个由计算机控制的四枪溅射系统^[4].该系统采用涡轮分子泵,抽速 400 l/s,通过 15 cm 直径的闸板阀与真空室连接.真空室内有液氮冷阱,真空室可被加热到 150°C,通常维持 3—5h,然后冷却 2h,如此烘烤后真空可达 1×10^{-6} Torr.若再用一个枪预溅射 Ti 20 min,则真空可达 2×10^{-7} Torr.三组压力控制器和针尖阀分别控制进入真空室的三种不同的气体(氩、氧和氮).氩是溅射工作气体,纯度 99.999%,溅射时气压控制在 5×10^{-3} Torr,此时气体杂质水平在 5×10^{-8} Torr 以下.氮和氧作为反应溅射时用,其分压在 10^{-3} Torr,99.9% 的浓度就足够了.转盘上装有五个衬底加热器,可使衬底加热到 1000°C.如果衬底不需高温,则可用不同的转盘.一次可做不同波长的样品 20 个,以保证不同波长的 20 个样品是在其它条件(如气压、温度、溅射电流、靶侵蚀状态、气体污染等)完全相同的条件下一次作成.靶和衬底间的距离可以在不打开真空室的情况下在外部加以调

节,其调节范围为 6—18 cm.二个石英晶体探测器可分别检测四个枪的溅射速率.计算机通过步进马达控制转盘的转动,通过另一步进马达控制旋转快门挡板的运动,这样就可在一次实验中作 20 个不同波长的样品.为了得到高质量的样品,应使系统漏气率与氩气流量之比越小越好,并要求溅射气压低而溅射速率高.

离子束溅射是最近在美国哈佛大学采用的一种技术^[5].系统内有二把离子枪,一把用于清洗衬底,一把轰击待溅射的靶.四块不同材料的正方形靶材被安放在正方形的柱体上,由计算机控制步进马达转动靶柱形体,使待溅射靶转向离子束源.由石英晶体探测器测量膜层厚度和溅射速率.当达到设定厚度时就转动靶柱形体换靶,转靶时间为 0.7s,也可按预设时间转靶,这对短波长很适用.这种方法可以使衬底处于较低气压处,约 10^{-3} Torr,不直接暴露在氩工作气氛中,减少污染,靶材更换也容易.以纯铜为例,离子枪 1500V 及 70mA 时,铜的溅射速率为 0.25nm/s.

电子束加热蒸发可以使环境气压进一步降低,沉积时的气压可达 1×10^{-8} Torr,采用分子束外延生长技术,生长时气压可进一步降到 3×10^{-11} Torr,目前质量最好的金属超晶格都是用分子束外延生长技术制备的.

二、结构研究

结构研究是金属超晶格研究的重要一环,金属超晶格的一些特殊性质都是与其结构有关的,结构研究对样品制备条件的改善和对物理特性的了解会有所帮助.结构研究最常用的方法是 X 射线衍射.进行 $\theta-2\theta$ X 射线扫描测量,可以获得垂直于膜面方向的结构信息,除了存

在反映晶面距的 Bragg 主峰外,组分的周期性调制还会在主峰旁边引起卫星峰,这类似于无线电波中由于调制而引起的旁带.超晶格的调制波长 $\lambda = d_1 + d_2$, 其中 d_1 和 d_2 分别是一个周期内二种材料的厚度,这可从相邻峰的位置按下式求得:

$$\lambda = \frac{\lambda_x}{2} \frac{1}{(\sin \theta_{j+1} - \sin \theta_j)},$$

式中 λ_x 是 X 射线的波长, θ 是衍射峰的角度, j 和 $j + 1$ 代表相邻的衍射峰.

超晶格的三个主要质量标准是: (a) 界面锐度; (b) 垂直于膜面方向的结构相干长度; (c) 横向晶化程度. 一般而言,界面锐度与 X 射线卫星峰数目有关,结构相干长度则与 X 射线峰宽有关,横向晶化程度可用 X 射线摇摆曲线确定.

还可以利用 Auger 电子谱 (AES)、离子散射谱 (SSI)、Rutherford 背散射 (RBS) 以及更直接的电子显微术来观察调制结构. 在 Auger 峰幅值随离子剥离时间的关系图上,可以看到组分随深度的周期振荡,在尽量减小离子剥离能量密度的情况下可以在 5—6 个调制周期范围内看到组分的周期振荡^[6].

在波长为 20nm 的三个周期厚的 Nb/Tm 多层膜中,用 RBS 测量可清楚地看到 Nb 峰和 Tm 峰分裂为三个峰^[7],在仪器的分辨率范围内 (1nm) 没有观察到内扩散.为使分辨率提高一倍, α 粒子入射需偏离法线方向 60° 角. Lepetre 等利用微解理透射电子显微术研究了多层样品的结构.他们先在样品衬底上划痕,然后沿着划痕解理衬底和样品,采集一些微碎片,其中总有一些是楔形,使膜面平行于入射电子束,这样就可以观察到直接的透射象,清楚地看到多层结构,并发现在磁控溅射制备的样品中调制波长随膜厚的增加而减小,这种信息是用其它方法所不能获得的.他们还在 W/C 多层样品中(当层厚小于 1nm 时)观察到岛状结构,此时个别膜已不再连续,但平均而言调制仍然存在.在 Ru/Ir 超晶格系统内,Ir 的结构可以是 fcc 或 hcp^[8],视 Ir 与 Ru 的相对厚度而定.当

Ir 比 Ru 厚时, Ir 生长成 fcc 结构;而 Ir 薄时,则生长成与 Ru 一样的 hcp 结构. fcc—hcp 结构变化发生在 Ir 的厚度小于 10 个原子层. Nb/Zr 超晶格中 Zr 也有一个结构的缓慢转变^[9]. 当 λ 远大于 5nm 时, Zr 主要是 hcp 结构;当 λ 远小于 5 nm 时,则是 bcc 结构,并与 Nb 的结构相干. Zr 从 hcp 转变为 bcc,超导转变温度 T_c 没有大的变化,表明二者的费米面态密度没有大的差别.更有意思的是,当 bcc 的 Cr 被夹在 fcc 的 Au 内时, Cr 就成了 fcc 的结构,而且是超导的,其 T_c 达 3K^[10].

Mo/Ni 超晶格在调制波长较大时, Mo 和 Ni 的生长方向分别是 [110] 和 [111], 其晶体结构则分别是 bcc 和 fcc. 在 $\lambda = 5$ nm 时, Mo 的生长方向改变,与 Ni 的生长方向一致,也在 [111] 方向^[6]. Nb/Ta 超晶格也可以按不同方向生长,这取决于所用的衬底^[11]: 在 [100] 解理 MgO 衬底上按 [110] 方向生长;在 [11 $\bar{2}$ 0] 宝石衬底上按 [110] 方向生长;在 [0001] 宝石衬底上生长成 [111] 方向;在 [10 $\bar{1}$ 0] 宝石衬底上则生长成 [211] 方向. 这些结果证明了密集面不是金属超晶格生长的必要条件,这里衬底的对称性起了重要作用.

这些研究启示我们,可以利用超晶格的形式来改变材料的原有结构从而使其物理性能有所改变,以满足我们的要求,为材料研究开创了一条新路.

三、磁性研究

早期用铁磁共振 (FMR) 研究 Cu/Ni 超晶格的磁性时,发现其饱和磁化强度比纯 Ni 还要高,曾引起许多科学家的注意. 郑家祺等人^[12]用超导量子干涉磁强计测量了 Cu/Ni 系统不同调制幅值下饱和磁矩与温度的关系,发现饱和磁矩与调制幅值 A 成线性关系,其中 A 是样品组分调制程度的度量. 与 FMR 的结果不同,调制膜中每个 Ni 原子的磁矩比纯 Ni 要小. 用 Arrott 图可以准确地定出居里温度,即对不同温度下的 $\langle M \rangle^2$ 和 $H/\langle M \rangle$ 作图,取通过零点处的温度为居里温度. 发现了居里温度和饱和磁

矩一样都与调制振幅 A 成线性关系。在 Mo/Ni 系统中用 Arrott 图同样发现居里温度与饱和磁矩有关, 与 Cu/Ni 的结果一致。当固定 Ni 层厚度为 5 nm 时, Mo 层薄者有较高的居里温度和饱和磁化强度, 表明 Ni 层通过正常金属层有磁耦合。在 V/Fe 系统中也发现了类似现象, 当隔离层 V 的厚度从 18 层减到九层时, 其饱和磁化强度就明显地提高; 当 V 层厚度在 18 层以上时, V 层厚度的变化对饱和磁化强度没有影响。当把超晶格中磁性层减薄后, 就发现其饱和磁矩与温度成线性关系, 这是二维磁性行为的特征, 如 V₉/Fe₃ 和 Cu₆/Ni₃ 中的三层 Fe 和三层 Ni 均表现出二维的磁性行为。增加磁性材料的厚度, 则饱和磁矩随温度的变化关系由线性变为 $T^{3/2}$, 这是典型的大块铁磁材料的特性, 这些都符合根据自旋波理论所推导出的饱和磁化强度与温度的关系。图 1 表示 V/Fe 超晶格二维与三维时不同的 $M(T)$ 关系。

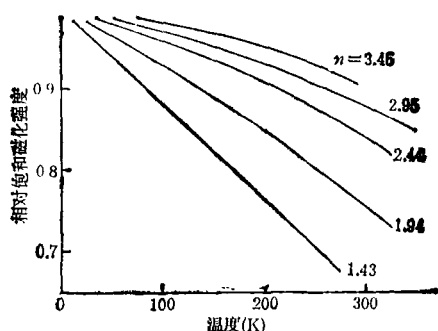


图 1 $V_{n,s}/Fe_n$ 超晶格相对饱和磁化强度 $M_s/M_s(0)$ 的温度关系 (n 表示 Fe 的层数)

Uher 等人^[13]发现 Mo/Ni 超晶格在波长为 1.66 nm 时, 材料是超导的, $T_c = 2K$ 。但是, 当略增加其波长后, 如 Mo/Ni 为 1.1nm/1.1nm 直到 50 mK 仍不超导(见图 2)。若增加 Mo 层厚度而减小 Ni 层厚度, 如 Mo/Ni 为 1.5 nm/0.5 nm, 则其 T_c 可达 2.5K。由此可见, 当 Ni 层厚度大于四个原子层时, 其磁性对超导有强烈的抑制作用, 样品不呈现超导电性; 但当 Ni 层厚度小于四个原子层时, 由于 Ni 层内磁性的消失, 超导性就显现出来了。由居里温度与调制波长的关系, 也可看到, 在 Mo/Ni 系统中当

物理

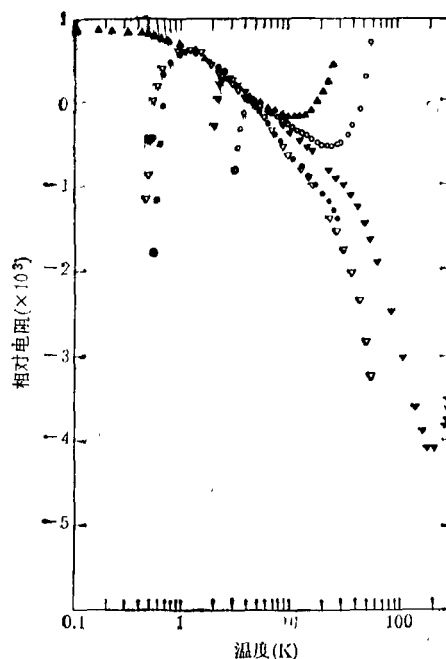


图 2 Mo/Ni 超晶格低温下相对电阻 $\frac{R(T) - R(4.2)}{R(4.2)}$ 与温度的关系

● 为 0.69 nm/0.69 nm; ▽ 为 0.76 nm/0.76 nm; ▼ 为 0.83 nm/0.83 nm; ▲ 为 1.17 nm/1.17 nm; ○ 为 1.5 nm/0.5 nm

Ni 层厚度在 1nm 附近居里温度降为零, 表明磁性消失。然而, 在 Cu/Ni 系统中, 只有当 Ni 层厚度趋于零时, 居里温度才趋于零 (见图 3)。铁磁材料在极薄的情况下是否存在磁死层, 是一个相当有趣的现象。理论计算表明极薄铁磁

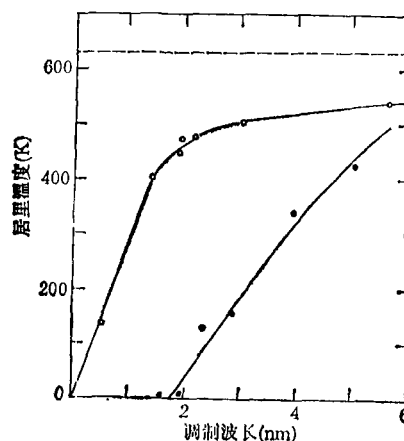


图 3 Cu/Ni 和 Mo/Ni 超晶格中居里温度与调制波长的关系

○ Cu/Ni; ● Mo/Ni; ----- 大块 Ni 的值

材料的磁性将与衬底材料有关。利用超晶格来研究磁死层的问题将是一种较好的方法。

Carcia 等人^[14]在 Pd/Co 多层结构中发现, 当 Co 层厚度小于 0.8 nm 时, 垂直膜面方向成为易磁化方向。这可作为垂直磁记录材料, 从而使磁记录密度大大提高。其饱和磁矩为

$$M_s = 500 \text{ emu/cm}^3,$$

矫顽力为 550 Oe。这垂直的磁各向异性是来自 Co 界面处表面各向异性和 Co 层内的应变, 而不是来自结晶学的各向异性。在 400°C 退火二小时后, 表征垂直方向易磁化的顽磁比 $M_r(\perp)/M_r(\parallel)$ 从 4 降到 0.2, 垂直方向易磁化现象消失。

四、超导性质

在金属超晶格发展的初期, 人们很希望利用这一新的手段来研制高临界参数的超导体。应用金属超晶格技术有可能制备出符合 Bardeen 等人提出的激子理论要求的金属和半导体的界面, 从而获得高临界温度的超导体, 这一诱人的前景仍然吸引着许多人为之奋斗。

Nb 是元素中最高临界温度的超导体, 许多金属超晶格都是以 Nb 为基的。已经与 Nb 制成超晶格的元素有 Al, Cu, Ge, Ta, Ti, Zr 以及稀土元素 Er, Tm 和 Lu 等。从结晶学上看, Nb/Ta 是最成功的超晶格系统, 它们都是 bcc 结构, 晶格常数的差别也极小(小于千分之一)。在美国, Bell 实验室和 Illinois 大学用分子束外延生长 Nb/Ta 超晶格, 其摇摆曲线峰宽均小于 1°。在不同衬底上, 生长方向不同, 在四个不同方向生长的 Nb/Ta 超晶格的超导转变温度 T_c 仅差 0.2K, 在 7.26K 左右, 证明了超导性质与生长方向无关。但是, 结构相干长度在密集面 (110) 生长方向时较长, 约为其它方向的 3—4 倍。 T_c 与调制波长的变化, 对 Nb/Al, Nb/Cu, Nb/Ge 和 Nb/Lu 而言是类似的。在 λ 大时, T_c 值趋于大块 Nb 的值, T_c 随 λ 的减小而下降; 在波长小于 10 nm 时, T_c 达到饱和值约为 2.5K。这符合按邻近效应计算所得的结果, 当然还需考虑 Nb 层厚度减小后 T_c 的降低。对

Nb/Ti 和 Nb/Zr, 在波长进一步减小后 T_c 会上升, 这反映了在界面处分别形成了 NbTi 和 NbZr 合金, 其 T_c 值趋于其合金的 T_c 值。此时, X 射线衍射谱中的卫星峰也消失, 表明系统已合金化了。图 4 表示了几个 Nb 基超晶格的 T_c 与调制波长之间的关系。

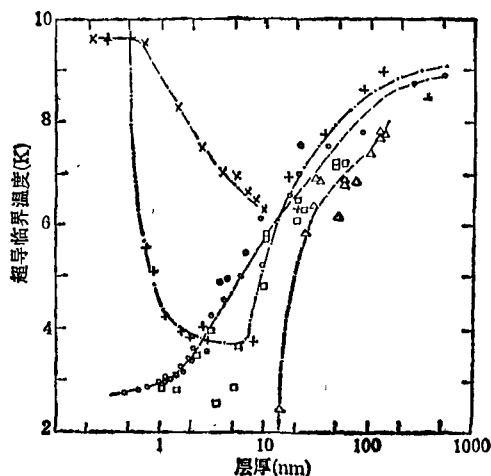


图 4 Nb 基超晶格 T_c 与调制波长 λ 的关系

---·---·为 Nb/Cu; ○为 Nb/Ge; □为 Nb/Lu;
-·-·-·-·为 Nb/Ti; ×为 Nb/Zr; △为
Nb/Er ↓为 $T_c < 1.18\text{K}$

与 Mo 制成的多层系统已有多种, 如 Al, Ni, Ta, V 和 Zr 等。作过超导研究的还有 V/Fe, V/Ni 和 NbTi/Ge 等系统。

根据 G-L 方程推导出各向异性三维超导体的垂直和平行上限临界磁场与温度的关系都是线性的。但是, 当超导层的厚度小于超导垂直相干长度时, 对于二维超导体, 可推导出其平行临界场 $H_{c\parallel}(T)$ 正比于 $(1 - T/T_c)^{1/2}$ 。由此可见, 对三维和二维超导体, 其平行临界场与温度的关系有着明显的差别。对三维超导体, $H_{c\parallel}(T)$ 是温度的线性关系, 而对二维超导体, $H_{c\parallel}(T)$ 则与温度成平方根关系。垂直临界场对二者一样, 都是线性关系。在 Nb/Cu, Nb/Ge 和 V/Fe 系统中均已观察到对应的二维和三维行为。并且观察到, 当温度改变时, 其平行临界场行为从三维向二维的转变; 当温度接近 T_c 时 $H_{c\parallel}$ 与 T 成线性关系。随着温度的降低, 垂直相干长度减小, 当低于某一温度它小于隔离

层厚度时, 临界场呈现出二维行为 (如图 5 所示)。从临界场随角度的关系中推导, 对三维系

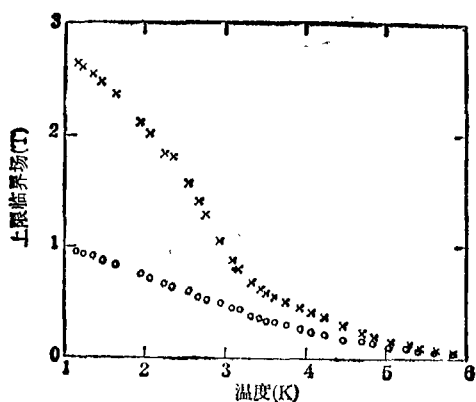


图 5 Nb/Cu(17.2nm/33.3nm)超晶格临界
磁场与温度的关系
×为 $H_{c2||}$; ○为 $H_{c2\perp}$

统, 其斜率 $dH_{c2}/d\theta|_{\theta=0} = 0$, 其中 θ 是外加磁场与膜面的夹角。对二维系统, 其斜率是一有限值, $dH_{c2}/d\theta|_{\theta=0} = -\frac{H_{c2||}}{H_{c2\perp}} H_{c2}$ 。在 Nb/Cu 系统中确实观察到对三维和二维系统不同的角度分布^[19]。当隔离层采用铁磁材料时, 情况就复杂了。例如, 在 V/Ni(30.6nm/0.8nm) 超晶格中, 由于 Ni 中磁性的影响, 在接近 T_c 时,

$$H_{c2||} < H_{c2\perp},$$

这是反常的临界场各向异性^[16]。当温度降低时, Ni 中磁性增强, 足以隔离超导层间的耦合, 临界场又呈现出二维行为。

在金属超晶格电子隧道的研究中发现^[17], 隧道结的行为是由膜的最后一层所主宰的。在 Nb/Cu 系统中, 其超导耦合强度 $2\Delta/kT_c$ 连续地从厚层厚的强耦合值 3.8 降到薄层厚时的弱耦合值 3.5, Δ 是超导能隙值。Nb 的纵和横声子峰的位置与大块时一样, 没有改变。

二维超晶格超导体由于上限临界磁场很高可以用作强超导磁体的理想材料, 例如, NbTi/Ge(14.4 nm/3.2 nm) 超晶格的 dH_{c2}/dT 很高, 零温 H_{c2} 值预计可高达 40T^[18]。

金属超晶格的研究在短短几年内发展很快, 制备样品已开始采用分子束外延技术, 结构分析手段也从 X 射线扩展到电子和中子衍射技

术。研究领域和手段也有了很大的扩充, 包括了表面、光学、核科学等方面。金属超晶格中有许多物理问题, 它是新的亚稳材料, 是自然界在人类的帮助下才产生的, 从而使材料科学进入了一个新纪元。

参 考 文 献

- [1] 蔡建华, 物理, 14(1985), 519; 王迅, 物理, 16-10(1987).
- [2] S. T. Ruggiero, *Superlattices and Microstructures*, 1(1985), 441; S. T. Ruggiero, M. R. Beasley, *Synthetic Modulated Structures*, Ed. by L. L. Chang, B. C. Giessen, Academic Press, (1985), 365.
- [3] C. M. Falco, I. K. Schuller, *Synthetic Modulated Structures*, Ed. by L. L. Chang, B. C. Giessen, Academic Press, (1985), 339.
- [4] H. Q. Yang, B. Y. Jin, Y. H. Shen, H. K. Wong, J. E. Hilliard and J. B. Ketterson, *Rev. Sci. Instr.*, 56(1985), 607.
- [5] F. Spaepen, A. L. Greer, K. F. Kelton and J. L. Bell, *Rev. Sci. Instr.*, 56(1985), 1340.
- [6] G. G. Zheng, H. Xia, Y. Z. Wei and J. Q. Zheng, *Superlattices and Microstructures*, 2(1986), 483.
- [7] L. H. Greene, W. L. Feldmann, J. M. Rowell, B. Batlogg, E. M. Gyorgy, W. P. Lowe and D. B. McWhan, *Superlattices and Microstructures*, 1(1985), 407.
- [8] J. E. Cunningham and C. P. Flynn, *J. F. Phys.*, 15(1985), L221; R. Clarke, F. Lamelas, C. Uher, C. P. Flynn and J. E. Cunningham, *Phys. Rev. B.*, 34(1986), 2022.
- [9] W. P. Lowe, T. H. Geballe, *Phys. Rev. B.*, 29(1984), 4961; T. Claeson, J. B. Boyce, W. P. Lowe and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B.*, 29(1984), 4969.
- [10] M. B. Brodsky, P. Marikar, R. J. Friddle, L. Singer and C. H. Sowers, *Solid State Comm.*, 42(1982), 675.
- [11] S. M. Durbin, J. E. Cunningham and C. P. Flynn, *J. Phys. F.*, 12(1982), L75.
- [12] J. Q. Zheng, C. M. Falco, J. B. Ketterson and I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981), 424.
- [13] C. Uher, R. Clarke, G. G. Zheng and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B.*, 30(1984), 453.
- [14] P. F. Carcia, A. D. Meinhardt and A. Suna, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 178.
- [15] C. S. L. Chun, G. G. Zheng, J. L. Vincent and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B.*, 29(1983), 4915.
- [16] H. Homma, C. S. L. Chun, G. G. Zheng, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B.*, 33(1986), 3562.
- [17] J. Geerk, M. Guritch, D. B. McWhan and J. M. Rowell, *Physica B & C*, 109 & 110(1982), 1775; Q. S. Yang, C. M. Falco and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B.*, 27(1983), 3867.
- [18] B. Y. Jin, Y. H. Shen, H. Q. Yang, H. K. Wong, J. E. Hilliard, J. B. Ketterson, I. K. Schuller, *J. Appl. Phys.*, 57(1985), 2543.