

文章编号: 1007-4627(2015)S1-0059-05

磁控溅射多层沉积 Nb_3Sn 超导薄膜

李金海¹, A. A. Rossi², V. Palmieri²

(1. 中国原子能科学研究院, 北京 102413;

2. INFN, Laboratori Nazionali di Legnaro, Legnaro (Padova), 2-35020 Italy)

摘要: Nb_3Sn 金属合金是一种性能优良的超导材料。磁控溅射多层沉积是用两个溅射源分层沉积铌和锡, 再经过高温退火后获得超导薄膜的方法。用这种方法所获得的超导薄膜的原子组分的调整比较方便, 对于 Nb_3Sn 的研究较为有利。实验测量了样品的超导参数和晶格参数, 其超导临界温度 (T_c) 可达 17 K, 剩余电阻率 (RRR) 为 5 左右。需要进一步研究相关工艺, 以便提高 RRR, 从而使这种方法在超导加速腔的制造中得到应用。

关键词: 磁控溅射; 超导薄膜; Nb_3Sn ; 多层沉积

中图分类号: O46 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.S1.59

1 引言

超导加速腔是未来先进加速器最为重要和最具前景的技术之一。如果加速器运行在连续波 (CW) 模式, 必须采用超导技术, 而不是常温的加速结构技术。目前国内正在研制的这种高能高功率 CW 加速器可用于“加速器驱动次临界反应堆系统” (ADS)、“加速器驱动核废料嬗变” (ATW)、“加速器产气” (APT) 等等。

为满足上述的各种应用需求, 科学界正在集中精力研究新型谐振加速腔的制造技术, 来减少建造和运行经费, 提高加速腔的性能。为实现该目标, 除了研究新的加速结构外, 另一个最重要的途径是研究开发新型超导材料。新型超导材料研究的目的是使超导腔工作在高于 4.2 K 的超导工作温度, 并获得超导性能好于纯铌的加速腔。例如更好的临界温度 (T_c)、表面电阻、临界磁场 (H_c) 和 Q 值等。高的临界温度、 Q 值和低的表面电阻可以大幅减小低温功耗, 从而减小运行经费。高的临界磁场可以提高加速梯度, 从而减小建造经费。

铌是单质金属中超导性能最好的材料。除了单质金属, 还有金属合金、有机化合物、大分子材料和金属氧化物高温超导材料等。其中最有可能取代纯铌的超导材料之一是 Nb_3Sn 金属合金, 它不仅具有更好的超导参数, 而且化学性能稳定, 容易制造。目前有两种方法来制造 Nb_3Sn 超导腔: 热扩散方法和多层沉积方法。本工作主要集中在多层沉积方法。

目前, 国际上只有意大利的莱格纳诺国家实验室 (LNL) 对薄膜样品和 6 GHz 超导腔的 Nb_3Sn 超导薄膜多层沉积进行了实验研究^[1]。 Nb_3Sn 超导薄膜样品的实验研究是在 Al_2O_3 (Sapphire) 上进行的, 采用铌溅射源和锡溅射源交替对样品进行溅射沉积。退火采用电炉丝, 加热到 930 °C 的效果最好, 采用四触点电阻方法(简称电阻方法)^[2]测量的超导临界温度为 17.7 K 左右。6 GHz 超导腔为纯铌材料, 采用一个铌和锡的复合靶插入到超导腔内对其内表面进行溅射沉积, 并对其 Q 值进行了测量, 其结果低于纯铌超导腔的 Q 值。

2 多层沉积方法

为了提高在退火过程中原子的扩散效率, 更容易形成 A15 晶体的 Nb_3Sn 超导薄膜, 我们采用多层沉积的方法。这种方法采用两个磁控溅射源^[1], 溅射装置由实验室自制, 如图 1 所示, 其中铌溅射源在上部, 锡溅射源在下部, 因为锡的熔点低。溅射沉积的过程是, 首先在基片上溅射沉积一层铌附着膜, 然后以固定速度旋转样品固定板, 使得样品交替面对铌溅射源和锡溅射源, 形成图 2 所示多层膜结构, 最后再溅射沉积一层铌覆盖膜。实验通过改变铌的溅射电流来改变薄膜的原子组分。

薄膜的沉积基片采用 1 cm×1 cm 的 Al_2O_3 和纯铌, 采用 Al_2O_3 的原因是其熔点高, 晶格参数与 Nb_3Sn 相

收稿日期: 2015-03-02; 修改日期: 2015-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91126003); 国家科技支撑计划资助项目(2014BAA03B01)

作者简介: 李金海(1974-), 男, 山东潍坊人, 研究员, 博士, 从事核技术及应用研究; E-mail: lijinhai@ciae.ac.cn。

近, 薄膜附着性能好^[3]。每次实验沉积 4 个样品, 其中一个用于测量膜厚。实验前, 先通过烘烤获得超高真空本底, 达到 10^{-6} Pa 的量级。溅射工作气体为氩气, 工作气压为 10^{-1} Pa 量级。

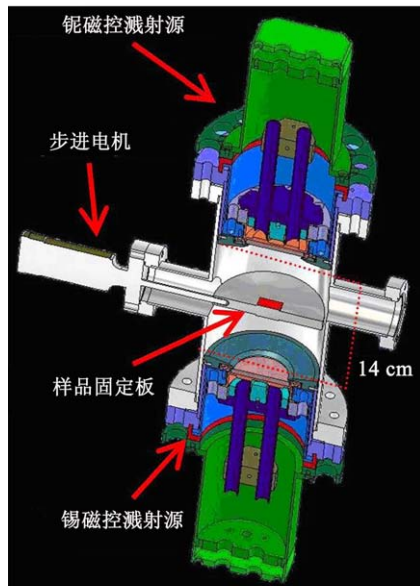


图 1 (在线彩图) 多层沉积装置

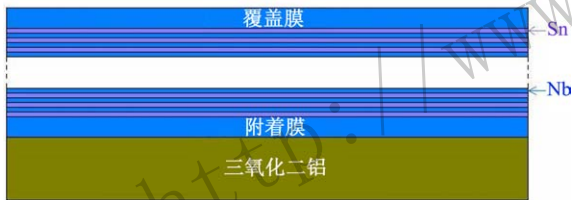


图 2 (在线彩图) 多层沉积薄膜结构

溅射沉积完成后, 再通过高温加热退火, 获得 Nb_3Sn 的 A15 晶体结构。退火方法有两种: 电炉丝加热和电磁感应加热。电炉丝加热方法是将封入玻璃管的钨丝置于不锈钢包壳内, 将加热样品置于不锈钢包壳上, 在真空环境下通入电流加热。电炉丝加热退火需要将样品置于 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的超高真空环境 3 h, 铌和锡原子

进行相互的热扩散, 然后再快速冷却, 从而获得 Nb_3Sn 超导薄膜。电磁感应加热是本工作所采用的一种新的方法, 它给一个螺旋线圈通一很大的高频电流, 线圈内部产生的涡旋电场将其内的金属加热到高温。电磁感应加热的时间采用较短的时间, 因为其升温很快, 此外受实验条件的限制, 冷却能力不够而不能长时间加热。

3 实验结果及分析

薄膜沉积实验的样品包括 Al_2O_3 和纯铌, 其所采用的参数是相同的, 溅射的详细参数如表 1 所列。溅射电源采用恒流源, 其中锡靶的沉积电流恒定为 0.15 A, 但电压有较大变化, 原因是每次沉积的真空度不完全一致, 等离子体密度就会稍有不同, 铌靶的溅射电压问题与是这这样的原因。沉积完成后, 测量了薄膜样品的超导临界温度 (T_c)、剩余电阻比率 (RRR)、X 射线衍射 (XRD)、薄膜厚度和薄膜沉积速率。

将两个 Al_2O_3 基片错开叠放成台阶状, 经过薄膜沉积后, 会在下面的基片上形成一个薄膜的台阶, 就可以利用轮廓仪对薄膜厚度进行测量。由于纯铌基片的表面和边缘平整度很差, 不能在基片表面形成清晰的薄膜台阶, 因此薄膜厚度的测量只能在 Al_2O_3 样品上进行。表 2 中给出了 5 次实验的测量结果。 Al_2O_3 样品上的薄膜只能通过电炉丝加热退火的方法, 因为薄膜很薄, 电阻很大, 电磁感应的涡流产生的热量很小, 不能快速加热到高温。

样品的超导临界温度和剩余电阻比率的测量在液氮杜瓦罐内进行, 测量采用四触点电阻测量方法。首先测量常温时样品的局域电阻, 然后将被测样品缓慢插入杜瓦罐, 记录各温度点的电阻值。共测量了 5 个样品, 其测量结果如图 3 所示, 图中的横坐标为铌溅射源的溅射电流和锡的比值。样品在超导临界时, 其电阻值虽然随温度的降低迅速降为零, 但还是有一个下降过程, 可以将这个下降区域称之为超导临界温度转变宽度 (dT_c), 图中用超导温度误差的方法表示。当铌靶和锡靶的溅射

表 1 薄膜溅射沉积参数

样品	总沉积时间 /min	铌附着膜			多层膜					铌覆盖膜			本底真空/Pa
		电压 /V	电流 /A	沉积时间 /min	铌		锡			电压 /V	电流 /A	沉积时间 /min	
					电压 /V	电流 /A	电压 /V	电流 /A	沉积时间 /min				
1	12	374	0.8	1	376	1.0	520	0.15	10	367	0.8	1	1.2×10^{-6}
2	12	435	0.8	1	436	1.2	400	0.15	10	400	0.8	1	1.5×10^{-6}
3	12	408	0.8	1	416	1.4	480	0.15	10	380	0.8	1	4.7×10^{-6}
4	12	384	0.8	1	400	1.6	540	0.15	10	369	0.8	1	2.3×10^{-6}
5	12	365	0.8	1	404	1.8	512	0.15	10	355	0.8	1	4.9×10^{-6}

表 2 薄膜沉积在 Al₂O₃ 上的厚度

测量次数	样品1 /nm	样品2 /nm	样品3 /nm	样品4 /nm	样品5 /nm
1	960	990	1050	1050	1140
2	940	970	1030	1040	1140
3	930	960	1030	1080	1180
4	910	930	1030	1110	1180
5	910	920	1040	1180	1240
平均值	936	954	1038	1072	1176

电流比值过高或过低时, 临界温度和剩余电阻比值都会降低, 其原因是铌和锡的原子组分过多地偏离了 Nb₃Sn 晶体的理想值, 这相当于 Nb₃Sn 薄膜晶体中铌或锡作为杂质的含量增高了。

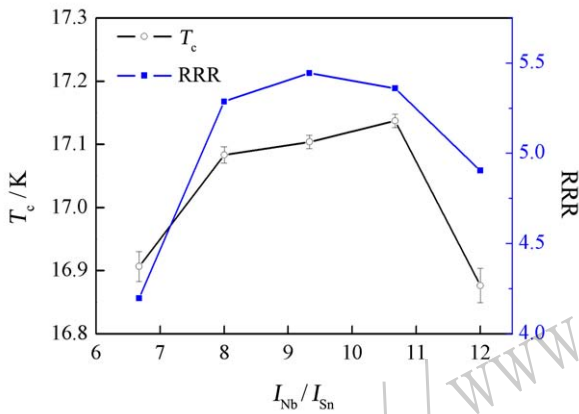


图 3 (在线彩图) 沉积在 Al₂O₃ 上的薄膜超导参数

我们还采用电磁感应^[4]的方法(简称电感方法)对超导临界温度进行了测量。该方法的测量程序同四触点电阻测量方法相同, 所不同的是测量探头。该探头在样品的两侧放置初级和次级线圈各一个, 测量次级接收信号与初级发射信号之间的相位差, 在样品部分区域发生超导相变时, 这个相位差会发生改变。因此这个方法可以测量出样品局部区域的超导相变前后产生的变化, 即该方法可以对样品整体的超导性能进行一定程度的测量, 但是它无法给出剩余电阻比值, 因为它不能直接测量导体电阻。

图 4 中给出了两种方法测量的临界温度值, 其中电感方法的测量结果高于电阻方法, 而且 dT_c 也高于电阻测量的结果, 这可能就反映了样品出现了局域的超导相变, 因为由于薄膜上的温度分布不可能绝对均匀, 以及薄膜晶体也可能存在不均匀性, 导致温度探头测量的某个温度点上存在超导相变和未超导相变共存的情况, 并且这两种状态的面积比率会随较大范围的温度变化而变化。当电流比值过高或过低时, 电阻和电感两种方法测量的临界温度降低趋势是相同的。

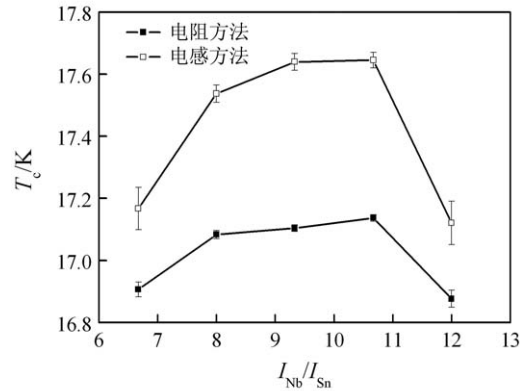


图 4 电感和电阻方法测量超导温度的比较

图 5 是表 1 中实验样品 1 的 X 射线衍射结果。其中 1 ~ 17 标号的峰值都是 Nb₃Sn 晶体的, 1' 和 2' 标号的峰值未确定, 3' 是 Sn 的, 说明 Sn 过剩, 样品薄膜 Nb₃Sn 晶体内含有较多杂质, 与图 3 的结论是一致的。实验样品 5 的 3' 峰值不存在了, 但还有 1' 和 2' 标号的峰值, 说明晶体中存在杂质, 但没有 Sn 过剩的问题。实验样品 2, 3, 4 则没有上述的峰值, 说明样品的晶体纯度是比较高的。由于实验所采用的 Al₂O₃ 为非晶体, 因此 XRD 没有基体的衍射峰。

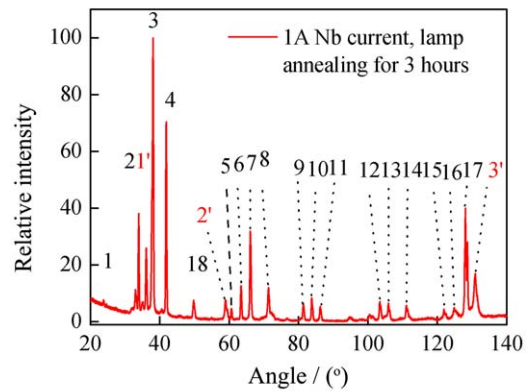


图 5 (在线彩图) Al₂O₃ 上薄膜的 X 射线衍射结果

在纯铌样品上沉积多层膜的实验条件与 Al₂O₃ 上的相同, 因此其薄膜厚度是相同的。纯铌样品薄膜的退火是用电磁感应加热的方法。纯铌样品薄膜的超导临界温度不能采用电阻方法, 因为纯铌是导电的, 会影响到对 Nb₃Sn 薄膜的测量。采用电感方法测量不同实验条件样品的临界温度曲线如图 6 所示, 实验条件的不同主要是铌的溅射电流不同, 如表 1 所示。其中有 3 个临界温度点, 一个是纯铌样品本身的, 一个是 Nb₃Sn 的, 还有一个是 NbO_x 的^[5]。这 3 个超导临界温度的存在是必然的, 首先样品基片是纯铌的。我们虽然对基片进行了化学表面刨光, 但其表面的 NbO 成分很难彻底清除干

净。能够测量这 3 个超导临界温度是前述的电感方法的特点，这是电阻方法不能做到的。

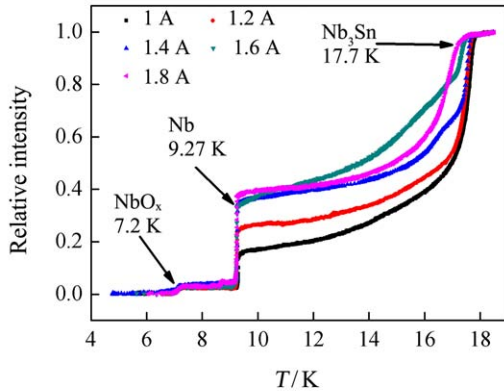


图 6 (在线彩图) 纯铌样品的临界温度曲线

图 7 给出了 5 次实验的超导临界温度测量结果，横坐标是铌溅射源的溅射电流。其中 1.0 A 的 Nb₃Sn 超导温度有偏高的异常。可能的原因是由于缺少覆盖膜。在 1.0 A 的溅射实验过程中，在进行纯铌覆盖膜的溅射沉积时，因实验设备故障而未能进行。对于这个临界温度偏高的现象，需要再做进一步的研究。

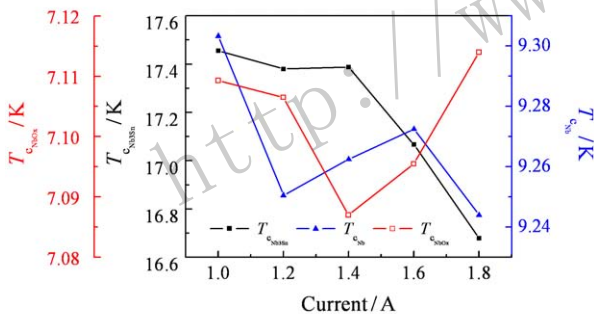


图 7 (在线彩图) 纯铌样品上超导薄膜临界温度测量

图 8 给出了铌靶溅射电流为 1.4 A 的样品薄膜的 X 射线衍射测量结果，其峰值都是 Nb₃Sn 的，而其它溅射电流的样品都有铌晶体的衍射峰值，说明溅射电流比值为 9.3 左右获得的 Nb₃Sn 晶体成份最好。

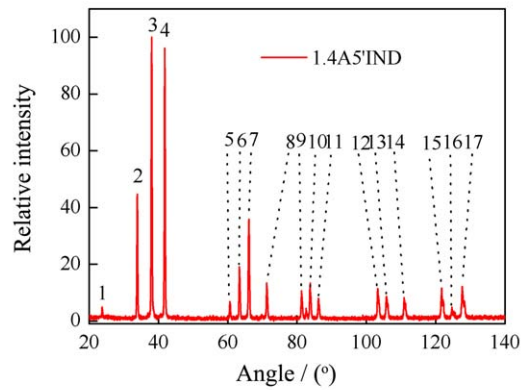


图 8 (在线彩图) 纯铌样品上超导薄膜 X 射线衍射结果

4 结论

本实验研究采用了新的材料退火方法和样品超导温度测量方法，所获得的 Nb₃Sn 超导膜的临界温度与其它实验测量结果接近，并获得 Nb₃Sn 晶体成分最好的铌靶和锡靶溅射电流比值。虽然 Nb₃Sn 超导膜的性能较好，但其剩余电阻率偏低，需要研究相关工艺，以便进一步提高 RRR，从而使这种方法获得的材料性能满足超导加速腔更高的需求。磁控溅射沉积多层薄膜的方法虽然可以获得较好的超导薄膜，但将其用在超导薄膜加速腔的制备上，存在较大的困难，因为加速腔的形状一般不规则，沉积面也一般不是平面，因此对薄膜厚度和元素组分的均匀性的控制难度很大，需要进一步的研究与探索。

参考文献:

- [1] ROSSI A A, DEAMBROSIO S M, PALMIERI V, *et al.* Proceedings of SRF2009, 2009: 149.
- [2] VAGLIO R, ATTANASIO C, MARITATO L, *et al.* Physical Review B, 1993, **47**: 15302.
- [3] WILDES A R, MAYER J, THEIS-BRÖHL K. Thin Solid Films, 2001, **401**: 7.
- [4] HOCHMUTH H, LORENZ M. Physical Review C, 1994, **220**: 209.
- [5] HULM J K, JONES C K, HEIN R A, *et al.* Journal of Low Temperature Physics, 1972, **7**: 291.

Magnetron Sputtering and Multilayer Deposition of Nb₃Sn Superconducting Thin Film

LI Jinhai^{1,1)}, A. A. Rossi², V. Palmieri²

(1. *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;*

2. *INFN, Laboratori Nazionali di Legnaro, Legnaro (Padova) 2-35020, Italy*)

Abstract: Nb₃Sn is a very good kind of superconducting material. We first sputtered the Nb and Sn with two magnetrons and deposited multilayer, and then obtained the superconducting thin film by annealing. By this method, it is convenience to change the stoichiometric ratio and to investigate the property of Nb₃Sn. We measured the superconducting parameters of the thin film. The critical temperature is about 17 K and the residual resistance ratio (RRR) is about 5. The method is needed to improve and increase the RRR, in order that the multilayer deposition can be used in the superconducting cavity fabrication.

Key words: magnetron sputtering; superconducting thin film; Nb₃Sn; multilayer deposit

<http://www.npr.ac.cn>

Received date: 2 Mar. 2015; **Revised date:** 9 May 2015

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (91126003); Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in University of Henan Province (2014BAA03B01)

1) E-mail: lijinhai@ciae.ac.cn.