

**APPLICATION OF JOINT ELECTRIC ARC EVAPORATION
AND MAGNETRON SPUTTERING TO OBTAIN THIN FILMS OF Nb₃Sn**

Yuri Nikolaevich Yuriev^a, Alena Viktorovna Yurieva, Alexander Igorevich Savelyev

National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin pr. 30, 634050, Tomsk, Russia

^a yurjev@tpu.ru

ABSTRACT

The study is aimed to the production of thin films of triniobium strannide (Nb₃Sn) on sapphire substrates by layer-by-layer deposition using an arc evaporator with a niobium cathode and a magnetron sputtering system with a tin target. To obtain the superconducting phase, high-temperature annealing of the films was carried out in a vacuum furnace at a temperature of 800 °C for 1 hour. The elemental composition was studied using a scanning electron microscope with an attachment for energy-dispersive X-ray spectroscopy. An X-ray diffractometer was used to study the phase composition. Before deposition, the samples were cleaned with argon ions using an ion source. The elemental composition of the coatings was regulated by changing the power supplied to the magnetron, the operating parameters of the arc evaporator were unchanged. The film deposited at a magnetron power of 200 W meets the requirements for tin concentration. A slight increase in power leads to a sharp increase in the tin concentration. Annealing leads to the formation of the required Nb₃Sn intermetallic compound, and the presence of a harmful Nb₆Sn₅ compound was also detected. The diffraction pattern of the coating with an increased Sn concentration after annealing is characterized by a large number of intense Nb₆Sn₅ peaks and several Nb₃Sn peaks.

KEYWORDS

Niobium–tin; layer by layer deposition; magnetron sputtering; arc evaporation; high-temperature annealing.

**ПРИМЕНЕНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОДУГОВОГО
ИСПАРЕНИЯ И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК Nb₃Sn**

Юрий Николаевич Юрьев^а, Алёна Викторовна Юрьева, Александр Игоревич Савельев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30

^а yurjev@tpu.ru

АННОТАЦИЯ

Исследование посвящено получению тонких пленок страннида триниобия (Nb₃Sn) на сапфировых подложках методом послойного осаждения с использованием дугового испарителя

с ниобиевым катодом и магнетронной распылительной системы с оловянной мишенью. Для получения сверхпроводящей фазы проводился высокотемпературный отжиг пленок в вакуумной печи при температуре 800 °С в течение 1 часа. Для изучения элементного состава использовался сканирующий электронный микроскоп с приставкой для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Рентгеновский дифрактометр применялся для исследования фазового состава. Очистка образцов перед напылением осуществлялась ионами аргона с помощью ионного источника. При осаждении покрытий элементный состав регулировался изменением мощности, подаваемой на магнетрон, параметры работы электродугового испарителя были неизменны. Пленка, осажденная при мощности на магнетроне 200 Вт, удовлетворяет требованиям по содержанию олова. Незначительное увеличение мощности приводит к резкому повышению концентрации олова. Проведение отжига приводит к образованию требуемого интерметаллида Nb_3Sn , также было выявлено присутствие вредоносного соединения Nb_6Sn_5 . Дифрактограмма покрытия с повышенной концентрацией Sn после отжига характеризуется большим количеством интенсивных рефлексов Nb_6Sn_5 и несколькими пиками Nb_3Sn .

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Станнид триниобия; послойное осаждение; магнетронное распыление; дуговое испарение; высокотемпературный отжиг.

Введение

Высокочастотный резонатор являются одним из устройств, применяемых для ускорения частиц. Использование сверхпроводников в подобной технике позволяет получить более высокие рабочие характеристики, такие как добротность, быстродействие и др. [1–3]. В настоящее время в качестве сверхпроводящего слоя используются сплав NbTi или объемный чистый Nb [4]. В качестве замены данным материалам выступает интерметаллид Nb_3Sn с кубической структурой A15, обладающий более высокой критической температурой сверхпроводимости ~18 К, почти вдвое превышающий показатели NbTi и Nb [5–8]. Главным недостатком данного соединения является его хрупкость и низкая теплопроводность [9]. На данный момент известны такие методы получения станнида триниобия, как механическая формовка, осаждение из газообразной фазы и электрохимический синтез [10, 11]. Чаще применяются химические методы, но в процессе получения используются токсичные вещества и образуются вредоносные фазы Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$.

Также на данный момент известны вакуумные методы получения станнида триниобия, такие как послойное магнетронное распыление Nb и Sn и магнетронное распыление с использованием композитной мишени Nb_3Sn стехиометрического состава [12–14]. Оба метода имеют недостатки: композитная мишень имеет высокую стоимость, а послойное осаждение ограничивается высоким коэффициентом распыления олова. Решение проблемы послойного осаждения заключается в увеличении скорости осаждения ниобия или снижении скорости осаждения олова. Добиться увеличения скорости осаждения Nb можно с помощью дугового испарения. После осаждения покрытие будет представлять собой отдельные слои. Для того чтобы получить требуемый состав, необходимо проводить высокотемпературный отжиг пленок. Известны различные исследования по влиянию параметров отжига на свойства покрытий [15, 16].

Хорошо известно, что критическая температура фазы Nb_3Sn сильно зависит от содержания Sn в пленке [6]. Таким образом, контроль такой стехиометрии является обяза-

тельным для настройки свойств пленки. Это связано с тем, что необходимая фаза Nb_3Sn обладает самыми лучшими сверхпроводящими свойствами. В источниках говорится, что образование данной фазы происходит при объемном содержании олова в покрытии от 19 до 26%, что соответствует отношению атомов ниобия к атомам олова в соотношении 3:1 [17].

1. Методика исследования

На рис. 1 представлена схема эксперимента послойного осаждения Nb и Sn. Установка оснащена электродуговым испарителем с Nb катодом, магнетроном с Sn мишенью и источником ионов, предназначенным для очистки подложек перед процессом нанесения покрытия.

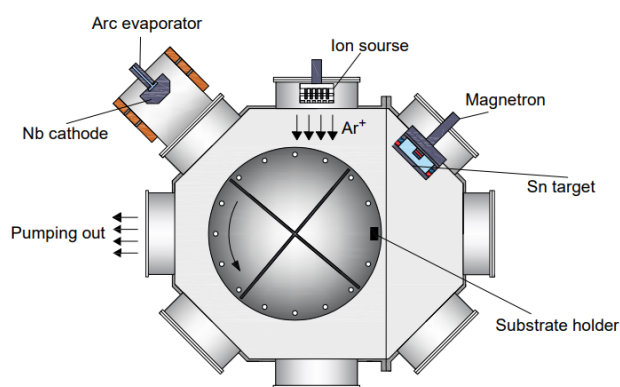


Рис. 1. Схема эксперимента послойного осаждения Nb и Sn

Fig. 1. Scheme of the experiment of layer-by-layer deposition of Nb and Sn

Высокий вакуум был получен с помощью турбомолекулярного и криогенного насосов. Так как чистота получаемого покрытия напрямую влияет на сверхпроводящие свойства, процесс проводился после получения остаточного давления не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ Па. В качестве материала подложки следует использовать медь или ниобий, так как эти материалы могут применяться в резонаторах [18, 19]. Но для исключения возможности взаимодействия покрытия с материалом подложки при проведении отжига в вакууме, что может привести к образова-

нию нежелательных фаз, осаждение проводилось на сапфир [20]. Перед осаждением образцы обрабатывались ионами аргона в течение 15 минут, при следующих параметрах работы ионного источника: $U = 3000$ В, $I = 0,05$ А, $P = 150$ Вт, $P = 0,12$ Па. При осаждении параметры работы дугового испарителя были постоянными, ток дуги составлял 140 А, магнетрон работал при следующих параметрах: $P = 200-300$ Вт, частота следования импульсов 100 кГц, коэффициент заполнения 70%. В течение всего процесса рабочее давление составляло 0,46 Па.

Для получения данных об элементном составе покрытий использовался электронный микроскоп Hitachi S-3400N. Энергодисперсионный анализ проводился при энергии электронов 10 кэВ.

Главным недостатком послойного осаждения является необходимость проведения высокотемпературного отжига полученной пленки, так как образования сверхпроводящей фазы достигается за счет взаимной диффузии ниобия и олова. С этой целью был использован автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller. Подложки нагревались со скоростью 3 град/мин до температуры 800 °С и выдерживались при неизменной температуре в течение 1 часа. Во время отжига в камере поддерживался вакуум на уровне $10^{-4}-1,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Далее камера медленно охлаждалась до комнатной температуры.

Фазовый состав покрытий до и после отжига осуществлялся методом рентгеновской дифракции дифрактометром Shimadzu-XRD 7000S. Использовалось CuK_{α} -излучение (длина волны 1,5410 Å), ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 30 мА.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

Так как концентрация олова в покрытие является основным параметром, первоочередной задачей было определить режимы осаждения, при которых ее значение будет лежать в требуемом диапазоне от 19 до 26 ат.%. Известно, что скорость распыления материала можно регулировать измене-

нием мощности, подаваемой на магнетрон. На рис. 2 показана зависимость концентрации олова в покрытии от мощности магнетрона. Вследствие того, что олово имеет высокий коэффициент распыления, мощность варьировалась в диапазоне от 200 до 300 Вт и изменялась с шагом 50 Вт.

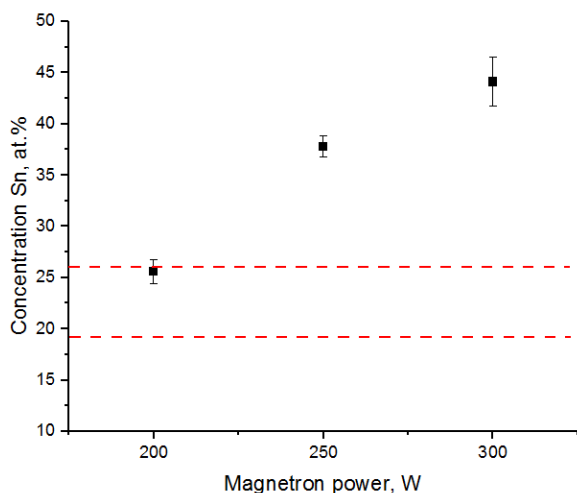


Рис. 2. Зависимость концентрации Sn от мощности магнетрона

Fig. 2. Dependence of Sn concentration on magnetron power

Из рис. 2 видно, что условию по концентрации олова в покрытие удовлетворяет

режим при мощности 200 Вт. Увеличение мощности до 250 Вт приводит к резкому увеличению содержания Sn более чем на 10 ат.%, что напрямую влияет на фазовый состав пленки после отжига. Данное влияние прослеживается по рентгенограммам отожженных покрытий, представленным на рис. 3 и 4. Кроме ниобия и олова было обнаружено незначительное содержание кислорода и углерода.

Поскольку во время процесса осаждения не происходит сильного нагрева пленки, не произойдет и образования фазы Nb_3Sn . Поэтому возникает необходимость проведения высокотемпературного отжига в вакууме, что позволит не только получить желаемое соединение за счет взаимной диффузии слоев покрытия, но также избежать окисления пленки, что положительно сказывается на конечных свойствах. Известно, что оптимальной температурой отжига является $800\text{ }^\circ\text{C}$. При более низких значениях образование фазы происходит медленно и могут остаться области чистого металла, более высокие значения температуры, наоборот, приводят к интенсивному испарению олова из покрытия, вследствие чего нарушается полученная стехиометрия.

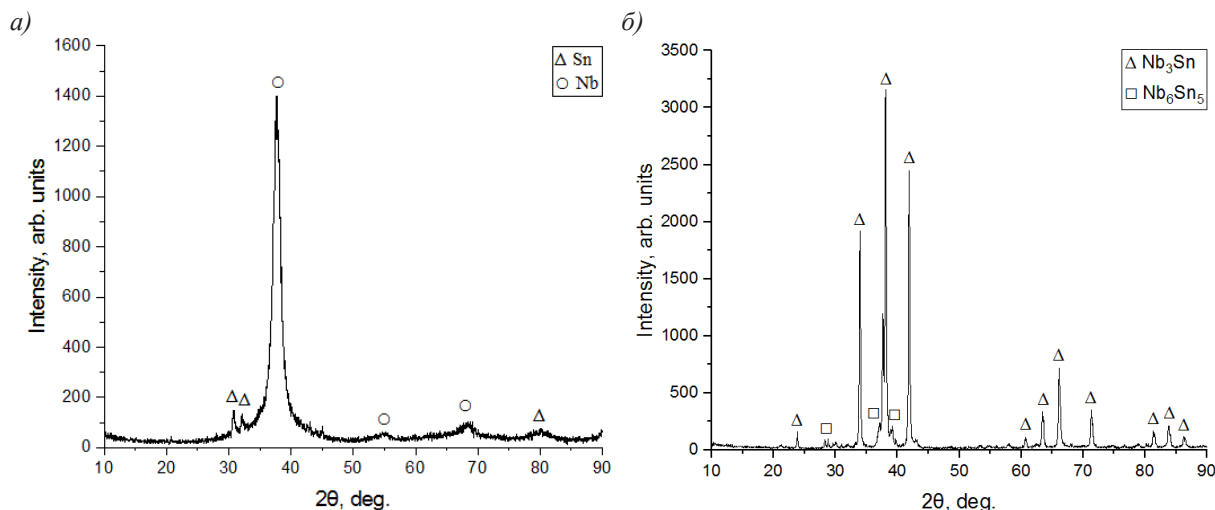


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия, полученного при мощности 200 Вт: а – до отжига; б – после отжига

Fig. 3. XRD pattern of the coating obtained at 200 W: а – before annealing; б – after annealing

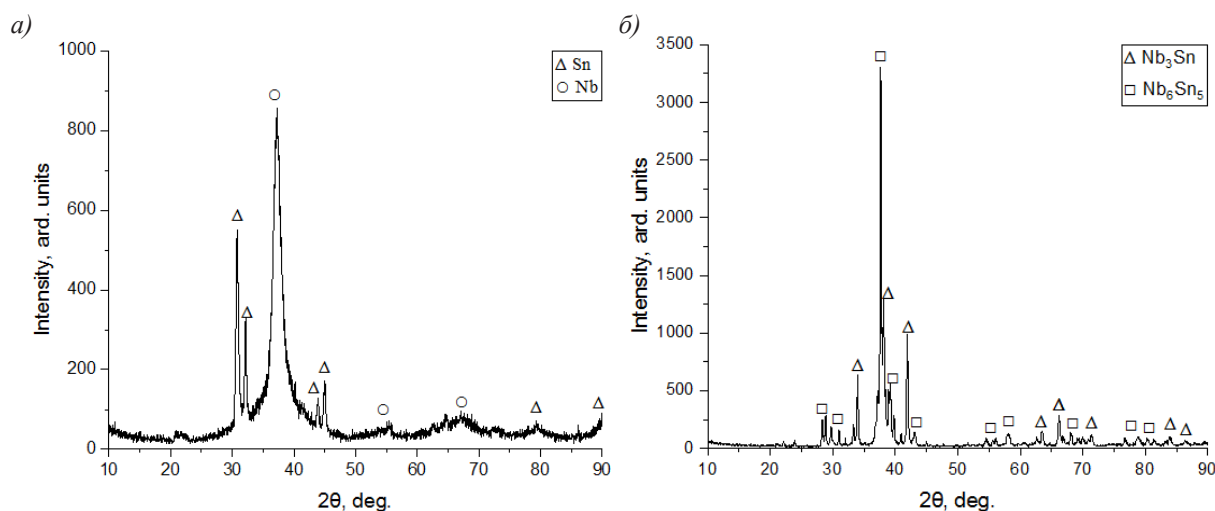


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия, полученного при мощности 250 Вт:
а – до отжига; б – после отжига

Fig. 4. XRD pattern of the coating obtained at 250 W:
а – before annealing; б – after annealing

Представленные рентгеновские дифрактограммы показывают, что до отжига наблюдаются только рефлексы Nb и Sn, после проведения вакуумного отжига произошло образование требуемой фазы, а именно Nb_3Sn , также присутствует несколько пиков Nb_6Sn_5 малой интенсивности. Пики с самой большой интенсивностью соответствуют ориентациям 200, 210, 211, 321.

Для пленки, полученной при большей мощности, наоборот, характерно множество пиков вредоносной фазы Nb_6Sn_5 и незначительные рефлексы Nb_3Sn , что подтверждает информацию о том, что оптимальная концентрация Sn для образования Nb_3Sn – от 19 до 26 ат.%. Выход из этого диапазона приводит к образованию в большом количестве вредоносных фаз.

Выводы

Пленки Nb_3Sn были успешно получены послойным осаждением Nb и Sn методом дугового испарения и магнетронного распыления соответственно. Исследован элементный и фазовый состав пленок, проведен высокотемпературный вакуумный отжиг с целью формирования сверхпроводящего интерметаллида Nb_3Sn . Наилучший элементный со-

став соответствует пленке, полученной при подаче 200 Вт на магнетрон, что подтверждается рентгенограммой с интенсивными рефлексами Nb_3Sn . При увеличении мощности происходит значительное увеличение скорости осаждения олова, что приводит к его высокой концентрации в осажденной пленке. При отжиге таких пленок образуется большее количество вредоносной фазы Nb_6Sn_5 .

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 21-12-00364).

The research was carried out with financial support of Russian Science Foundation (project No. 21-12-00364).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Posen S., Hall D. L. Nb_3Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects // Superconductor Science and Technology. 2017. V. 30, Iss. 3. Article number 033004. DOI: 10.1088/1361-6668/30/3/033004.
2. Колосов В. Н., Шевырев А. А. Сверхпроводящие СВЧ-резонаторы на основе электролитических покрытий Nb_3Sn // Неорганические материалы. 2010. № 46 (12). С. 1448–1455.

3. Куракин В. Г. Сверхпроводящие ускоряющие структуры // IV Черенковские чтения: Новые методы в экспериментальной ядерной физике и физике частиц. М.: ФИАН, 2011. 71 с.
4. Saito K., Kojima Y., Furuya T. R and D of superconducting cavities at KEK // IAEA. 1990. P. 89–91.
5. Sharma R. G. Review on the fabrication techniques of A-15 superconductors // *Cryogenics*. 1987. V. 27, Iss. 7. P. 361–378. DOI: 10.1016/0011-2275(87)90207-4.
6. Godeke A. A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state // *Superconductor Science and Technology*. 2006. V. 19, No. 8. P. 68. DOI: 10.1088/0953-2048/19/8/R02.
7. Stewart G. R. Superconductivity in the A15 structure // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2015. V. 514. P. 28–35. DOI: 10.1016/j.physc.2015.02.013.
8. Godeke A. Performance boundaries in Nb₃Sn superconductors. Berkeley: Lawrence Berkeley National Lab. (LBNL), 2006. DOI: 10.3990/1.9789036522243.
9. Ilyina E. A., Rosaz G., Descarrega J. B., Vollenberg W., Lunt A. J. G., Leaux F., Calatroni S., Venturini-Delsolaro W., Taborelli M. Development of sputtered Nb₃Sn films on copper substrates for superconducting radiofrequency applications // *Superconductor Science and Technology*. 2019. V. 32, Iss. 3. Article number 035002. DOI: 10.1088/1361-6668/aaf61f.
10. Диденко А. Н., Каминский В. И., Лалаян М. В., Собенин Н. П. Сверхпроводящие ускоряющие резонаторы. М.: МИФИ, 2008. 364 с.
11. Franz S., Barzi E., Turrioni D., Glionna L., Bestetti M. Electrochemical synthesis of Nb₃Sn coatings on Cu substrates // *Materials Letters*. 2015. V. 161. P. 613–615. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.046.
12. Sayeed M. N., Pudasaini U., Reece Ch. E., Ere-meev G. V., Elsayed-Ali H. E. Properties of Nb₃Sn films fabricated by magnetron sputtering from a single target // *Applied Surface Science*. 2021. V. 541. Article number 148528. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148528.
13. Sayeed M. N., Pudasaini U., Reece Ch. E., Ere-meev G. V., Elsayed-Ali H. Effect of substrate temperature on the growth of Nb₃Sn film on Nb by multilayer sputtering // *Thin Solid Films*. 2022. V. 763, Article number 139569.
14. Rossi A. A., Deambrosis S. M., Rampazzo V., Rupp V., Stark S., Stivanello F., Palmieri V., Sharma R. G. Nb₃Sn films by multilayer sputtering // *Proceedings of SRF*, 2009. P. 149-154.
15. Rosaz G., Calatroni S., Leaux F., Motschmann F., Mydlarz Z., Taborelli M., Vollenberg W. Development of Nb₃Sn coatings by magnetron sputtering for SRF cavities // *Joint Accelerator Conferences Website*, 2016. TUPB051. DOI: 10.18429/JACOW-SRF2015-TUPB051.
16. Hillenbrand B., Martens H., Pfister H., Schnitzke K., Uzel Y. Superconducting Nb₃Sn cavities with high microwave qualities // *IEEE Transactions on Magnetics*. 1977. V. 13, Iss. 1. P. 491–495. DOI: 10.1109/TMAG.1977.1059299.
17. Carta G., Rossetto G., Zanella P., Crociani L. Attempts to deposit Nb₃Sn by MO-CVD // *Proc. Int. Workshop on Thin Films and New Ideas for Pushing the Limits of RF Superconductivity*, (Padua), 2006.
18. Valizadeh R., Dawson K., Dhanak V. R., Stenning G. B. G., Turner D., Turner D. PVD Deposition of Nb₃Sn thin film on copper substrate from an alloy Nb₃Sn target // *Proc. IPAC'19*, 2019. P. 2818–2821. DOI: 10.18429/JACoW-IPAC2019-WEPRB011.
19. Xiao L., Lu X. Y., Tan W. W., Xie D., Yang Y., Zhu L. The technical study of Nb₃Sn film deposition on copper by HiPIMS // *Proc. SRF'19*, 2019. P. 846–847. DOI: 10.18429/JACoW-SRF2019-THP008.
20. Zhu L., Lu X., Xiao L., Xie D. The effect of thickness of niobium isolation layer on properties of copper-based Nb₃Sn films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2022. V. 1042. Article number 167417. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167417.