

改进铜铌溅射型 QWR 超导腔性能的探讨*

孟铁军 赵 夔 谢大弢 张保澄 王莉芳 朱 凤 储祥蕃 陈佳洱

(北京大学物理学院重离子物理研究所, 北京 100871)

(2002 年 7 月 29 日收到, 2002 年 11 月 1 日收到修改稿)

通过直流偏压二级溅射方法, 在无氧铜腔体表面溅射一层铌膜, 研制了铜铌溅射型射频超导 1/4 波长谐振腔 (quarter wave resonator, QWR), 该腔主要用于重离子的加速, 是北京放射性核束装置中后加速部分的预研项目. 目前国际上很多实验室都在研究进一步提高铜铌溅射型 QWR 超导腔的性能. 通过多种方法的实验研究, 发现在无氧铜衬底与铌膜之间加入一层氮化铌 (NbN) 薄膜, 可以使得表面铌膜的超导温度转变点由原来的 8.8K 提高到了接近 9.6K, 该方法有可能成为提高 QWR 腔加速性能的重要途径, 目前进一步研究正在进行中.

关键词: 溅射, QWR 超导腔, 氮化铌 NbN, 超导温度

PACC: 7475, 7470, 7360K, 8115C

1. 引 言

射频超导加速腔以其低热损耗、适用于连续波加速粒子束、腔形易于优化并具有高的电转换效率等优点, 正被广泛用于加速器中. 铜铌溅射型射频超导 1/4 波长谐振腔 (QWR) 具有热稳定性好、造价低廉、铌膜的剩余电阻受直流磁场的影响较小等优点, 特别适用于低 β 、大口径的加速装置. 中国原子能科学研究所的北京放射性核束装置中后加速部分就准备采用 QWR 超导加速腔. 目前世界上许多大学和实验室对此进行了广泛深入的研究, 如日本原子能研究所 (JAERI)^[1]、意大利 INFN-LNL^[2]、欧洲核子中心 (CERN)^[3]、澳大利亚国立大学 (ANU)^[4] 等, 他们在 QWR 腔形的优化、无氧铜腔表面处理、溅射工艺的改进以及铌膜质量的提高等方面做了很多工作. 但是目前溅射腔的性能比纯铌腔还有很大差距. 对于 1.5GHz 的超导腔, 溅射腔达到的最高加速梯度为 15MV/m^[5], 而同样频率的纯铌腔可达 40MV/m, 溅射腔的性能还有待提高.

本工作提出了在无氧铜衬底和铌膜之间加入 NbN 层的方法来改善铌膜的超导性能. 初步实验结果发现加入 NbN 薄膜层后, 铌膜的超导温度转变点从原来的 8.8K 提高到了超过 9.5K, 已经接近于纯

铌的超导转变温度, 这对于进一步提高铜铌溅射型 QWR 超导腔的超导性能奠定了基础.

2. 实 验

2.1. 实验装置简介

图 1 为 NbN 溅射装置简图. 它是在北京大学直流偏压溅射装置的基础上改进而成的. 整个系统由超高真空溅射室、真空及测量系统、溅射工作气体控制系统、温控设备、溅射电源以及残余气体分析设备等组成. 溅射室采用全金属密封, 本底真空可达 10^{-7} Pa. 在溅射室中, 采用一个直径约 200mm 的不锈钢圆盘作为基底, 基底可以加适当的偏压, 上面放有样片, 高纯铌靶作为阴极.

为了测量 NbN 薄膜的性质, 准备了石英和无氧铜衬底样片. 单纯制备 NbN 薄膜多用磁控溅射法, 因为磁控溅射中溅射气压较低, 溅射速率较大. 而对于 QWR, 由于 QWR 结构复杂, 不易用磁控溅射法制备薄膜. 为了研究在 QWR 表面溅射薄膜的方法, 我们仍采用直流偏压二级溅射装置, 用反应溅射法制备 NbN 薄膜. 不锈钢基底上面采用 6kW 的碘钨灯作为加热器, 铌靶位于最下方, 真空室底部有两个进气口, 一个进氩气, 作为溅射工作气体产生正离子轰击

* 国家自然科学基金 (批准号: 10175006) 资助的课题.

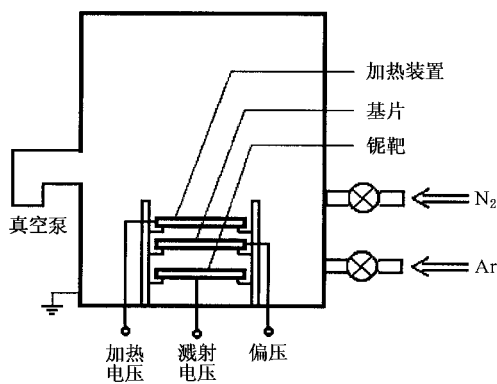


图 1 NbN 溅射装置示意图

靶,另一个进氮气,作为反应气体与铌原子反应生成 NbN.

2.2. NbN 薄膜的制备方法

将溅射室抽到高真空状态.在溅射 NbN 薄膜之前,先充入氩气,对衬底样品进行了 2min 的反溅射清洗,然后往溅射室通入氮气,进行 NbN 的反应溅射.溅射时氮气压为 25%,溅射电流 0.2A,溅射电压 1.2—1.4kV,偏压 100—110V,衬底温度 200℃.溅射过程中铌靶和衬底之间呈粉色.在此条件下进行了两次 NbN 薄膜溅射,每次 15min.而后把制备的 NbN 薄膜进行了高温退火.退火装置采用的是北京大学三靶溅射装置,该装置有三个靶,可用于磁控溅射镀膜,放样片的衬底上装有一个加热器,可以精确控制衬底的温度.在此装置上对制备的 NbN 薄膜进行了 600℃退火.调节加热程序使装有样片的衬底在 40min 内升高到 600℃,并充入 10^{-1} Pa 的氮气,在 600℃保持 1h,然后关掉氮气,使样品在真空中自然冷却到室温.

测得薄膜厚度约为 140.0nm,由此算得在此条件下的溅射速率约为 4.7nm/min.

2.3. 样品的表征

薄膜样品的厚度是在北京大学物理学院 SLOAN DEKTAK II 型薄膜厚度测量仪上测试. x 射线衍射 (XRD) 分析在北京大学化学学院 D/max2000 全自动 x 射线衍射仪上进行.超导转变温度 T_c 是用电感法在美国 Cornell 大学物理系超导测量装置上测量的.图 2 为测量装置简图.样品置于两个线圈之间的样品架上,样品架边缘装有测量低温的热电偶,其左边为驱动线圈,右边为信号提取线圈,整个方框

区置于低温容器中.当温度下降至超导温度时,由于样品的超导抗磁性使得右边提取线圈的电压降低,通过信号放大器及计算机信号处理系统得到超导转变温度图像.

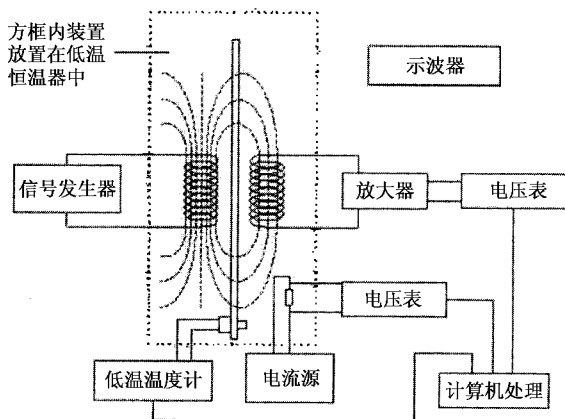


图 2 Cornell 大学超导温度测量装置

3. 结果与讨论

3.1. 铜铌溅射型 QWR 腔的制备和性能

北京大学重离子所超导实验室自 1996 年开始研究用于重离子的超导加速腔,1997 年建成了一套直流偏压二级溅射装置,利用此装置在无氧铜 QWR 腔体表面溅射出质量良好的铌膜,成功研制出我国第一只高质量的铜铌溅射型 QWR 超导腔.图 3 是整个溅射装置结构图(北京大学超高真空溅射装置).整个系统包括超高真空溅射室、真空系统、进气控制系统、电源以及残余气体分析设备等.高纯铌靶采用电子束焊制成,作为阴极,位于腔的内导体和外壁中间,上面加负高压.腔体作为基底,同时又是阳极.为使束孔附近的电场分布均匀,采用了辅助电极以及附加的外壁支撑腔体.溅射室采用全金属密封,本底真空可达 10^{-7} Pa.

经过低温静态实验和在北京大学 2×6 MV 串列静电加速器上进行的质子束载束实验,得到无载和有载时加速梯度分别为 6MV/m 和 3MV/m^[6],可以满足实际加速重离子的需要.

但是相比纯铌腔还有很大的差距,这主要是由于铌膜的质量不高、无氧铜腔体表面的焊缝以及光洁度和平整度不够高造成.无氧铜腔体的质量可以通过整腔加工来提高,意大利 INFN-LNL 实验室采

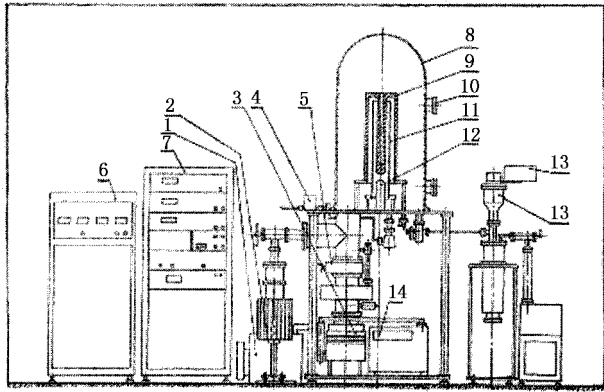


图3 直流偏压溅射系统结构图 1.机械泵 2.离子泵 3.分子泵 4.质量流量计 5.真空室主阀 6.偏压电源 7.溅射电源 8.真空室外壁 9.QWR腔 10.观察窗 11.铌靶 12.辅助电极 13.残余气体分析系统 14.检漏仪

用了整腔加工的方法,其最高加速梯度接近 $7\text{MV/m}^{[2]}$ 。另一方面国际上的研究主要集中在如何提高铌膜超导性能上,这其中包括溅射方法的改进、衬底温度和压强等溅射条件的选择、无氧铜表面处理和铌膜后处理等方面^[7-12]。我们采取了加入隔离层的方法,在无氧铜衬底和表面铌膜之间加入一层 NbN 薄膜,结果使得铌膜的超导温度转变点接近于纯铌。

3.2. 加入 NbN 隔离层后铌膜超导性能的初步研究

我们测量了沉积在石英片上的 NbN 薄膜样品。图4是测得的 XRD 图谱,可以看出薄膜中 NbN (100)和 NbN(103)两个峰,而后我们用同样的实验条件制备了无氧铜衬底上加入 NbN 层的铌膜样品。

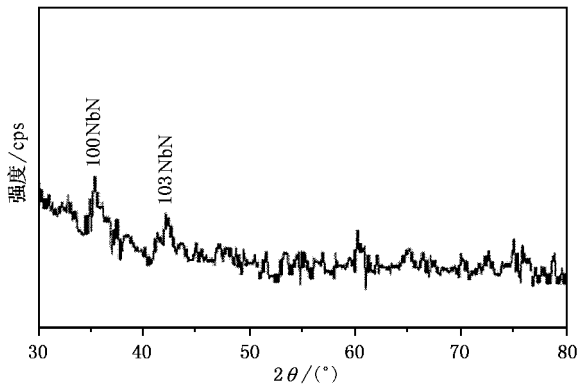


图4 NbN 薄膜的 x 射线衍射图谱

制备出 NbN 后,我们分别做了无氧铜衬底上直接溅射的铌膜样品和在无氧铜衬底与表面铌膜之间加入 NbN 的样品,测量了他们的超导转变温度,结

果发现加入 NbN 层的铌膜超导温度转变点比直接溅射的铌膜高了近 0.7K ,已经接近纯铌的转变温度,而且超导转变温度的范围也窄很多。

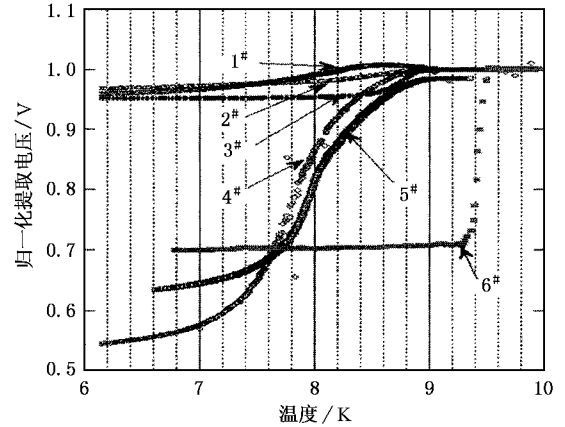


图5 样品铌膜的超导转变温度曲线(Cornell 大学测试)(1# 为北京大学提供的无氧铜衬底上溅射的铌膜 2# 为 Cornell 大学提供的无氧铜衬底上溅射的铌膜 3# 为 Cornell 大学用磁控溅射方法在蓝宝石上溅射的铌膜 4#、5# 均为北京大学在蓝宝石上溅射的铌膜 6# 为纯铌)

我们先在北京大学直流偏压二级溅射装置上,分别以无氧铜样片和蓝宝石样片为衬底,用相同的条件溅射上一层 $1\mu\text{m}$ 厚的铌膜。样片在美国 Cornell 大学进行测量。图5是测得的各个样品薄膜的 T_c 转变曲线,横坐标为温度,纵坐标为归一化提取电压。其中除 3# 样品是 Cornell 大学用磁控溅射所制,其余均在北京大学超高真空溅射系统中制备。1# 样品为北京大学的无氧铜样片 2# 样品为 Cornell 大学提供的无氧铜样片。从图中看出纯铌的超导转变温度最高,接近 9.6K ,转变温度范围也最窄,超导性能最好。蓝宝石和无氧铜上铌膜的超导温度转变点相近,约为 8.8K ,其中蓝宝石样片的超导温度转变点范围比无氧铜样片窄。影响铌膜超导性能的原因主要有三点:1)由于铌膜与纯铌固体的差别,同时又有衬底的影响,使得铌膜晶格结构、晶格取向与纯铌不同,铌膜中存在多种晶格结构和晶格取向,以及一些缺陷,使得铌膜超导性能变差。2)由于采用溅射制膜,溅射过程中会有溅射室中气体离子渗入薄膜,使得薄膜纯度降低。对此澳大利亚进行了溅射薄膜中包埋气体的实验研究^[9],发现气体包埋速率与溅射功率成正比,但随温度的升高而降低。虽然我们采用偏压溅射提高薄膜纯度,但不可避免仍会有杂质进入。3)由于我们采用的是溅射镀膜,溅射时提高衬底温

度有利于铌膜晶粒的生长,同时可以减少薄膜中包埋的气体,大大提高铌膜的质量.然而,过高的衬底温度会加速铜铌之间的扩散,使得铌膜不纯,引起更大的射频损耗,从而影响铌膜的超导性能. CERN 曾在溅射 350MHz 的 LEP 超导腔的研究中发现,衬底温度为 150℃ 时铌膜性能最好^[10,11],此时超导转变温度最高. 以上是致使铌膜质量下降的主要原因,因而影响了 QWR 超导腔的品质因数以及超导性能.

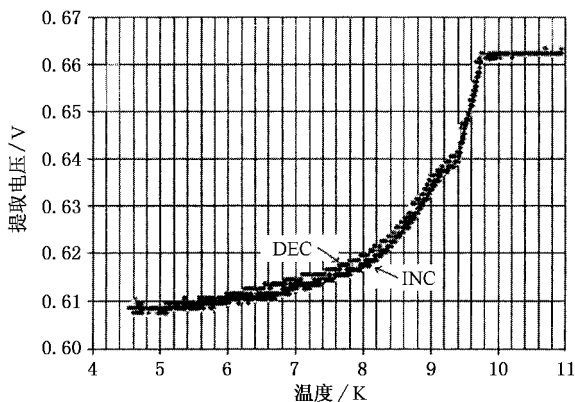


图 6 加入 NbN 隔离层的铌膜的超导转变温度曲线(Cornell 大学测试) 两条曲线分别沿温度上升(INC), 下降(DEC)方向测量所得

而后我们以无氧铜样片作为衬底,先在衬底上用反应溅射法制备一层厚约 100nm 的 NbN 薄膜,然后上面溅射一层约 1 μ m 厚的铌膜,制备出加入 NbN 层的铌膜样品,样品也是在 Cornell 大学测试. 图 6 是加入 NbN 隔离层的铌膜的超导转变温度曲线. 从图中可以看出,超导温度转变点接近 9.6K,比图 4 中铌膜样品的 8.8K 有较大提高,接近于纯铌的转变温度. 对比图 4 中未加入 NbN 层的铌膜样品,加入 NbN 层的样品超导转变温度曲线的下降沿(从右向左)更陡,超导转变温度的范围更窄. 由此可见,加入 NbN 层后铌膜的超导性能有很大提高. 我们初

步分析的原因是 1) NbN 薄膜有效的降低了铜铌晶格的失配度,使得表面铌膜的晶粒、晶格结构、取向有所改善. 2) 同时有效地防止了铜的扩散,所以使得铌膜超导性能更好. 关于氮化物作为隔离层的应用已经比较广泛,例如在微电子领域中与 NbN 相近的 TiN 薄膜曾被用作 Cu 和 Si 之间的隔离层^[12], 研究结果表明: 10nm 的 TiN 薄膜在温度不超过 550℃ 时,可以有效地对 Cu 原子的扩散起到隔离作用. TaN 可以在 650—700℃ 时阻挡 Cu 原子的扩散^[13—15]. 尽管未见用 NbN 对铜原子扩散阻挡作用的报道,但由于这些氮化物性质相似,可以预见 NbN 也会对铜原子的扩散有一定的阻挡效果. 用 NbN 作铜和铌的隔离层将会解决高基底温度和铜离子扩散的矛盾,为制备高品质铜铌溅射超导腔创造条件. 以上只是对加入 NbN 层的铌膜所作的初步探讨,关于 NbN 薄膜对铌膜形貌、晶格的影响,以及对铜铌扩散的阻止作用正在进一步研究中.

4. 结 论

铌膜的质量是影响铜铌溅射型 QWR 超导腔超导性能的重要因素. 小样品实验表明在无氧铜衬底和铌膜之间加入一层 NbN 薄膜可以有效提高表面铌膜的超导转变温度,使得铌膜的温度转变点达到接近 9.6K,接近于纯铌的转变温度. 可以预见通过加入 NbN 层的方法来制备铜铌溅射型 QWR 超导腔将会在很大程度上提高超导性能. 关于加入 NbN 层改善铌膜超导性能的原因、改进 NbN 薄膜的性能以及 QWR 整腔制备的工艺技术问题正在进一步研究中.

美国 Cornell 大学物理系的 Pandamsee 教授和耿荣礼博士在超导铌膜的测量中给予了很大帮助,在此对他们表示衷心的感谢.

[1] Storm D W et al 1985 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **32** 3607
 [2] Takeuchi S, Ishii T and Ikezoe H 1990 *Proc. of the 4th Workshop on RF Superconductivity* (KEK, Tsukuba) Japan p469
 [3] Benvenuti C et al 1987 *Proc. of the 3rd workshop on RF superconductivity*(USA) p445
 [4] Lobanov N R and Weissner D C 1997 *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity*(Italy) p1125

[5] Durand C et al 1995 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** 1107
 [6] Hao J K, Quan S W, Zhao K et al 2001 *IEEE Proc. of the PAC 2001* (Chicago: IEEE Operation Center) p1169
 [7] Kulik I I et al 1993 *INFN-LNL Annual Report* p93
 [8] Bloess D 1996 *Vacuum* **47** 597
 [9] Window B 1993 *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 1522

- [10] Darriulat P *et al* 1995 *Proc. of the 7th Workshop on RF Superconductivity*(Gif sur Yvette , France) p467
- [11] Russo R and Sgobba S 1997 *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity*(Padova , Italy) p890
- [12] Vee S C *et al* 1999 *Solid-State Electronics* **43** 1045
- [13] Holloway K *et al* 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 5433
- [14] Stavrev M *et al* 1995 *Appl. Surf. Sci.* **91** 257
- [15] Oku T *et al* 1996 *Appl. Surf. Sci.* **99** 265
- [16] Zhao K , Quan S W , Lu X Y *et al* 2001 *IEEE Proc. of the PAC* 2001 (Chicago :IEEE Operation Center) p2426
- [17] Zhao K , Zhu F , Wang L F , Meng T J *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [赵 坤、朱 凤、王莉芳、孟铁军等 2001 物理学报 **50** 1390]
- [18] Xie D T , Zhao K , Wang L F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1377 (in Chinese) [谢大弢、赵 夔、王莉芳等 2002 物理学报 **51** 1377]
- [19] Ma P , Liu L Y , Zhang S Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 406 (in Chinese) [马 平、刘乐园、张升原等 2002 物理学报 **51** 406]
- [20] Zhang S Y , Zhang J *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 335
- [21] He S H , Hu G Q *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 343

Studies on the improvement of niobium-sputtered quarter wave resonator superconducting cavity^{*}

Meng Tie-Jun Zhao Kui Xie Da-Tao Zhang Bao-Cheng Wang Li-Fang
Zhu Feng Chu Xiang-Qiang Chen Jia-Er

(Institute of Heavy Ion Physics , School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 29 July 2002 ; revised manuscript received 1 November 2002)

Abstract

Quarter wave resonator(QWR) is the best choice of the acceleration cavity for heavy ion superconducting accelerator. Using dc bias-voltage sputtering system , we can sputter niobium films of several microns on the oxygen-free high-conductivity copper (OFHC) substrate. Good superconducting properties and acceleration properties of the cavity can be obtained. But compared with niobium cavity , it has very low Q and E_{acc} . Niobium nitride (NbN) is a good superconductor , and it has a higher superconducting transition temperature (T_c) than pure niobium. Through experiments , we find that the T_c transition point of niobium films rises to about 9.6K by using NbN interlayer between OFHC substrate and niobium films. So using this method can improve the superconducting properties and thus the acceleration properties.

Keywords : sputtering , QWR superconducting cavity , niobium nitride (NbN) , superconducting transition temperature

PACC : 7475 , 7470 , 7360K , 8115C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10175006).