arXiv:2301.00756v1 [cond-mat.mtrl-sci] 2 Jan 2023

用于超导射频腔的溅射 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜热退火

Katrina Howard[1,2], **Zeming Sun**[1], **和 Matthias U. Liepe**[1]
[1] 康奈尔大学加速器科学与教育实验室，康奈尔大学，伊萨卡，纽约州 14853，美国[2] 物理系，芝加哥大学，芝加哥，伊利诺伊州 60637，美国

电子邮箱：khoward99@uchicago.edu (K.H.)；zs253@cornell.edu (Z.S.)；mul2@cornell.edu (M.U.L.)

2022年12月

摘要。 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜是下一代超导射频（SRF）腔用薄膜的理想候选材料。然而，溅射薄膜在沉积和后退火过程中常会出现化学计量比和应变问题。本研究在初步研究[1]的基础上，探究了热退火的结构效应和化学效应，包括对不同厚度、沉积于铌或铜基底上的直流溅射 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜进行原位 退火和溅射后退火。通过在 950 °C 下退火，我们成功实现了铌基底上 100 nm 厚 Nb_3Sn 薄膜的再结晶，获得了化学计量比适当且无应变的晶粒。对于厚度为 $2\,\mu$m 的薄膜，我们观察到应变消除，且晶粒尺寸随温度升高而略有增加。退火使 V_3Si 薄膜从不稳定结构转变为稳定结构；而在高温退火后，我们观察到厚度为 $2\,\mu$m 的 Nb_3Sn 薄膜出现显著锡损失。退火期间，铜基底上的薄膜也出现了类似的锡和硅损失，这可能是由铜锡相和铜硅相的生成以及随后锡和硅的蒸发所致。这些结果促使我们改进工艺，以获得适用于超导射频应用的高质量溅射薄膜。

关键词：热退火、A15型超导体、溅射、薄膜、超导射频。投稿至：《超导科学与技术》

1. 引言

Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜越来越受到超导射频领域的关注，原因是人们致力于实现更高的加速梯度和效率。随着铌基超导射频（SRF）腔逐渐接近理论极限 [2], ，为继续提高品质因数、加速梯度和效率，替代材料备受关注 [3]。A15型超导体 Nb_3Sn 和 V_3Si 是实现这一目标的有力候选材料，可作为薄膜应用于铌腔或铜腔中 [3, 4]。这两种候选材料的临界温度都相对较高（$T_{c,\ Nb_3Sn}$= 18.3 K 和 $T_{c,\ V_3Si}$ = 17.1 K），并且预测 Nb_3Sn 的超热场可达 ∼ 440 mT，是铌极限 ∼ 240mT 的两倍 [3, 5, 6, 7, 8]。这些特性有望使腔体在较高的 ∼ 4K 温度下运行，并有可能提高加速梯度 [9]。较高的工作温度可降低低温制冷成本，并简化粒子加速器及其应用所需的基础设施 [3]。由于 Nb_3Sn 和 V_3Si 性脆且热导率较低，最适合将其制成薄膜，沉积在热导率更高的基体腔内，例如铌或铜腔 [3, 10, 11]。

Nb_3Sn薄膜已通过气相扩散、溅射、电镀和化学气相沉积制备出来 [12, 13, 14, 15, 16, 17]。在最先进的气相扩散工艺中，将铌腔置于高温真空炉中，随后使锡或氯化锡源汽化，并扩散至铌表面进行合金化 [3, 9, 13, 18, 19, 20]。相比之下，溅射利用高能等离子体，在低温下将靶材直接溅射到基底上 [4, 6, 12, 21, 22]。另一种方法是，Nb_3Sn薄膜通过在近室温和大气压下的水溶液中电镀，再经热处理制备 [14, 15, 16, 23], ；也可通过化学气相沉积制备，该方法利用挥发性前驱体之间的反应 [24]。Nb_3Sn已成功通过气相扩散沉积到腔体内部，其中单-cell腔达到24 MV/m的梯度，9-cell和5-cell的Nb_3Sn腔达到15 MV/m，两者在4.4 K工作温度下的Q_0值均为 10^{10} 量级 [19, 20]。在腔体测试中，已实现120 mT（脉冲运行）和80–100 mT（连续波）的最大表面场，表明Nb_3Sn腔体可在高于该材料下临界场（约40 mT）的无磁通亚稳态下可靠运行 [7, 25]。

在溅射工艺中，可通过控制 Ar/Kr 等离子体压强、衬底温度、溅射电压、溅射电流、沉积速率以及溅射后的退火温度/时长来调控薄膜性能。文献 [4, 6, 9, 12, 26],中报道了在铌和铜表面制备溅射 Nb_3Sn 薄膜的方法，包括使用化学计量比 Nb_3Sn 靶材、采用 Nb 和 Sn 靶材共溅射，或对溅射形成的 Nb/Sn 多层膜进行退火。使用化学计量比靶材可实现仅使用单个靶材的设计 [4, 6, 26, 27]。共溅射使用独立的 Nb 和 Sn 靶材同时进行溅射，从而能够调节施加于各靶材的功率[21, 28]。多层溅射同样使用独立的 Nb 和 Sn 靶材，但交替使用各靶材，以形成由每种材料构成的多个超薄层 [11, 12, 22]。采用单靶溅射和多层溅射时，均观察到超过 17.8 K 的 T_c [6, 11, 12]。

人们尝试通过热扩散、磁控溅射和高功率脉冲磁控溅射（HiP-

IMS） [10, 11, 27, 28] 制备 V_3Si 薄膜。在热扩散法中，沉积在绝缘体上硅基底上的钒层经高温退火，生成 V_3Si [28]。在高功率脉冲磁控溅射法中，功率以一系列离散的高能脉冲形式施加，且占空比较低；这种方式可用于轰击基底，使薄膜在较低温度下再结晶，并能更好地控制化学计量比。采用这种方法在铜基底上沉积 V_3Si 薄膜，所得 T_c最高可达 10 K [10]。欧洲核子研究中心通过磁控溅射，在铜基底上的银缓冲层上制备了 V_3Si 薄膜，其 T_c 已达到 11.2 K [27]。

对溅射薄膜进行热退火，无论是原位退火还是沉积后退火，对于最大限度地降低溅射工艺引起的内应力，并改善化学计量比和晶粒结构至关重要；这些因素对薄膜的临界温度和腔体射频性能都很重要 [4, 6, 12]。然而，在对溅射 Nb_3Sn 或 Nb/Sn 多层膜进行退火时，薄膜会面临锡损失、铜从铜基底掺入薄膜、应变较高以及衬底-薄膜界面问题等情况 [4, 6,12]。由于临界温度取决于锡浓度 [3]，锡损失是一个关键问题。尽管 Nb_3Sn 薄膜经常进行退火，但高温会导致锡在炉中损失，并形成临界温度降低的富铌薄膜 $_c$ [6, 12]，因此我们希望从机理上理解退火相关的相变。退火过程中可能发生铜掺入，从而降低临界温度 $_c$ [4]。可通过使用钽等阻挡层来减少互扩散，从而解决这一问题 [27]。由于热膨胀系数和晶格失配不同，Nb_3Sn 与铜之间的界面也会产生应变，可能导致薄膜开裂 [4]。开裂可以释放晶格中的较高初始应变，但无法缓解微应变，还会增加表面粗糙度并降低薄膜的均匀性 [4, 29]。目前尚无溅射 Nb_3Sn 腔体测试的相关报道。此外，与 Nb_3Sn 相比，V_3Si 的研究少得多，迄今也尚未进行射频测试[10, 11, 27]。

本研究的目标之一，是优化康奈尔大学对这些替代性超导射频材料的溅射能力，并将我们的结果与超导射频领域现有的研究进行比较。最重要的是，我们旨在系统研究热退火对溅射 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜的影响，以便更好地理解这些已观察到的问题，并为超导射频应用设计最佳工艺。通过了解沉积和退火参数的影响，我们希望找到薄膜化学计量比和应变问题的根源。凭借这些认识，我们希望为溅射 Nb_3Sn 和 V_3Si 腔体的开发提供参考。本研究考察了沉积在铌和铜基底上的不同厚度 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜，以优化条件，在满足所需化学计量比和超导性能的同时最大限度地降低应变。

2. 方法

Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜使用康奈尔材料研究中心的直流溅射系统制备。采用低温泵系统实现了 10^{-6} torr 的本底压力，达到高真空。所有沉积均在 5 mTorr 氩气压力下进行。在条件允许时，使用旋转台以确保沉积过程中的均匀性。

如表1所总结，所改变的溅射参数包括薄膜材料（Nb_3Sn 与 V_3Si）、基底材料（铌

表 1. 铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜沉积的溅射参数。

Film	基底	基底托架	温度 (°C)	电压 (V)	电流 (A)	标称厚度
铌$_3$锡	Nb	旋转	25	596	0.15	100 纳米
铌$_3$锡	Nb	旋转	> 25	589	0.26	2 μm
铌$_3$锡	Cu	加热	550	466	0.214	300 纳米
V_3Si	Nb	旋转	> 25	811	0.196	2 μm
V_3Si	Cu	加热	550	819	0.222	300 纳米

与铜）、沉积温度（室温与 550 °C 原位 加热）以及薄膜厚度（100 nm、300 nm 和 2 μm）。使用了块体 Nb_3Sn 和 V_3Si 靶材，购自 ACI alloy, Inc.。收到时的杂质浓度为 0.01 at.%.

使用面积为 1 cm^{2}的铌和铜方形基底，以深入了解其在铌和铜基底腔体中的应用。沉积前，对铌基底进行电抛光，并对铜基底进行化学抛光，以确保表面平滑。

设计的铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜厚度分别为 100 nm 和 2 μm，沉积在铌基底上；沉积在铜基底上的薄膜厚度为 300 nm。除沉积在铜基底上的钒$_3$硅薄膜（因等离子体点火困难，沉积速率为 1.8 °A/s）外，所有样品的沉积速率均为 2.5 °A/s。由于旋转台上的温度无法控制，且在 133 分钟的沉积过程中温度不断升高，因此厚度为 2 μm 的样品的沉积温度存在误差。随后，采用 550 °C 加热阶段，以研究沉积过程中原位 加热的影响。

溅射工艺后，薄膜分别在 600 °C、700 °C、800 °C 和 950 °C 的一系列高温下退火，每个温度持续 6 小时，使用 Lindberg 高真空（3×10^{-7} Torr）炉。升温速率为每分钟 10 °C，退火后进行炉冷。

在各次退火之间进行了结构和化学分析，以表征薄膜。这些分析方法包括使用扫描电子显微镜（SEM）观察晶粒结构和尺寸，使用能量色散X射线（EDS）和X射线光电子能谱（XPS）确定原子组成，以及使用X射线衍射（XRD）了解薄膜的晶体结构并计算应变。在本分析中，关键特征包括薄膜表面的质量（平滑度、均匀性、晶粒形状/尺寸）、薄膜的化学计量比，以及铌$_3$锡和钒$_3$硅衍射晶面的存在及其应变。请注意，EDS结果已根据各材料中的电子穿透深度和薄膜厚度进行了校准。

最后，对于性能最佳的 100 nm 厚 Nb_3Sn 薄膜，我们使用 Quantum Design物理性质测量系统（PPMS）验证了其临界温度，并使用原子力显微镜（AFM）量化了其表面粗糙度。

3. 结果与讨论

本节首先分析 100 nm 厚 Nb_3Sn 薄膜退火后观察到的再结晶行为，并讨论这些薄膜的超导性能、成分和表面性质。接着，我们展示 2 μm 厚 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜（沉积在 Nb 上）的成分和应变随退火温度的变化，并尝试理解锡损失和应变释放机制。最后，我们展示沉积在铜基底上的 300 nm 厚 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜退火时发生的三元相转变。图 S1 展示了样品在沉积后以及经 700 °C 和 950 °C 退火后的代表性表面形貌。

3.1. Nb_3Sn 薄膜：再结晶

3.1.1. 再结晶行为图 1 展示了铌基底上 100 nm 厚 Nb_3Sn 薄膜的表面形貌随温度升高的演变。我们观察到，经过 950 °C 退火后，薄膜出现明显的晶粒再结晶。晶粒尺寸从沉积态的几纳米（图 1a）增至退火后的约 300 nm（图 1d）。再结晶是通过退火过程中应变能的释放以及随后晶界的迁移而发生的 [30]。

这里，我们讨论这种再结晶退火的热力学考量中的驱动力和晶界迁移率。应变水平（ϵ）为 0.2 时的单位体积储存能（E_s）——这是我们在溅射薄膜中测得的最大应变——基于一维弹性假设 $E_s = 1/2E\epsilon^2$，为 2.7 $\times 10^9$ J/m^3, ，其中 E 为杨氏模量，Nb_3Sn 在 300 K 时的数值为 13.7 $\times$ 10^{11} dyn/cm^2 [31]。事实上，这个数值远高于金属中典型的轻微

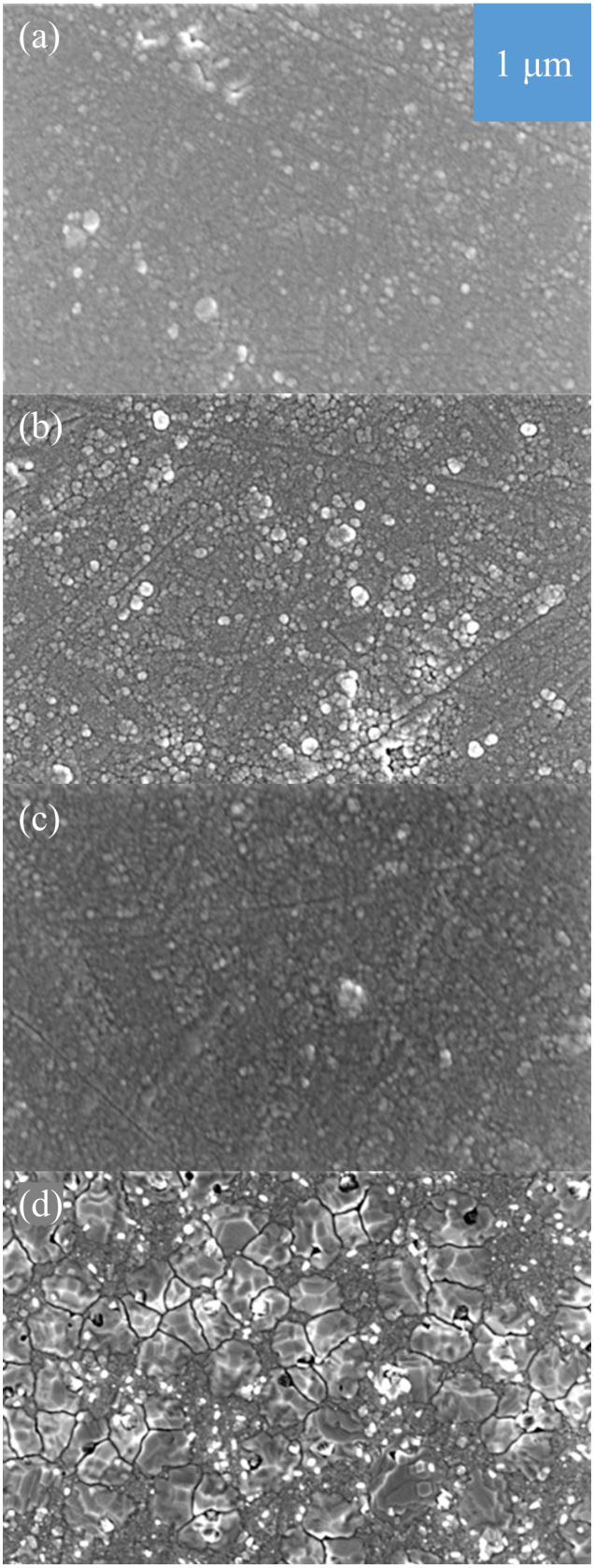

图 1. 铌基底上 100 nm 厚 Nb_3Sn 薄膜的表面扫描电子显微镜图像：（a）沉积态（a），以及（b–d）退火后：（b）600 °C、（c）800 °C 和（d）950 °C。

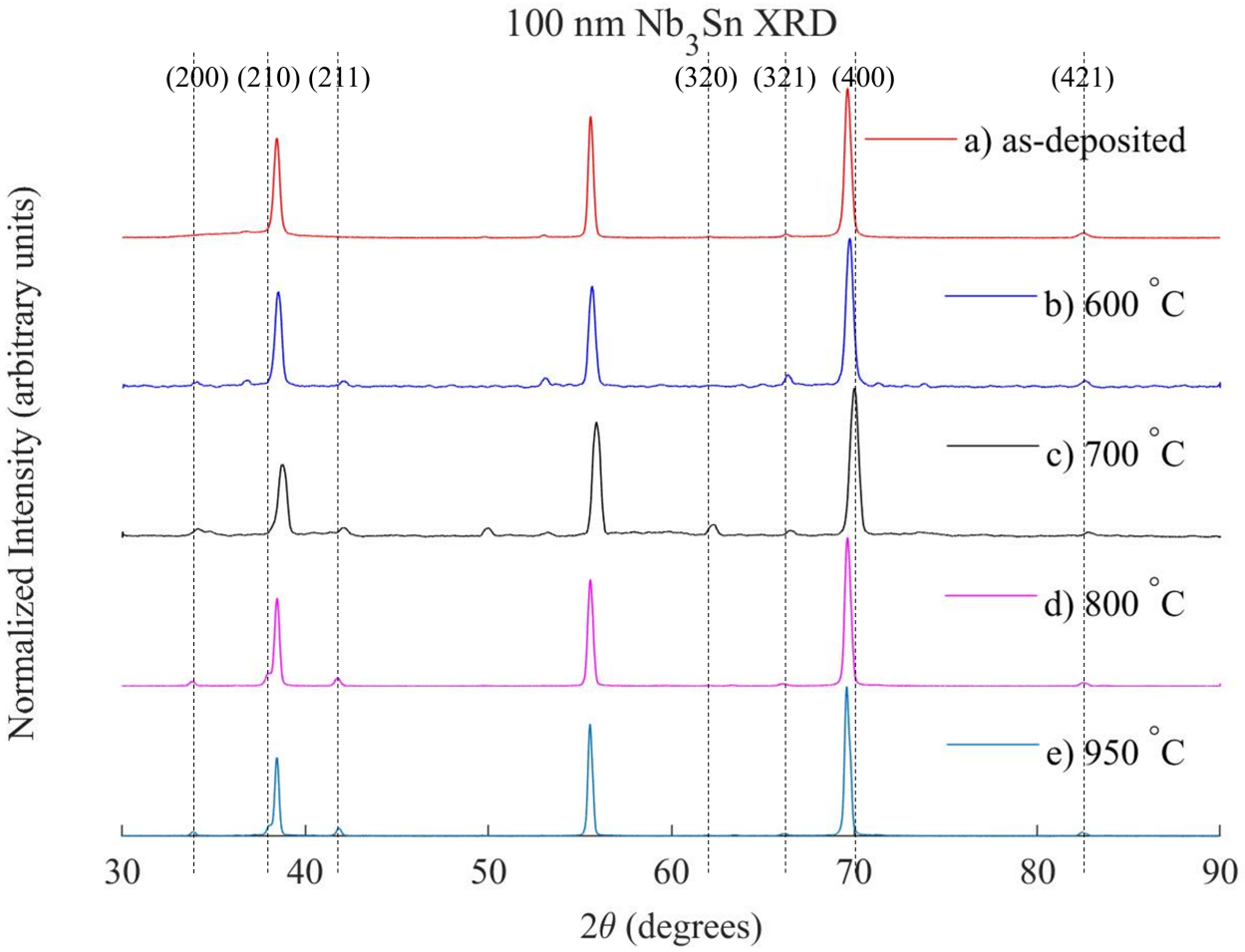

图 2. 不同退火温度下测得的 100 nm 铌$_3$锡薄膜的 X 射线衍射图谱：(a) 沉积态，(b) 600 °C，(c) 700 °C，(d) 800 °C，(e) 950 °C。观测到的铌$_3$锡衍射晶面标注于顶部。

变形能 10^5 J/m^3，后者可驱动金属再结晶 [32]。这表明，薄膜中的溅射诱导应变可提供足够的驱动力，使再结晶退火得以进行。

我们的 X 射线衍射数据（图 2）显示，在所有退火温度下，包括 950 °C 再结晶处理，Nb_3Sn 相的晶粒取向均保持一致。我们发现，Nb_3Sn 的衍射峰出现在已知粉末衍射峰附近，分别位于 2θ = 33.6°、37.7°、41.5°、62.8°、65.6°、70.6° 和 82.9°[34]。由于 X 射线探针的穿透深度较大，在 2θ 处可观察到强烈的铌基底衍射 = 38.4°、53.3° 和 69.3°。已知峰位的完整列表见表 S1。随着退火温度升至 950 °C，Nb_3Sn 的晶粒取向保持不变，而晶粒尺寸显著增大。

我们假设该再结晶过程遵循晶界迁移机制，并根据阿伦尼乌斯定律 $d = A \times \exp(-E_a / RT)$ 评估晶界迁移率，其中 d 为平衡晶粒尺寸，A 为指前因子，E_a 为活化能，T 为退火温度。指前因子和活化能的表观值

分别由 Schelb [33] 测得为 2.59×10^5 和 63 ± 2 kJ/mol。在 950 °C 的退火温度下，可达到的最大晶粒尺寸范围为 434–643 nm。考虑到退火时间的影响（我们的工作为 6 h，而 Schelb 的工作最长达 200 h），我们工作中观察到的 ~ 300 nm 晶粒尺寸是合理的。

总之，800 °C 以上的再结晶退火能够有效缓解溅射产生的内应变，从而形成化学计量比适当的铌$_3$锡，同时实现晶粒粗化。

3.1.2. 薄膜性能 在950 °C 退火6小时后，对100 nm铌$_3$锡样品的超导性能、原子组成和表面粗糙度进行了研究。如图3所示，临界温度确定为17.5 K；在溅射去除表面氧化物后，Nb/Sn化学计量比为3/1。类似地，Sayeed 等人 [6]报告称，经过800 °C退火24小时和1000 °C退火1小时且锡损失较小的350 nm铌$_3$锡溅射薄膜，其T_c 值为17.68–17.83 K。他们观察到，1000 °C退火24小时后，锡损失大幅增加至仅剩4%，导致T_c 显著下降至10.95 K。相比之下，我们在100 nm薄膜退火后未观察到锡损失。我们推断，再结晶在保持锡比例以及维持100 nm薄膜中的$T_c \sim 17.5$ K方面发挥了重要作用，而相对较短的退火时间则有助于保持薄膜性能。然而，正如第 3.2 节所详述，我们的 2 μm厚薄膜在升高退火温度时表现出与Sayeed的工作 [6], 中350 nm厚薄膜相似的锡损失行为，这表明再结晶过程对于获得具有T_c 17.5 K的化学计量比适当的铌$_3$锡薄膜十分重要。此外，原子力显微镜（AFM）的结果是

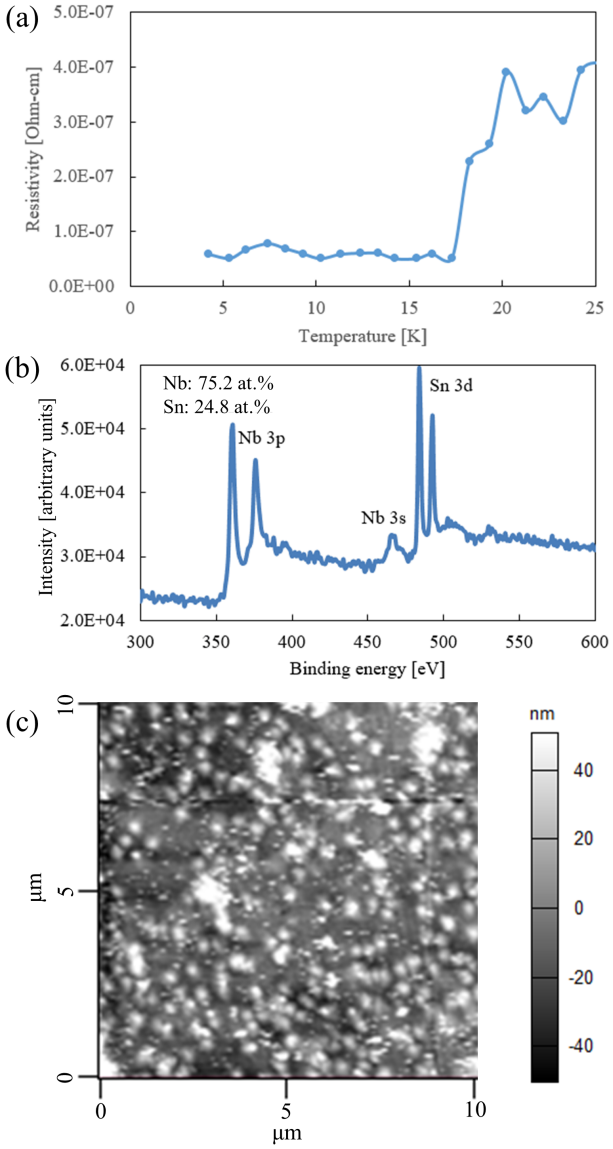

图 3. 铌基底上 100 nm 厚的铌$_3$锡薄膜经 950 °C 退火后的薄膜性能。(a) 电阻转变和临界温度；(b) 溅射去除表面 20 nm 层后显示原子组成的 XPS 光谱；(c) 显示表面粗糙度较低的原子力显微镜图像。

如图 3c 所示。该薄膜表面粗糙度较低，平均粗糙度为 18.3 nm，均方根粗糙度为 25.3 nm，最大高度差为 600 nm。相比之下，所用铌基底的平均粗糙度为 ~ 70nm。

3.2. 厚铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜：应变与成分变化的关系

对铌基底上的 2 μm 厚 Nb_3Sn 和 V_3Si 薄膜进行了热退火。与 100 nm 薄膜的结果相比，薄膜的初始厚度显著改变了退火行为。

3.2.1. 2 μ微米厚铌$_3$锡薄膜铌$_3$锡晶粒以三角形形状成核，并在所研究的所有退火温度下保持该形状（图4a和4b）。我们推测，这些尺寸为100–200 nm的小型三角形晶粒，是由沉积过程中的高内应力及随后的塑性变形所导致的。面内应力是物理气相溅射中的典型现象，而应力作用下更易形成形状不规则的小晶粒 [35]。Leib的研究中关于应力与晶粒尺寸的原位关系[36]支持了这一观点。

退火后，如图5a所示，2 μ微米厚的铌$_3$锡薄膜经历了显著的锡损失：锡含量从沉积态的 $\sim$ 24%降至600 °C初始退火后的21%，并在950 °C退火后进一步降至近2%。相反，在X射线衍射中几乎未观察到铌$_3$锡相，直到分别经过800 °C和950 °C退火后才出现铌$_3$锡峰。给定晶面的应变（ϵ）按 $\epsilon = (a_T - a_0) / a_0$，计算，其中$a_T$是由铌$_3$锡晶面衍射测得的晶格常数，$a_0$ 是数据库中的晶格参数 [34]。（所有样品的内应变计算结果汇总于表 S2。）图6a所示的相对应变（$\Delta\epsilon$）是通过将应变归一化至高温退火极限得到的；在该极限下，应变可忽略不计。

在此，我们分析薄膜

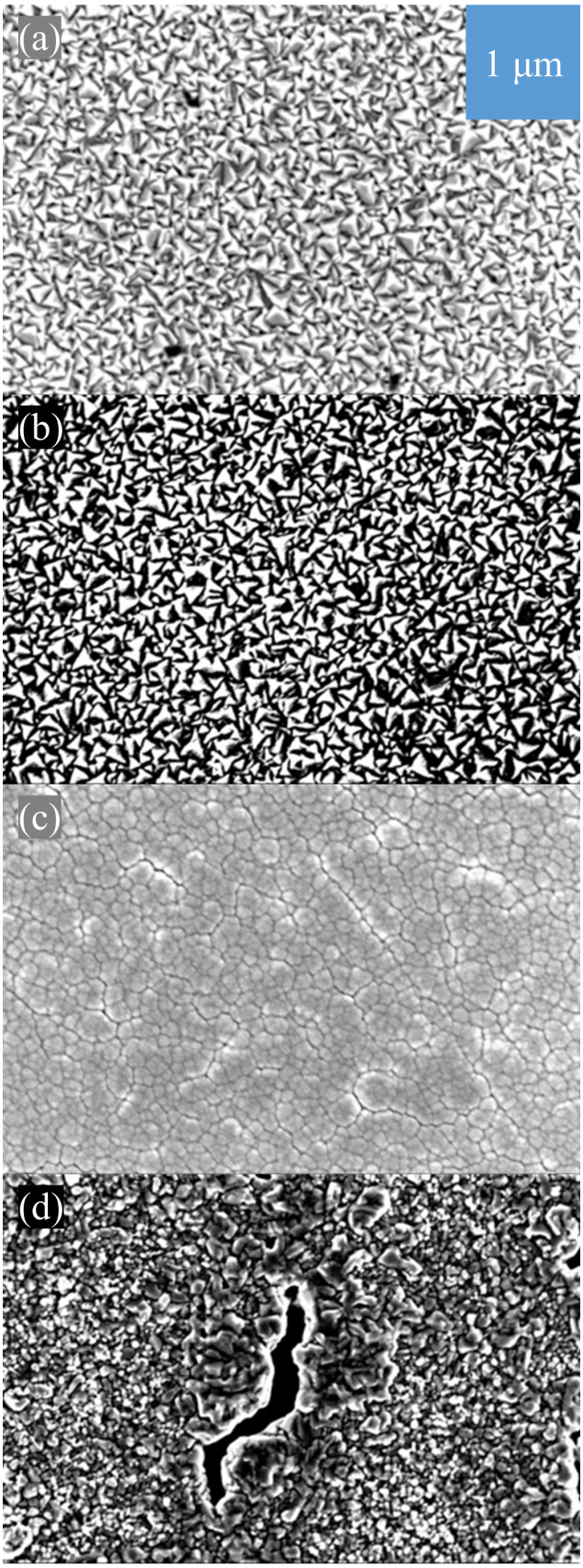

图 4. 铌基底上 2 μm 厚的铌$_3$锡（a、b）和钒$_3$硅（c、d）薄膜的表面扫描电子显微镜图像：（a、c）沉积态；（b、d）经 950 °C 退火后。

厚度对应变的影响。双轴薄膜系统中的内应变（ϵ）可用线性关系表示，其中面内应力相等（$\delta = \delta_{11} = \delta_{22}$）：$\epsilon = (2\,S_1 + 1/2\,S_2 \sin^2\phi)\;\delta$；$\phi$ 是薄膜法线与衍射面法线之间的夹角，S_1 和S_2 是 X 射线弹性常数。在弹性各向同性情形下，这些常数由杨氏模量（E）和泊松比（υ）决定，分别为 $-\upsilon/E$ 和 $(1+\upsilon)/E$[36]。在多晶薄膜系统中，当沉积过程超过初始瞬时应力阶段（厚度为 < 10nm）后 [35]，内应力会随薄膜厚度（或在沉积速率固定时随沉积时间）增加。这种正相关性虽会受到生长中断时的应力松弛效应和加热效应的轻微影响，但仍表明 2 µm 厚的薄膜中存在较高应变；然而，较厚薄膜溅射过程中的高面内应力会导致塑性变形，这可由观察到的较小晶粒尺寸和较高的晶界密度（图 4a）看出。

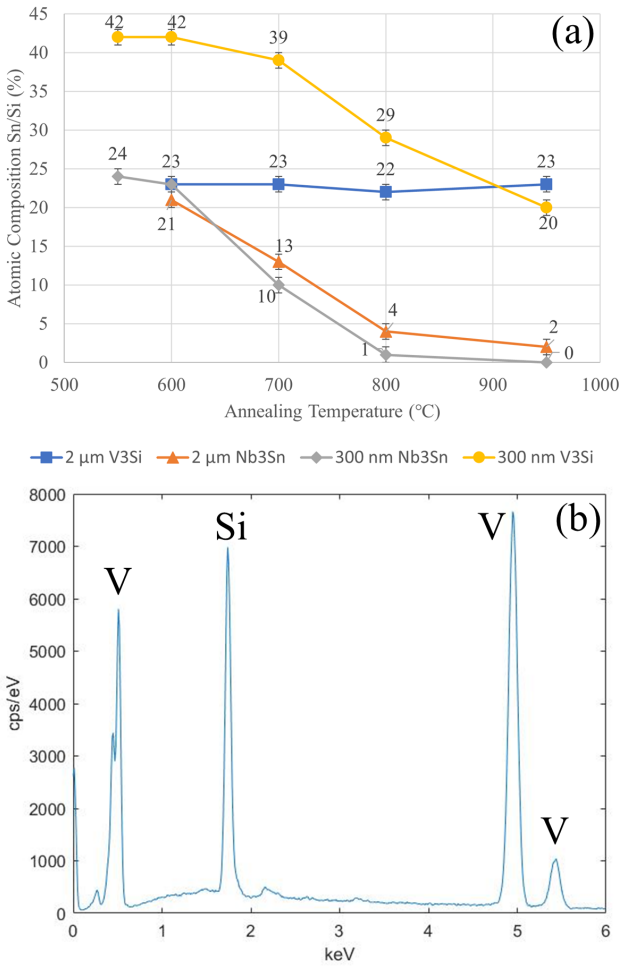

图 5. (a) 对于沉积在铌基底上的 2 μm厚薄膜以及沉积在铜基底上的300 nm厚薄膜（见第3.3节），Nb_3Sn和V_3Si薄膜中的Sn/[Sn+Nb]或Si/[Si+V]比值随退火温度的变化。注意，铜基底样品中较高的Si比值是由于计算时排除了Cu信号。 2 μm厚薄膜中沉积态Sn/Si成分为23–25%。(b) 在 2 μm厚V_3Si薄膜上采集的EDS能谱示例，用于生成成分数据集。

此外，我们无法完全解释溅射铌$_3$锡薄膜在退火过程中的锡损失，即锡/(铌+锡)原子比随退火温度升高而降低（图5a）。值得注意的是，先前有关铌$_3$锡溅射的研究中也反复观察到这种锡损失现象 [6, 12]。在所研究的退火温度下，由于纯锡相的汽化温度较低（例如，10^{-6}Torr 下为 800°C），因此预计不会存在纯锡相，所以我们主要考虑薄膜中的铌-锡合金相。根据铌-锡相图 [3]，沉积态薄膜的锡原子比为 23–25%，表明富锡相（铌$_6$锡$_5$ 和铌锡$_2$）含量极少；X射线衍射中也未观察到这些富锡相。在没有锡或锡-富锡相；根据 23–25% 的锡比例，本研究预计仅存在 Nb_3Sn，但沉积后，X射线衍射未显示任何可检测到的 Nb_3Sn 衍射峰；晶态 Nb_3Sn 相的相变温度极高（>2100 °C），因此不太可能是锡损失的原因。因此，我们怀疑生成了

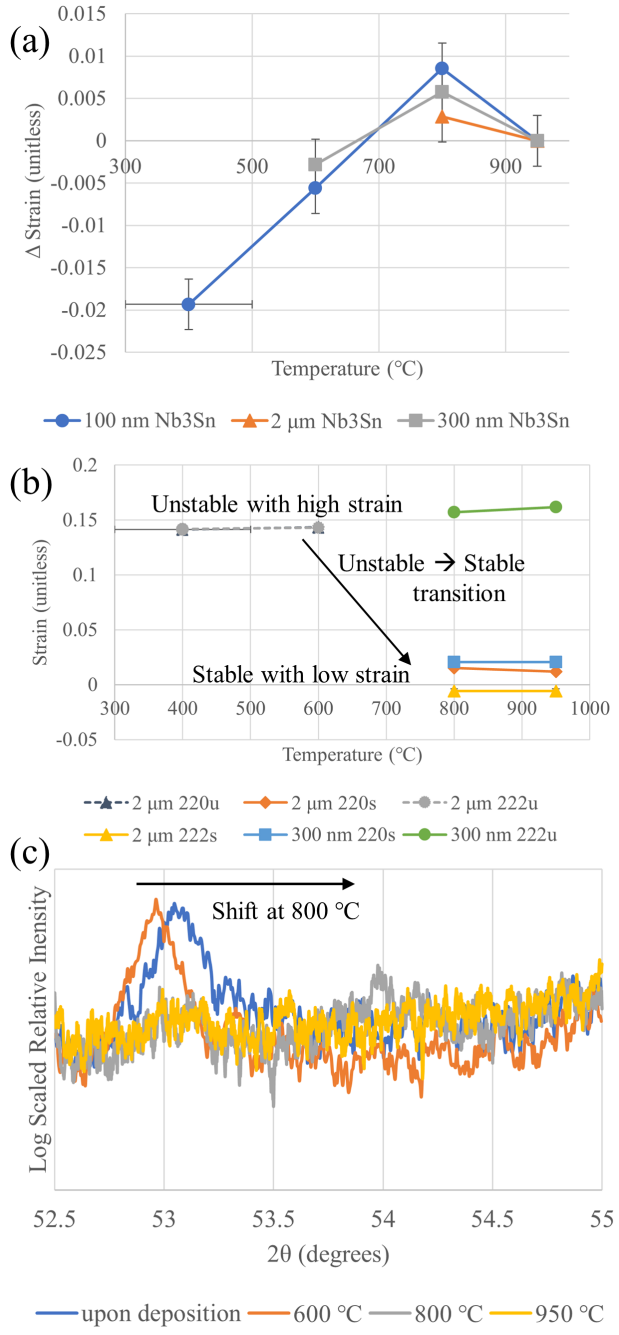

图6。(a) 对 100 nm 和 2 μm 厚的铌基底 Nb_3Sn 薄膜以及铜基底上的 300 nm Nb_3Sn 薄膜，随退火温度变化的相对应变，该值已按高温退火极限归一化。(b) 分别根据铌和铜基底上 2 μm 和 300 nm 厚 V_3Si 薄膜的稳定 (s) 和不稳定 (u) (220) 衍射峰偏移计算出的温度相关应变图。(c) 2 μm 厚 V_3Si 薄膜的 X 射线衍射图谱示例，显示了用于生成应变图的稳定和不稳定 (220) 衍射峰。

薄膜中的非晶态 Nb_3Sn 相。采用非平衡加工技术时曾有这类非晶相的报道 [38, 39]。这可能会通过生成 α-Nb 导致锡合金损失，也能解释为何在 800 °C 以上退火时出现 Nb_3Sn 衍射峰，这很可能对应于结晶温度。对此还需进一步研究。

3.2.2. *2 μm 厚 V_3Si 薄膜与厚 Nb_3Sn 薄膜*

不同，沉积态的 2 μm 厚 V_3Si 薄膜（图6b）表现出 15% 的高应变，这支持了厚（> 10nm）多晶薄膜在弹性情形下应变与薄膜厚度呈正相关的观点。初始薄膜的 Si 含量接近化学计量比（~ 23%），如图5b所示。

退火后，V_3Si 薄膜在所有温度下均显示出恒定的硅浓度；见图5a。相比之下，薄膜内部的应变显著得到缓解，并且在800 °C至950 °C之间，结构由不稳定的V_3Si结构转变为稳定结构（图6b）。通过图6c中（220）和（222）衍射峰的偏移可以观察到这一结构转变。这些现象表明，热退火有助于降低厚溅射薄膜中的应变并实现结构稳定化。然而，如图4d所示，薄膜在600 °C首次退火后开始出现大裂纹，同时随着温度升高，晶粒形状逐渐趋于更加棱角分明。尽管热弛豫已降低了相当一部分晶格应变，但溅射沉积所引起的高应变仍是产生裂纹的原因。

3.3. 铜基底上的铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜：三元合金体系

通过研究Nb-Sn [3]和V-Si [45],的温度－原子百分比相图，以及Cu-Nb-Sn [40, 41, 42] 和Cu-V- Si [43, 44], 的三元素成分相图，我们可以深入了解薄膜在退火过程中经历的相变。

如图 7a 和 7c 所示，采用 550 °C 原位加热台，在铜基底上溅射沉积了厚度为 300 nm 的铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜。退火后，由于生成了铜-锡相或铜-硅相，两种薄膜的晶粒结构均发生显著变化。沉积在铜表面时，铌$_3$锡晶粒起初呈圆形，并聚集成指状结构（图 7a）；经过 950 °C 退火后，它们重新熔化，形成小型角状晶粒，并聚集在密度不同的区域（图 7b）。相比之下，钒$_3$硅晶粒沉积后呈指状图案（图 7c）；经过 950 °C 退火后，则形成小型角状晶粒，表面还散布着大型斑块（图 7d）。总体而言，随着温度升高，晶粒呈现角化趋势，图案也随之重构。

薄膜中的三元相变涉及铜合金，是决定薄膜性能的主要因素。如图5a所示，沉积在铜基底上的 300 nm Nb_3Sn 薄膜会发生锡损失，这与沉积在铌基底上的2 μm 厚薄膜类似，但机制有所不同。根据 Nb-锡-铜相图，[40, 41, 42], 铜锡相和 Nb-Sn相在低温下形成（例如，675 °C [40]），这些铜锡相在大气压下于 800 °C 转变为液相 [41], ；而在高温下（例如 1000 °C [42]），仅存在 Nb_3Sn 和铜。在我们的研究中，高真空退火使其蒸发。

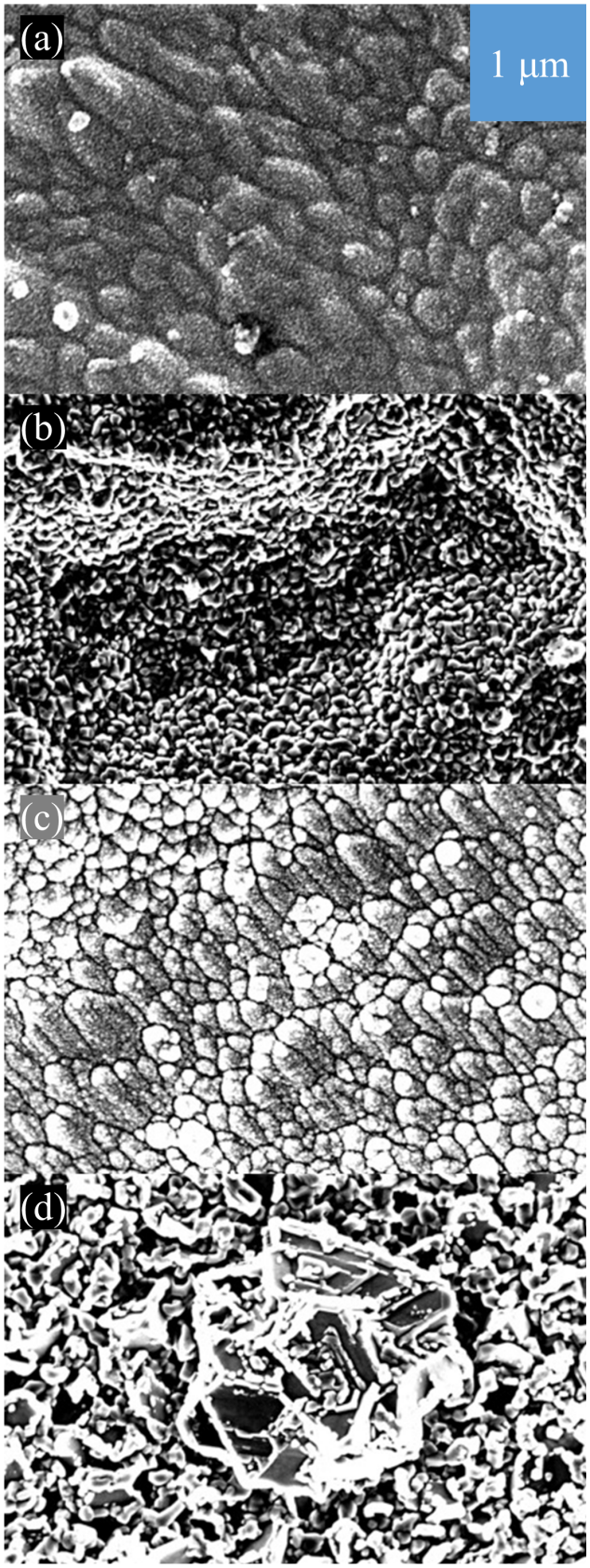

图 7. 铜基底上 300 nm 铌$_3$锡（a、b）和钒$_3$硅（c、d）薄膜的表面扫描电子显微镜图像：（a、c）为沉积态，（b、d）为经 950 °C 退火后。

铜锡相，导致锡随着温度升高而持续损失。此外，我们观察到所有温度下均有低强度的 Nb_3Sn 衍射，而低温下则出现了可能来自铜锡相及其他 Nb-Sn相的重叠 X射线衍射峰。这些观察结果与相图中高温下存在 Nb_3Sn 相符，尽管薄膜的大部分已蒸发。

与铌-锡-铜体系不同，钒-硅-铜相图 [43, 44]显示，低温下（例如，700 °C[43]）存在铜-硅相和钒-硅相，但高温下（例如，800 °C [44]）不存在液相。相反，这些相会转变为钒-硅相和铜相。在我们的研究中，如图5a所示，由于在 550 °C 原位 加热沉积过程中生成了铜-硅相，Si/(Si+V) 比率起初高达 42% ；请注意，铜信号很明显，但未纳入计算。退火后，Si/(Si+V) 比率在 950 °C 时降至 20%。这一现象有力地支持了相图中铜-硅相的消失；因此，预计退火薄膜中仅存在钒-硅相及一些铜金属夹杂物。我们的衍射数据表明，这些钒-硅相包括稳定的 (220) 和不稳定的 (222) 钒$_3$硅结构。

4. 结论与展望

在本研究中，我们证明了对溅射薄膜进行退火，能够制备出性能良好的铌$_3$锡和钒$_3$硅表面，有望用于超导射频腔体内部。我们观察到，退火对于释放薄膜中的应变并促进晶粒生长是必要的。对于我们的铌$_3$锡样品，最佳结果出现在再结晶的100纳米薄膜上；在 950 °C 下会形成较大的晶粒退火。这些薄膜也很光滑，表面缺陷极少。2 μm 铌$_3$锡薄膜无法克服溅射过程中产生的内应力和塑性变形，并且可能会形成非晶铌-锡相，导致退火时锡几乎完全损失。相比之下，钒$_3$硅样品在高温下仍保持化学计量比，同时晶粒形状转变得更加棱角分明。最有趣的是，这些薄膜表现出的特性与钒$_3$硅的不稳定相和稳定相有关。在2 μm薄膜中，800 °C 下发生了从不稳定相到稳定相的完全转变，同时化学计量比保持稳定。由于我们观察到了这种转变，且高温下仍保持正确的化学计量比，因此判定这些钒$_3$硅薄膜制备成功。

对于铜基底样品，550 °C原位加热沉积以及随后的低温退火会生成 Cu-Si 和 Cu-Sn 相。这些相在高温下发生转变，使薄膜中析出高浓度的铜夹杂物。铜杂质和含铜相可能会对铜腔内铌$_3$锡/钒$_3$硅薄膜的超导射频性能产生不利影响。在未来的研究中，我们将考虑在铜与超导层之间使用超薄缓冲层，以避免这种影响 [27]。

在我们的结果中，我们观察到了与先前研究中类似的锡损失 [6]。我们希望找到防止这种损失的方法，例如尽量减少强烈过冷，避免形成无序的 Nb-Sn 相，或在退火过程中采用封装。我们希望在获得退火带来的益处（如再结晶和应变消除）的同时，避免锡损失和开裂等现象。由于 100 nm Nb_3Sn 薄膜取得了成功，未来的研究进一步考察类似厚度的薄膜将十分重要，以

优化晶粒生长和射频性能。

数据可用性声明

支持本研究结论的数据可在合理请求后向作者获取。

利益冲突

作者声明不存在竞争性经济利益。

致谢

本研究得到美国国家科学基金会项目（资助编号 PHY-1549132）及 Center for Bright Beams 的支持。本研究使用了康奈尔大学材料研究中心共享设施；这些设施由美国国家科学基金会材料研究科学与工程中心计划（DMR-1719875）资助。

参考文献

[1]Howard K、Liepe M 和 Sun Z 2021年 用于超导射频腔的溅射铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜的热退火 *Proc. SRF'21*（美国密歇根州东兰辛）82-85 doi: 10.18429/JACoW-SRF2021-SUPFDV009

[2]Grassellino A 等 2017年 通过低温氮注入，使铌超导谐振器在加速梯度高达 45 MVm^{-1} in 时获得前所未有的品质因数 *Super-cond. Sci. Technol.***30** 9 doi: 10.1088/1361- 6668/aa7afe[3]Posen S 和 Hall D L 2017年 Nb$_3$锡超导射频腔：制备、结果、性能与展望*Supercond.Sci. Technol.* **30**33004 doi: 10.1088/1361- 6668/30/3/033004[4] Ilyina E A 等 2019年 在铜衬底上开发用于超导射频应用的溅射铌$_3$锡薄膜 *Supercond.* 《科学与技术》32 035002 doi: 10.1088/1361-6668/aaf61f[5]Valles N 和 Liepe M 2011 铌的超热场：理论与实验，《SRF'2011会议录》（美国伊利诺伊州芝加哥）293-301 https://accelconf.web.cern.ch/SRF2011/papers/tuioa05.pdf[6]Sayeed M N 等，2021年，采用单靶材磁控溅射制备的铌$_3$锡薄膜的性能，《应用表面科学》541 148528 doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148528[7] Keckert S 等，2019年，用于超导腔的铌$_3$锡临界场，《超导科学与技术》32 075004 doi: 10.1088/1361-6668/ab119e[8] Catelani G 和 Sethna J P，2008年，高-κ London极限下超导体超热场的温度依赖性，《物理评论B》78 224509 doi: 10.1103/PhysRevB.78.224509[9] Porter R D 等，2019年，康奈尔大学铌$_3$锡超导射频腔的进展，《NAPAC'19会议录》37-40 doi: 10.18429/JACoW-NAPAC2019- MOYBB3[10] Estrin F L 等，2021年，利用高功率脉冲磁控溅射制备钒$_3$硅超导薄膜，发表于第九届薄膜与突破射频超导极限新思路国际研讨会 https://indico.jlab.org/event/405/contributions/8111/[11]Deambrosis S M 等，2007年，铌$_3$锡和钒$_3$硅的进展，《SRF'2007会议录》（中国北京）392-399 http://accelconf.web.cern.ch/accelconf/srf2007/PAPERS/WE203.pdf[12]Sayeed M N 等，2019年，通过多层顺序磁控溅射生长的铌$_3$锡薄膜的结构和超导性能，《合金与化合物杂志》800 272–278 doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.017[13] Lee J 等，2019年，采用气相扩散法在铌上制备的铌$_3$锡的原子尺度分析及其在超导射频腔应用中的关联研究，《超导科学与技术》32 024001 doi: 10.1088/1361-6668/aaf268[14] Barzi E 等，2016年，在铌基底上合成超导铌$_3$锡涂层，《超导科学与技术》29 015009 doi: 10.1088/0953-2048/29/1/015009[15]Sun Z 等，2021年，通过直接电化学沉积制备化学计量比准确且表面粗糙度低的铌$_3$锡薄膜，《会议录》

《SRF'21会议录》（美国密歇根州东兰辛）710-713 doi: 10.18429/JACoW-SRF2021-WEOTEV03[16]Sun Z 等，2019年，在铌基底上电镀锡薄膜以生成铌$_3$锡薄膜并进行后续激光退火，《SRF'19会议录》（德国德累斯顿）51-54 doi: 10.18429/JACoW- SRF2019-MOP014[17] Xiao L 等，2019年，采用高功率脉冲磁控溅射在铜上沉积铌$_3$锡薄膜的技术研究，《SRF'19会议录》（德国德累斯顿）846-847 doi: 10.18429/JACoW-SRF2019-THP008[18] Becker C 等，2015年，用于超导射频腔应用的铌$_3$锡表面层分析，《应用物理快报》106 082602 doi: 10.1063/1.4913617[19]Posen S 等，2021年，铌$_3$锡超导射频腔的进展：迈向首批实用加速器应用，《超导科学与技术》34 025007 doi: 10.1088/1361-6668/abc7f7[20]Eremeev G 等，2020年，杰斐逊实验室的铌$_3$锡多单元腔镀膜系统，《科学仪器评论》91 073911 doi: 10.1063/1.5144490[21]Sch¨afer N 等，2020年，动力学诱导的低温铌$_3$锡薄膜合成，《应用物理学杂志》128 133902 doi: 10.1063/5.0015376[22] Ito R 等，2019年，用于超导多层结构的铌$_3$锡薄膜镀膜方法，《SRF'19会议录》（德国德累斯顿）628-631 doi: 10.18429/JACoW-SRF2019-TUP077[23] Lu M 等，2019年，在铜基底表面电化学沉积铌$_3$锡，《SRF'19会议录》（德国德累斯顿）624-627 doi: 10.18429/JACoW-SRF2019-TUP076[24] Ge M 等，2019年，康奈尔大学的化学气相沉积镀铜基底超导射频腔研究，《SRF'19会议录》（德国德累斯顿）381-385 doi: 10.18429/JACoW-SRF2019-TUFUB8 [25] Godeke A 等，2006年，用于射频腔的铌$_3$锡，劳伦斯伯克利国家实验室 https://escholarship.org/uc/item/6d3753q7[26] Rosaz G 等，2015年，采用磁控溅射为超导射频腔开发铌$_3$锡涂层，《SRF'15会议录》（加拿大不列颠哥伦比亚省惠斯勒）691-694 doi: 10.18429/JACoW-SRF2015-TUPB051[27] Fernandez S，2020年，在铜基底上磁控溅射沉积铌$_3$锡和钒$_3$硅薄膜，用于超导射频应用，发表于Nb$_3$SnSRF'20 https://indico.classe.cornell.edu/event/1806/contributions/1491/[28]Zhang W 等，2021年，薄膜合成绝缘体上超导体 A15 型钒硅化物 《科学报告》11 2358 doi: 10.1038/s41598- 021-82046-1[29]Tan W 等，2017年，采用直流磁控溅射在铜上沉积铌$_3$锡薄膜，《SRF'17 会议论文集》512-515 doi: 10.18429/JACoW- SRF2017-TUPB055[30] Doherty R D 等，1997年，再结晶中的当前问题：综述，《材料科学与工程 A》238 219-274 doi: 10.1016/S0921-5093(97)00424-3[31]Bussiere J F 等，1980年，4.2 至 300 K 下多晶铌$_3$锡的杨氏模量，《应用物理学杂志》51 1024 doi: 10.1063/1.327730[32] Humphreys F J 和 Hatherly M，《再结晶及相关退火现象》，第2版，爱思唯尔有限公司，阿姆斯特丹，2004年。[33]Schelb W，1981年，电子显微镜观察青铜法加工的多芯铌$_3$锡，《材料科学杂志》16 2575–2582 doi: 10.1007/BF01113599[34]Jain A 等，2013年，材料计划：一种加速材料创新的材料基因组方法，《APL材料》1 011002 doi: 10.1063/1.4812323[35] Abadias G 等，2018年，薄膜与涂层中的应力：现状、挑战与展望，《真空科学与技术杂志 A》36 020801 doi: 10.1116/1.5011790[36]Leib J S，沃尔默－韦伯金属薄膜中晶粒结构与应力的关系，麻省理工学院，2018年。[37]Vink T J 等，1993年，直流磁控溅射沉积钨薄膜中的应力、应变和微观结构，《应用物理学杂志》74 15 doi: 10.1063/1.354842[38] Matsuki K 等，1988年，通过单质粉末机械合金化制备的新型非晶铜-铌-（硅、锗或锡）合金，《材料科学与工程》97 47-51 doi: 10.1016/0025-5416(88)90010-9[39] Masumoto T 等，1980年，延展性铌基非晶合金的超导性，《日本金属学会会刊》21 115-122 doi: 10.2320/mater- trans1960.21.115[40] Neijmeijer W L 和 Kolster B H，1987年，675 °C 下的铌-锡-铜三元系，《国际材料研究杂志》78 730-737 doi: 10.1515/ijmr-1987-781009[41]Pan V M 等，1980年，铌-锡-铜合金中的相平衡与超导性能，苏联[42] Hopkins R H 等，1977年，铜-铌-

锡和铜-铌-锗 《冶金学会会刊*A*辑》**8** 91-97 doi: 10.1515/ijmr-1987-781009[43]Reid J S 等, 1992年, （铬、钼、铌、钽、钒或钨）-硅-铜三元系的热力学 《材料研究杂志》**7** 2424-2428 doi: 10.1557/JMR.1992.2424[44] Savitskii E M 等, 1979年, 铜对过渡金属结构和超导性能的影响 《无机材料》**15** 512-515[45] Okamoto H 等, 2010年, 硅-钒（硅-钒）《相平衡与扩散杂志》**31** 409–410 doi: 10.1007/s11669-010-9733-5

附录

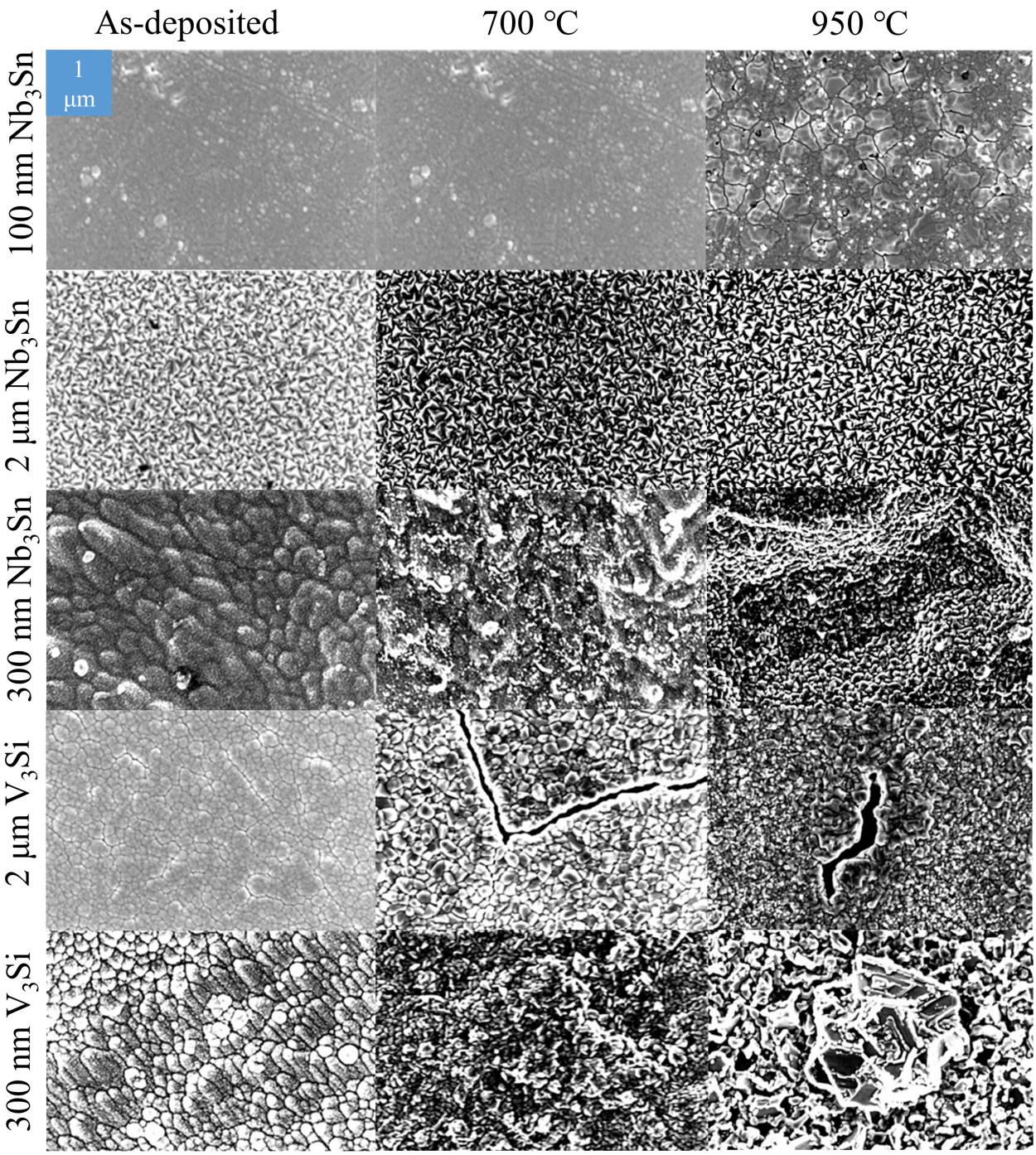

图 S1。　　SE所有样品在沉积后、经 700 °C 退火后以及经 950 °C 退火后的 M 图。

表 S1. 铌$_3$锡、钒$_3$硅（稳定相与不稳定相）、铌和铜基底，以及其他可能相关相（铌锡$_2$, 铌$_6$锡$_5$, 钒$_5$硅$_3$, 钒$_6$硅$_5$, 铌$_3$铜、钒$_3$铜 铜$_{15}$硅$_4$, 铜$_3$硅$_4$, 和钒（不稳定相），引自参考文献 [34]）的X射线衍射（XRD）峰。对于铌锡$_2$, 铌$_6$锡$_5$, 钒$_5$硅$_3$, 和钒$_6$硅$_5$ 的峰，我们仅列出了显著峰位。

ID	2θ	plane	ID	2θ	plane	ID	2θ	plane
$NbSn_2$	31.5	131	**V_3Cu-cubic**	43.2	220	**Nb_3Sn**	62.8	320
Nb_3Sn	33.6	200	**$Cu_{15}Si_4$**	43.8	332	**Nb_3Sn**	65.5	321
$NbSn_2$	34.2	133	**V_5Si_3**	44.1	411	**V_3Si-unstable**	65.7	222
$Cu_{15}Si_4$	34.6	321	**V_3Si-unstable**	45.1	211	**V_3Si-stable**	69.2	222
V_3Si-unstable	36.5	200	**$Cu_{15}Si_4$**	45.8	422	**Nb**	69.3	211
Nb_6Sn_5	37.2	26	**V_3Cu-tetragonal**	46.8	4	**V-unstable**	69.6	220
$NbSn_2$	37.3	117	**V_5Si_3**	47.2	222	**Nb_3Sn**	70.6	400
Nb_3Sn	37.7	210	**V_3Si-stable**	47.4	211	**V_3Si-unstable**	71.8	321
Nb	38.3	110	**V-unstable**	47.6	200	**V_3Si-stable**	72.5	320
V_3Si-stable	38.3	200	**$Cu_{15}Si_4$**	47.8	510	**Nb_3Cu**	71.3	422
Nb_6Sn_5	38.5	222	**V_3Cu-tetragonal**	49.4	200	**Cu**	74	220
Nb_3Cu	39.3	220	**Cu_3Si**	49.5	4	**V_3Si-stable**	75.7	321
V_5Si_3	39.4	321	**Cu**	50.4	200	**V_3Si-unstable**	77.6	400
$NbSn_2$	40.9	224	**Cu_3Si**	50.6	200	**V-stable**	78.3	211
V-unstable	40.9	111	**V_3Si-unstable**	52.6	220	**V_3Cu-cubic**	79.1	422
Nb_3Sn	41.5	211	**Nb**	53.3	200	**Nb_3Sn**	80.5	420
V_3Cu-tetragonal	41.7	112	**Nb_3Sn**	54.4	310	**V_3Si-stable**	82	400
V_6Si_5	42.3	321	**V_3Si-stable**	55.3	220	**Nb**	82.1	220
Cu	42.3	111	**Nb_3Cu**	56.9	400	**Nb_3Sn**	82.9	421
V-stable	42.7	110	**V_3Si-unstable**	59.4	310	**V-unstable**	84.1	311
V_6Si_5	42.8	132	**Nb_3Sn**	60.1	222	**Nb_3Sn**	85.3	322
V_3Si-stable	43	210	**V-stable**	62	200	**V-unstable**	88.7	222
V_5Si_3	43	420	**V_3Si-stable**	62.5	310	**V_3Si-unstable**	88.9	420
Cu_3Si	43.2	112	**V_3Cu-cubic**	62.7	400	**Cu**	89.8	311

表 S2. 所有检测到的峰相对于已知峰位的应变。

2 um V3Si	peak plane (2theta)												
temperature (C)	200s (38.3)	210s (43)	211s (47.4)	220u/s (52.6/55.3)	222u/s (65.7/69.2)	320s (72.5)	321s (75.7)	400s (82)					
25				0.141414	0.1416167			-0.0091019					
600				0.143407	0.1431387			-0.0091019					
800	-0.00371	0.010709926	0.002333	0.0154283	-0.0056307		0.0069136	-0.0091019					
950	-0.00371	0.0129835	0.006355	0.0119857	-0.0056307	0.004912598	0.0092106	-0.0091019					
100 nm Nb3Sn	peak plane (2theta)												
temperature (C)	200 (33.6)	210 (37.7)	211 (41.5)	320 (62.8)	321 (65.6)	400 (70.6)	421 (82.9)						
25	-0.03165			0.007852	-0.01337		0.002509						
600	-0.01792				-0.01337	0.000687	0.004506						
800	-0.00378	-0.00833	-0.01311	0.003501	-0.00941	0.00817	0.003506						
950	-0.01232	-0.00833	-0.01311	0.004946	-0.01073	0.006914	0.000522						
2 um Nb3Sn	peak plane (2theta)												
temperature (C)	200 (33.6)	210 (37.7)	211 (41.5)	310 (54.4)	320 (62.8)	321 (65.6)	400 (70.6)	421 (82.9)	322 (85.3)				
25		-0.008331347		-0.02744									
600				-0.02263									
800	-0.0066434	-0.018277662	-0.0086	-0.02585	0.004946	-0.008075188	-0.009077		-0.11031				
950	-0.009488	-0.018277662	-0.0086	-0.02101	0.004946	-0.010732407	-0.00787	0.000522439	-0.11031				
300 nm Nb3Sn	peak plane (2theta)												
temperature (C)	200 (33.6)	210 (37.7)	310 (54.4)	320 (62.8)	420 (80.5)	421 (82.9)	322 (85.3)						
550		-0.00581											
600	-0.00949	-0.00581											
800	-0.0009	-0.02073	0.016175	0.010778	0.009809	0.004506	-0.12049						
950	-0.00664	-0.01084		0.015205	0.014072		-0.11966						
300 nm V3Si	peak plane (2theta)												
temperature (C)	200u (36.5)	200s (38.3)	210s (43)	211u (45.1)	211s (47.4)	220s (55.3)	310u (59.4)	310s (62.5)	222u (65.7)	320s (72.5)	400u (77.6)	400s (82)	420u (88.9)
550													
600			-0.0049							-0.00108			0.151889
800	0.147913	-0.00121	-0.0049	0.15903	0.014506	0.020642	0.171245	-0.00709	0.157062	-0.0058	0.157251	-0.00317	0.158064
950			-0.0005			0.020642			0.161794			-0.00016	0.149852