



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 170** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **H 01 L 39/24, C 23 C 14/34**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000130355/28, 04.12.2000
(24) Дата начала действия патента: 04.12.2000
(30) Приоритет: 27.06.2000 KZ 2000/0711.1
(46) Дата публикации: 20.02.2003
(56) Ссылки: EP 462906 A2, 27.12.1991. EP 487240 A2, 27.05.1992. Сверхпроводящие материалы /Под ред. Е.М. Савицкого. - М.: Металлургия, 1976, с.18-23. US 4927513 A, 22.05.1990. US 5034374 A, 23.07.1991. US 4316785 A, 23.02.1982. RU 2030811 C1, 10.03.1995.
(98) Адрес для переписки:
480082, Республика Казахстан, г.Алматы,
ул.Ибрагимова, 1, ИЯФ НЯЦ РК

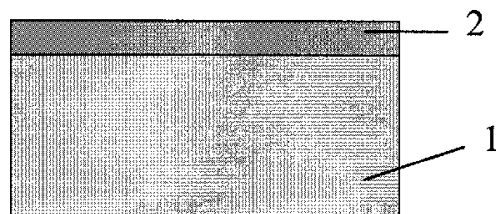
(71) Заявитель:
Дочернее государственное предприятие
"Институт ядерной физики" Национального
ядерного центра Республики Казахстан (KZ),
Товарищество с ограниченной
ответственностью "СИМПЛА" (KZ)
(72) Изобретатель: Тулеушев Адил Жианшахович
(KZ),
Тулеушев Юрий Жианшахович (KZ), Володин
Валерий Николаевич (KZ), Лисицын Владимир
Николаевич (KZ), Ким Светлана Николаевна
(KZ), Асанов Александр Бикетович (KZ)
(73) Патентообладатель:
Дочернее государственное предприятие
"Институт ядерной физики" Национального
ядерного центра Республики Казахстан (KZ),
Товарищество с ограниченной
ответственностью "СИМПЛА" (KZ)

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЛЕНОЧНОГО ПОКРЫТИЯ И ПРОВОДНИК НА ЕГО ОСНОВЕ

(57) Изобретение относится к области формирования пленочных сверхпроводников, сверхпроводящих композиций и проводников на их основе. Способ включает магнетронное распыление материала мишени в потоке плазмы и осаждение его на подготовленную поверхность металлической подложки, перемещаемой относительно мишени. При этом в качестве мишени используют свинец, формирование покрытия ведут послойным осаждением частиц свинца при температуре подложки не выше 150°C и скорости роста толщины покрытия по меньшей мере 0,5 нм·с⁻¹ с преимущественной ориентацией кристаллов на поверхности пленки (200). Поддержание температуры подложки осуществляют соотношением времени пребывания подложки по меньшей мере в одном потоке плазмы, формирующем покрытие, и охлаждением вне его. Проводник включает сверхпроводящее пленочное покрытие, полученное по указанному способу, а в качестве материала подложки - металл, выбранный из группы 1В Периодической системы, или сплав из указанных металлов. При этом поверх сверхпроводящего свинцового пленочного покрытия проводник может содержать покрытие из металла, выбранного из группы 1В Периодической

системы, или сплава из указанных металлов. В результате получается сверхпроводник с высоким значением критического тока по упрощенной технологии. 2 с. и 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.

а



б





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 199 170** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **H 01 L 39/24, C 23 C 14/34**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000130355/28, 04.12.2000
(24) Effective date for property rights: 04.12.2000
(30) Priority: 27.06.2000 KZ 2000/0711.1
(46) Date of publication: 20.02.2003
(98) Mail address:
480082, Respublika Kazakhstan, g.Almaty,
ul.Ibragimova, 1, IJaF NJaTs RK

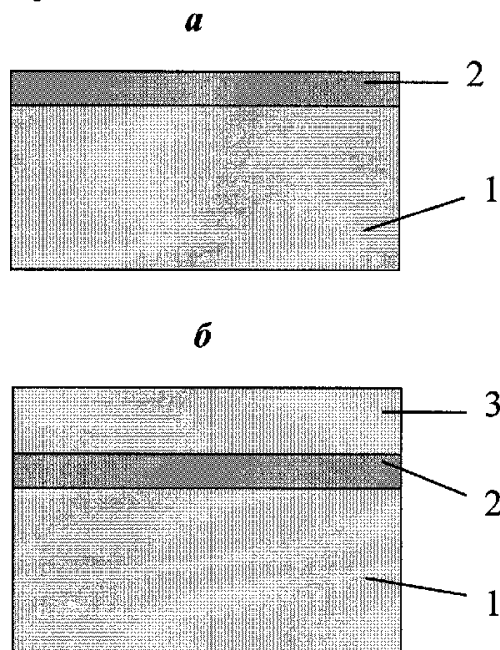
(71) Applicant:
Dochernee gosudarstvennoe predpriatie
"Institut jadernoj fiziki" Natsional'nogo
jadernogo tsentra Respubliki Kazakhstan (KZ),
Tovarishchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "SIMPLA" (KZ)
(72) Inventor: Tuleushev Adil Zhianshakhovich
(KZ),
Tuleushev Jurij Zhianshakhovich (KZ), Volodin
Valerij Nikolaevich (KZ), Lisitsyn Vladimir
Nikolaevich (KZ), Kim Svetlana Nikolaevna
(KZ), Asanov Aleksandr Biketovich (KZ)
(73) Proprietor:
Dochernee gosudarstvennoe predpriatie
"Institut jadernoj fiziki" Natsional'nogo
jadernogo tsentra Respubliki Kazakhstan (KZ),
Tovarishchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju "SIMPLA" (KZ)

(54) **METHOD FOR PRODUCING SUPERCONDUCTING FILM COATING AND CONDUCTOR BUILT AROUND IT**

(57) Abstract:

FIELD: film superconductors, superconducting compounds, and conductors built around them. SUBSTANCE: method includes magnetron spraying of target material in plasma flow and its deposition onto specially prepared metal substrate movable relative to target. Target material used for the purpose is lead; coating is produced in the course of layer-by-layer deposition of lead particles at substrate temperature not over 150 C and rate of growth of coating thickness at least 0.5 nm.s⁻¹ with privileged orientation of chips on film surface 200. Substrate temperature is maintained within desired limits by controlling substrate residence time ratio in at least one plasma flow, coating production, and its cooling down. Conductor has superconducting film coating produced by above- described method, substrate material being metal chosen from 1B group of periodic system or alloy of mentioned metals. In addition to superconducting lead film coating conductor may be covered with coating of metal chosen from 1B group of periodic system or alloy of mentioned

metals. EFFECT: enhanced critical current of conductor; facilitated manufacture. 3 cl, 2 dwg, 1 tbl



Изобретение относится к области формирования пленочных сверхпроводников, сверхпроводящих композиций и проводников на их основе и может быть использовано в электротехнической, радиотехнической, медицинской и других отраслях промышленности.

Известен способ формирования высокотемпературного сверхпроводника на поверхности металлической подложки (заявка ЕПВ 0490784, кл. Н 01 L 39/24, С 04 В 35/00, 1990), в котором сверхпроводящая тонкая пленка содержит кристаллическую сверхпроводящую фазу, характеризующуюся кубической осью кристаллографической ячейки, и предусмотрено формирование на поверхности подложки, содержащей серебро, золото или платину, пленки материала-предшественника, содержащего висмут, свинец, медь и комбинацию щелочноземельного кальция со стронцием и 0-10% бария, впоследствии термически превращаемого в сверхпроводящую тонкую пленку с кубической ориентацией кристаллографической ячейки.

Способ достаточно сложен технологически, так как предусматривает большое количество операций и не обеспечивает получение проводников с высоким значением критического тока, используемых для изготовления мощных электромагнитов.

Известен также способ получения сверхпроводящих пленок из нитрида ниобия с высоким значением критической температуры (патент США 4726890, кл. С 23 С 14/34, 1988), в соответствии с которым формирование пленки нитрида ниобия осуществляют реакционным магнетронным распылением ниобия на подложку в реакционной газовой смеси высокочистых аргона и азота в вакууме 10^{-8} Торр при поддержании температуры подложки равной 20°C и постоянного давления в процессе распыления ниобия 16-21 мТорр, парциального давления азота в пределах 3-4 мТорр, парциального давления газа носителя - аргона 12,9-17 мТорр.

Способ нанесения пленочного покрытия из нитрида ниобия достаточно сложен технически и технологически.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является способ формирования сверхпроводящих тонких пленок (заявка ЕПВ 0462906, кл. Н 01 L 39/24, 1990) на подложке путем магнетронного распыления оксидного соединения, в котором подложку и мишень располагают в вакуумной камере параллельно друг другу с возможным перемещением одной относительно другой.

Способ позволяет получить сверхпроводящее пленочное покрытие, но с малым значением критического тока.

Известны конструкции сверхпроводников на основе сверхпроводящих пленочных покрытий.

Известен высокотемпературный сверхпроводник (патент Германии 294155, Н 01 В 12/00, 1993), в котором гибкий проволочный или ленточный сердечник из неэлектропроводного материала окружен слоем сверхпроводящего материала, причем между сердечником и этим слоем имеется обеспечивающий адгезию промежуточный

слой. Вся структура окружена слоем с нормальной проводимостью, имеющим высокую тепло- и электропроводность, причем между высокотемпературным сверхпроводящим слоем и слоем с нормальной проводимостью может находиться адгезионный слой. Проводник отличают высокая прочность на растяжение и пластичность.

Сверхпроводник по своей конструкции предполагает достаточно сложную технологию изготовления вследствие большого количества операций и не может быть применен в устройствах, использующих большую силу тока, из-за проблемы отвода тепла.

Известен также композитный сверхпроводящий слой (заявка ЕПВ 0300499, кл. Н 01 L 39/24, 39/08, 1987), в котором пленки высокотемпературного сверхпроводника формируют на подложках, имеющих буферные покрытия из платины, золота, серебра, палладия, никеля или титана, нанесенные при температуре ниже 700°C.

Покрытия улучшают характеристики сверхпроводящей пленки, однако дополнительные операции усложняют технологию изготовления, а конструкция не позволяет использовать ее в качестве сверхпроводника для больших значений критического тока из-за сложности отвода тепла через буферное покрытие при возврате к обычной проводимости.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является сверхпроводник ниобий-олово (заявка ЕПВ 0487240, Н 01 L 39/14, 39/24, 1990), содержащий подложку-сердечник из сплава ниобия и внешнее покрытие из сверхпроводящего сплава ниобий-олово, в котором для увеличения критической силы тока диспергирован преципитат оксида гафния.

Использование в сверхпроводнике диспергированного оксида гафния предполагает процесс по его введению в сплав, что усложняет технологию изготовления проводников с высоким значением критического тока.

Технический результат от совокупности влияния признаков, предлагаемых в изобретении, заключается в получении сверхпроводников с высоким значением критического тока по упрощенной технологии.

Указанный технический результат обеспечивается в способе формирования сверхпроводящего пленочного покрытия, включающем магнетронное распыление материала мишени в потоке плазмы и осаждение его на подготовленную поверхность металлической подложки, перемещаемой относительно мишени, при этом в качестве материала мишени используют свинец, формирование покрытия ведут послойным осаждением частиц свинца при температуре подложки не выше 150°C и скорости роста толщины покрытия по

меньшей мере $0,5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$, с преимущественной ориентацией кристаллов на поверхности пленки (200), а поддержание температуры подложки осуществляют соотношением времени пребывания подложки по меньшей мере в одном потоке плазмы, формирующем покрытие, и

охлаждением вне его.

Технический результат обеспечивается также в конструкции проводника, включающего подложку и сверхпроводящее свинцовое пленочное покрытие, при этом в качестве материала подложки использованы металлы 1В группы Периодической системы или их сплавы. Проводник поверх сверхпроводящего пленочного покрытия с высоким значением критического тока содержит покрытие из металлов 1В группы Периодической системы или их сплавов.

Использование свинца в качестве материала для изготовления пленочных сверхпроводников с высоким значением критического тока с учетом простоты его получения и обработки, высокой скорости распыления значительно упрощает технологический процесс изготовления. Послойное формирование покрытия осаждением кластерных частиц свинца, полученных магнетронным распылением и осаждаемых на перемещаемую подложку, способствует заращиванию дефектов каждого предыдущего слоя последующим и созданию равномерного покрытия на подложках большой длины и площади. Преимущественная ориентация кристаллов свинца на поверхности пленочного покрытия (200), реализуемая в том же процессе напыления покрытия, способствует увеличению величины критического тока и упрощает технологию получения. Иная ориентация кристаллов на поверхности снижает критические параметры сверхпроводящего покрытия. Заданные значения скорости роста толщины покрытия и температуры подложки при его формировании направлены на достижение определенной микроструктуры пленочного покрытия, наиболее предпочтительной для сверхпроводящих свойств. Увеличение температуры более 150°C и снижение скорости роста толщины покрытия менее 0,5 нм·с⁻¹ приводят к появлению анизотропии физических свойств и ухудшают сверхпроводящие свойства пленочного свинцового покрытия. Осуществление процесса формирования с соблюдением указанных условий позволяет получить пленочное свинцовое покрытие с высоким значением критического тока.

Использование в качестве подложки металлов 1В группы Периодической системы или их сплавов, обладающих высокой теплопроводностью и склонностью к растворению в свинце и обеспечивающих отвод тепла при возврате проводника к обычной проводимости и высокую величину адгезии формируемого покрытия к подложке, позволяет в результате одной технологической операции изготовить сверхпроводник с высоким значением критического тока, что значительно упрощает технологию в сравнении с используемыми в настоящее время.

Изготовление проводника с покрытием из металлов 1В группы Периодической системы или их сплавов, нанесенным поверх пленочного свинцового покрытия, способствует стабилизации покрытия из свинца. Возможность нанесения данного покрытия магнетронным распылением также способствует достижению технического результата.

На чертеже приведена схема сечения проводника: а - со сверхпроводящим пленочным покрытием с высоким значением критического тока; б - то же с нанесенным покрытием из металлов 1В группы Периодической системы или их сплавов.

На подложке 1 из меди, серебра, золота или их сплавов, преимущественно в виде фольги, изготовлено свинцовое пленочное покрытие 2. Поверх пленочного покрытия 2 проводник может иметь покрытие 3 из металлов 1 В группы Периодической системы или их сплавов.

Формирование сверхпроводящего пленочного покрытия с высоким значением критического тока и изготовление проводника реализованы на вакуумной установке с двумя однотипными планарными магнетронами постоянного тока и устройством карусельного типа для поочередного пересечения ленточной подложкой потока или потоков плазмы. Магнетроны снабжены: один - мишенью из свинца, второй - из металла 1В группы периодической системы высокой чистоты, с содержанием основного элемента более чем 99,99 мас.%, или их сплава. Причем второй магнетрон включали при формировании стабилизирующего покрытия поверх покрытия из свинца. Установка снабжена системой очистки, регулировки и стабилизации подачи газа. В качестве плазмообразующего использован инертный газ аргон. Пленочный свинцовый сверхпроводник формировали на ленточной подложке, представляющей собой фольгу, полученную обработкой давлением или магнетронным напылением. Фольгу из меди (прокатанную) предварительно подвергали обезжириванию и очистке. Фольга, полученная магнетронным напылением, дополнительной обработке не подвергалась. Температуру подложки поддерживали с точностью 10°C. Толщину слоев определяли ядерно-физическим методом Резерфордского обратного рассеяния с энергией первичного протонного пучка 1 Мэв. Ориентацию частиц на поверхности пленки относительно подложки определяли рентгенографическим методом. Размеры частиц в основе сверхпроводника составили более 100 нм. Условия формирования проводника, его характеристики и результаты криогенных испытаний некоторых образцов представлены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что сверхпроводник на основе свинца по величине критического тока соответствует, а в некоторых случаях превышает данную величину для технически используемых в настоящее время сверхпроводников на основе сплавов ниобия и титана [(3-8)·10⁴ А/см²], станида ниобия [(1-8)·(10⁵ А/см²)] и нитрида ниобия [(2-5)·10⁷ А/см²].

Таким образом, использование предлагаемого способа формирования сверхпроводящего пленочного покрытия на основе свинца и предлагаемой конструкции проводника позволяет значительно упростить технологию получения подобных изделий, применяющихся в устройствах для генерации сильных магнитных полей и в других областях криогенной техники.

Формула изобретения:

1. Способ формирования сверхпроводящего пленочного покрытия, включающий магнетронное распыление материала мишени в потоке плазмы и осаждение его на подготовленную поверхность металлической подложки, перемещаемой относительно мишени, отличающийся тем, что в качестве материала мишени используют свинец, формирование покрытия ведут послойным осаждением частиц свинца при температуре подложки не выше 150°C и скорости роста толщины покрытия, по меньшей мере, $0,5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ с преимущественной ориентацией кристаллов на поверхности пленки (200), а поддержание температуры подложки осуществляют

соотношением времени пребывания подложки, по меньшей мере, в одном потоке плазмы, формирующем покрытие, и охлаждением вне его.

5 2. Проводник, включающий подложку и сверхпроводящее покрытие, отличающийся тем, что он содержит сверхпроводящее пленочное покрытие, полученное по п.1, а в качестве материала подложки - металл, выбранный из группы 1В Периодической системы, или сплав из указанных металлов.

10 3. Проводник по п.2, отличающийся тем, что поверх сверхпроводящего свинцового пленочного покрытия он содержит покрытие из металла, выбранного из группы 1В Периодической системы, или сплава из указанных металлов.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Условия формирования сверхпроводника, его характеристики и результаты испытаний	Материал подложки			
	Медь	Серебро	Золото	Сплав медь-90% + серебро-10 %
1.Ширина подложки, мм	60	10	10	15
2.Длина подложки, мм	630	130	60	630
3.Толщина подложки, мкм	15	10	10	15
4.Скорость перемещения подложки, м·с ⁻¹	0,9	0,8	0,8	0,6
5.Соотношение времени пребывания подложки в плазме и вне ее, доли ед.	0,10	0,05	0,10	0,12
6.Температура подложки, °С	120	150	130	100
7.Скорость роста толщ. покрытия, нм·с ⁻¹	1,0	0,5	1,5	2,0
8.Суммарная толщина сверхпроводящего свинцового покрытия, мкм	1,2	1,5	1,3	1,2
9.Толщина покрытия поверх свинцового покрытия, мкм	-	10	-	12
10.Материал покрытия поверх свинцового покрытия	-	серебро	-	серебро-90%,золото-10%
11.Ориентация кристаллов на поверхности свинцового покрытия.	(200)	(200)	(200)	(200)
12.Критическая температура перехода, К	6,8	6,5	6,7	6,6
13.Критический ток, А/см ²	3,5·10 ⁵	3,0·10 ⁵	3,3·10 ⁵	3,2·10 ⁵