

S'IS 構造による加速空洞の高性能化に向けた Nb₃Sn 薄膜の成膜プロセス最適化

OPTIMIZATION OF Nb₃Sn THIN FILM DEPOSITION PROCESS FOR HIGH PERFORMANCE OF ACCELERATED CAVITY BY S'IS STRUCTURE

永田智啓^{#, A)}, 伊藤亮平^{A)}, 井藤隼人^{B)}, 早野仁司^{B)}, 久保毅幸^{B)}, 佐伯学行^{B)}, 片山領^{B)}, 岩下芳久^{C)}
Tomohiro Nagata^{#, A)}, Ryohei Ito^{A)}, Hayato Ito^{B)}, Hitoshi Hayano^{B)}, Takayuki Kubo^{B)}, Takayuki Saeki^{B)},
Ryo Katayama^{B)}, Yoshihisa Iwashita^{C)}
^{A)} ULVAC, Inc., ^{B)} KEK, ^{C)} Kyoto Univ. ICR

Abstract

In recent years, in order to improve acceleration performance, to form an S'S structure or S'IS structure by coating an insulating layer and the superconducting layer on the inner wall surface of the superconducting accelerating cavity has been proposed. According to this theoretical prediction, by using Nb₃Sn as the superconducting layer material, it is expected that the acceleration performance will be more than double that of the conventional Nb accelerating cavity without a thin film structure. However, The Nb₃Sn thin film sensitively deteriorates its superconducting properties with respect to slight changes in the Sn content in the thin film. Moreover, there are few previous research on higher performance and film quality improvement of Nb₃Sn thin film on Nb or insulating layer. We need to establish high-quality Nb₃Sn thin film deposition method and process to realize a superconducting accelerating cavity using the S'S structure or S'IS structure and achieve theoretically predicted acceleration performance. Therefore, in this study, the goal is to form a high-quality Nb₃Sn thin film on Nb, and we aimed to improve the performance and crystallinity of the thin film fabricated by annealing after super-multilayering Nb and Sn by DC sputtering. The prepared thin film was evaluated by crystallinity analysis by XRD, composition analysis by SEM/EDX, and superconducting property analysis by T_c measurement. In this presentation, we will report the details of the film forming method and the film forming process, the evaluation results and consideration of the prepared thin film, and the technical knowledge for improving the crystallinity of the Nb₃Sn thin film.

1. はじめに

近年、超伝導加速空洞内壁面上にさらに超伝導層 (Superconductor layer)、または超伝導層に加え絶縁層 (Insulator layer) を形成し、S'S 構造または S'IS 構造とすることで、加速性能を飛躍的に向上させることができるという理論が提唱されている[1-3]。この理論予測によれば、超伝導層材として Nb₃Sn を用いることで、薄膜構造を持たない従来の Nb 製加速空洞の 2 倍以上の加速性能向上が期待される。ただし、Nb₃Sn は、Sn 含有量の僅かな変化に対して敏感に超伝導特性が劣化するという報告例があり[4-6]、また Nb 上もしくは絶縁層上の Nb₃Sn 薄膜の高性能化・膜質向上に関する先行研究例も少ない。S'S 構造または S'IS 構造を利用した超伝導加速空洞の実現と、理論実証および理論計算値に近い加速性能の達成のためには、高品質な Nb₃Sn 薄膜の成膜手法・プロセスの確立が求められる。また一般に、薄膜超伝導体はその形成過程に由来する結晶格子の歪みなどが原因で超伝導特性が劣化するため、これを緩和するような手法を取り入れる必要がある。

そこで本研究では、Nb 上または絶縁層上に高品質な Nb₃Sn 薄膜を形成することを目標とし、Nb と Sn をスパッタリング法で超多層積層した後にアニーリングを行うことで薄膜の高性能化・結晶性向上を目指した。超多層スパッタリングは、RRR 値 300 以上の高純度 Nb スパッタリングターゲットと Sn ターゲットを用い、Nb と Sn に印加する電力の比を一定に制御した状態で Nb 基板上に交互

に成膜するプロセスであり、薄膜中の Nb/Sn 比の制御と均一な分散の両立を図っている。さらに、堆積した Nb-Sn 膜のアニーリングは、原子拡散および Nb と Sn の結合の促進による、Nb₃Sn 相の生成と膜中の残留応力や欠陥の除去による結晶性の向上を狙いとしている。今回は、数ある膜形成過程制御パラメータの中でも特に、Nb/Sn ターゲットへの投入電力比および Nb-Sn 膜のアニーリング温度の二つのパラメータに着目し、Nb₃Sn 薄膜の結晶性との相関を調査した。作製した薄膜は、XRD による結晶性解析や SEM/EDX による組成分析・T_c測定による超伝導特性分析によって評価した。

本稿では、成膜手法や膜形成プロセスの詳細、作製した薄膜の評価結果と考察、および Nb₃Sn 薄膜の結晶性向上のための技術的知見について報告する。

2. 試料作製方法

Nb と Sn の超多層成膜には、自公転回転式の基板ホルダーを備えたロードロック式のスパッタリング装置を用いた。基板が自公転することによって、基板面内方向の膜厚均一性を担保している。基板には RRR 値 300 以上の Nb 小板、または Nb 棒を用いた。Nb 小板のサイズは 20 mm×20 mm×2.8 mm または 25 mm×25 mm×2.8 mm である。Nb 棒のサイズは 5 mm×100 mm×2.8 mm である。成膜装置に Nb および Sn ターゲットをセットし、両方に DC 電源を接続した。なお、Sn については、アーク放電の発生を抑制するために、DC をパルス DC に変換する装置をターゲットと DC 電源の間に接続した。ターゲットサイズはいずれも 5 inch×10 inch×6 mm である。

[#] tomohiro_nagata@ulvac.com

排気系

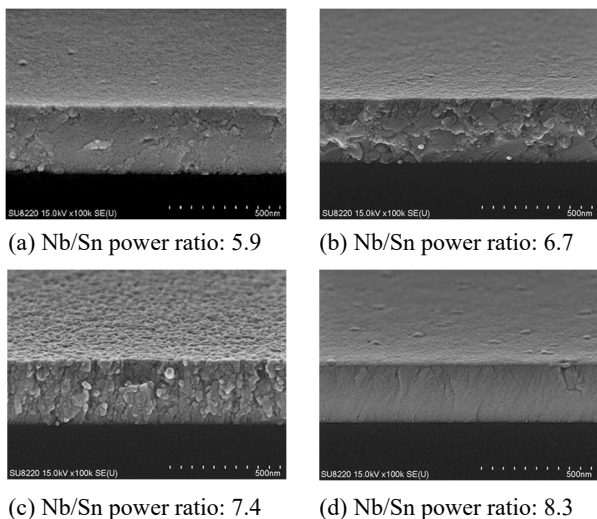


Figure 1: SEM cross-section images of Nb₃Sn thin films on Si wafer [7].

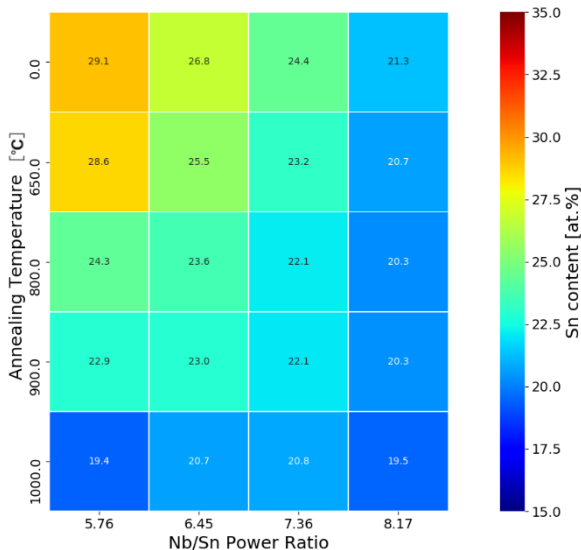


Figure 2: Heat map of Sn content in Nb₃Sn thin films.

はドライポンプ、メカニカルブースターポンプおよびクライオポンプであり、到達圧力は 2×10^{-4} Pa 程度である。成膜中の基板加熱は行っていない。

成膜は、Ar ガスをスパッタリングチャンバー内に空間分布性良く導入し、基板ホルダーにセットした基板を自公転させた後、Nb および Sn ターゲットに同時に DC または DC パルス電圧を印加し、Nb と Sn が基板上に交互に成膜されるようにした。いずれも、定電力電源によって投入電力を制御したため、成膜中の成膜レートは一定である。なお、膜中の Sn 含有量の異なる試料を作製するため、Nb/Sn 投入電力比を 4.8~8.3 の範囲で調整した。基板ホルダーの公転速度は全ての試料において 40 rpm とし、15 分間成膜した。その時の膜厚がおおよそ 300 nm 前後であったことから、Nb および Sn の 1 層あたりの膜厚は 1nm 未満であることが分かる。つまり、Nb と Sn はほぼ原子レベルで混ざり合い、事実上 Nb と Sn の多層膜という

よりも Nb と Sn の混合膜を作製したことになる。

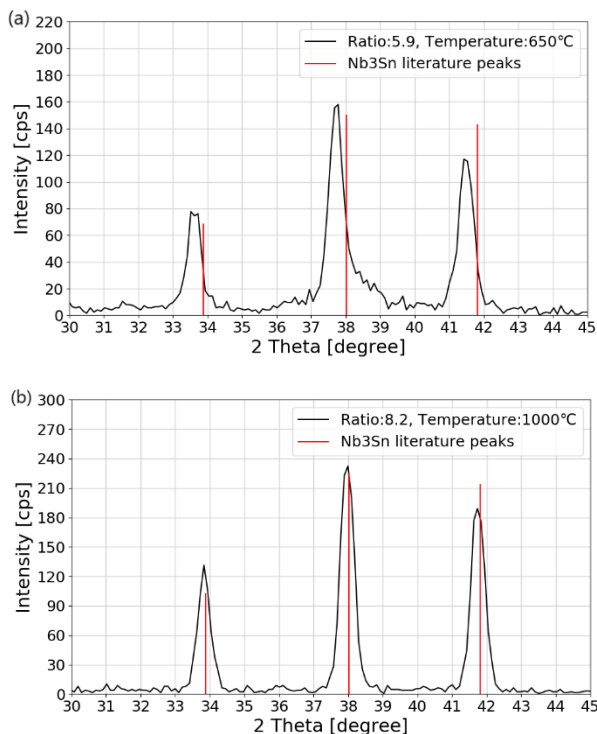


Figure 3: XRD peaks of two representative samples.

成膜完了後、真空熱処理炉を用いて、Nb-Sn 膜をアニーリングした。使用した熱処理炉は、ドライポンプとメカニカルブースターポンプ、ターボ分子ポンプによって排気され、Mo 製ヒーターで炉内が加熱される、高純度材料用の真空熱処理炉である。試料は、炉壁や炉内部材からの不純物混入を防ぐために Ta 箔に包んでから炉内に配置した。 5×10^{-5} Pa 以下まで真空引きした後加熱を開始し、最高到達温度 550~1000 °C で 1 時間保持した。昇温速度は、いずれの最高到達温度条件においても 200 °C/hour とし、自然放熱によって 50 °C 以下まで炉内温度が下がった後、試料を取り出した。

3. 試料の測定と評価

3.1 SEM/EDX 測定

Nb/Sn 投入電力比 4.8~8.3、アニーリング温度 550~1000°C の条件で作製した試料を SEM/EDX 観察し、膜形状観察および Nb₃Sn 膜中の Sn 含有量の測定を行った。

まず、Fig. 1 に、断面観察のために Si ウェハ上に Nb/Sn 投入電力比 5.9~8.3 で成膜し、600 °C でアニーリングした Nb₃Sn 膜の SEM 画像を示す。Nb/Sn 投入電力比の違いにより、表面粗さや粒界の様子、Hillock の有無が異なることが分かる。今回の成膜条件では、Nb/Sn 投入電力比が 6.7 付近のとき、最も表面粗さが小さく、かつ Hillock も発生しない良好な膜表面であった。Nb/Sn 投入電力比の違いによって膜中の Sn 含有量が異なるため、スパッタリング時の薄膜形成過程やアニーリング時の粒成長過程、最終的な膜 Stress などが異なり、このような

結果になったものと考えられる。

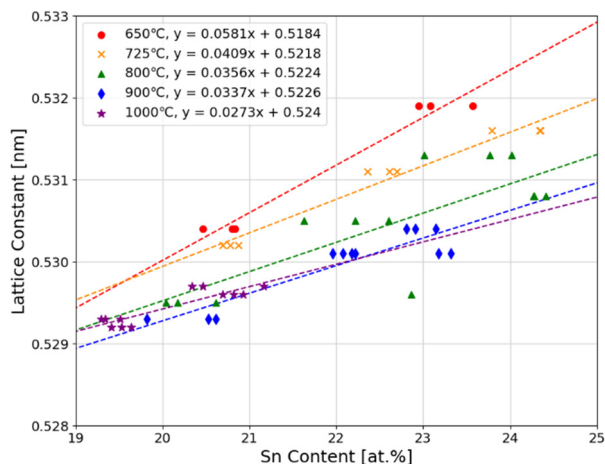


Figure 4: Lattice constant of Nb₃Sn thin films for varying Sn content stratified by temperature.

また Fig. 2 に、Nb 基板上的 Nb₃Sn 膜の、Nb/Sn 投入電力比およびアニーリング温度に対する膜中の Sn 含有量をヒートマップで示す。なお、図中のアニーリング温度 0 °C とは、アニーリング前の試料であることを表している。Nb/Sn 投入電力比が大きくなるほど Sn 含有量が減少するのは当然だが、アニーリング温度が高くなるほど Sn 含有量が減少する傾向も見られることから、アニーリングによって Sn が Nb 基板中または熱処理炉内真空中へと拡散したことが示唆される。よって Nb₃Sn 膜中の Sn 含有量を適切に調整するためには、Nb₃Sn 相生成が行われ、かつ過度な拡散の起こらない温度領域にてアニーリングすることが重要だと考えられる。

3.2 XRD 測定

Nb/Sn 投入電力比 4.8~8.3、アニーリング温度 550~1000 °C の条件で作製した試料を XRD 測定して薄膜の相同定を行い、さらに格子定数を算出して結晶性を評価した。In-plane 法を用いることで、Nb 基板による散乱を防ぎ薄膜のみの散乱成分を測定した。今回の条件では、作製した全ての試料において Nb₃Sn 単相の結晶構造が確認された。Figure 3 に、代表的な二つの試料の XRD 測定結果を示す。Figure 3 (a) は Nb/Sn 投入電力比 5.9、アニーリング温度 650 °C の試料、Fig. 3 (b) は Nb/Sn 投入電力比 8.2、アニーリング温度 1000 °C の試料の測定結果である。いずれも Nb₃Sn 単相のピークが確認できるが、ピークの位置や広がりかわずかに異なる。Figure 3 中の赤いラインはバルク Nb₃Sn の文献値を示しており[8]、試料(b)の方が、ピーク位置が文献値に近いことが分かる。さらにピークの広がりも試料(a)に比べ小さく、より結晶性の良い試料であると言える。試料(a)の格子定数は 5.324 Å、試料(b)は 5.292 Å であった。格子定数の文献値はおよそ 5.29 Å 前後であることから[5, 8]、この観点においても試料(b)の方が結晶性は良く、試料(a)は結晶格子が理想的な状態よりも広がった状態になっていると分かる。

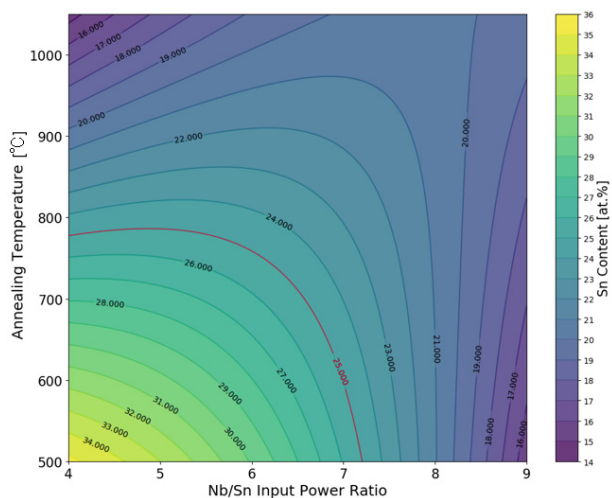


Figure 5: Sn content prediction of Nb₃Sn thin films.

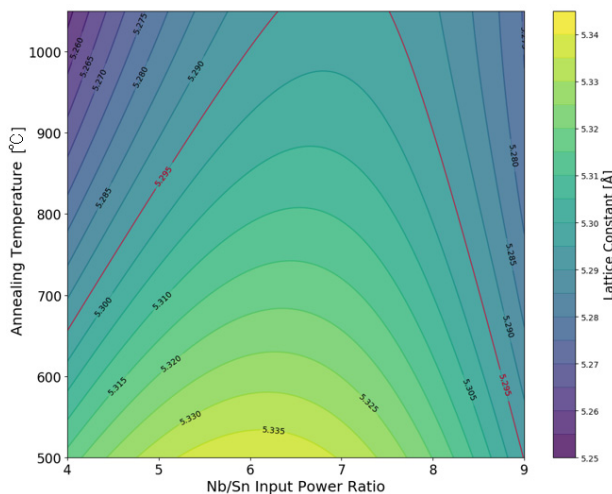


Figure 6: Lattice constant prediction of Nb₃Sn thin films.

3.3 Sn 含有量と格子定数の評価

上記で測定・評価した Nb₃Sn 薄膜試料の Sn 含有量および格子定数について、それらの相関性を詳細に分析した。Figure 4 に、Sn 含有量の変化に対する格子定数の変化を、アニーリング温度毎に層別してプロットした図を示す。図中の点線は、それぞれのプロットを直線近似したものである。いずれのアニーリング温度でも、Sn 含有量が 25at.% に近づくほど格子定数は大きくなる傾向が見られる。つまり、Sn 含有量が 25at.% のときに Nb と Sn の比は 3:1 の理想的な比率となるが、その際格子定数はバルク文献値[5, 8]よりも大きくなってしまふ。ただし、アニーリング温度が上昇するほど近似直線の傾きが小さくなることから、アニーリング温度上昇によってある程度格子定数の増大が抑制できることが分かる。

また、Nb/Sn 投入電力比とアニーリング温度に対する Sn 含有量および格子定数の値を予測するため、それぞれ 64 点の測定データを用いて線形回帰分析を行い、Sn 含有量および格子定数の予測等高線図を作成した。予測モデルとして Ridge 回帰を採用し、正則化項の重みは

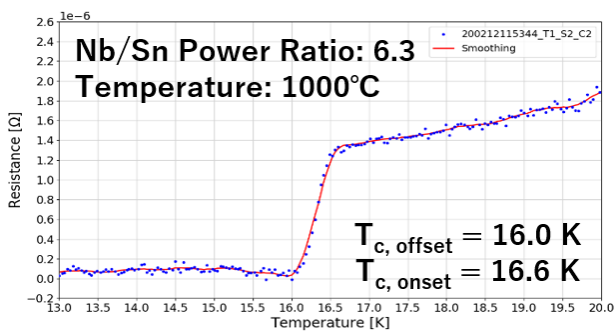


Figure 7: T_c measurement result of representative Nb_3Sn sample.

0.01 とした。説明変数には Nb/Sn 投入電力比とアニーリング温度、およびそれらを互いに掛け合わせる等して作成した変数を用いた。64 点のデータのうち 48 点を学習データとして用い、残り 16 点をテストデータとして用いた結果、テストデータによる予測精度(決定係数 R^2)はいずれも 0.95 以上となった。Figure 5 および Fig. 6 に、予測した Sn 含有量および格子定数の等高線図を示す。二つの等高線図中の赤いラインは、理想的な Nb_3Sn の Sn 含有量および格子定数の値を示している。各々を見比べると、予測等高線図の形状は異なることが分かる。 Nb_3Sn は一般に、Sn 含有量 18~25at.% まではその変化に概ね比例して格子定数が変化するため、この二つの予測等高線図のズレは、この試料系、すなわち薄膜由来の影響によって引き起こされているものと考えられる。具体的には、膜中への不純物元素の混入や膜中に残留する応力による格子の歪み等が挙げられる。この影響を低減してより高品質な Nb_3Sn 薄膜を形成するためには、スパッタリング時の到達圧力改善や成膜速度向上等によって不純物混入量を低下させることや、スパッタリング時の投入電力低減やアニーリング時間増加等によって膜中に残留する応力を緩和させることが有効と考えられる。ただし、例えば成膜速度の向上と投入電力の低減など、互いにトレードオフの関係となる場合があるため、格子歪みの根本原因を詳細にし、総合的な対策を行う必要がある。本研究では Nb/Sn ターゲットへの投入電力比および Nb-Sn 膜のアニーリング温度の二つのパラメータにのみ着目したが、今後、上記に列挙したようなパラメータの影響も考慮すれば、スパッタリング法でより結晶性の高い Nb_3Sn 薄膜を得られるようになると考えられる。

3.4 T_c 測定

Nb_3Sn 薄膜の超伝導特性を測定するため、Nb 棒上に Nb と Sn を投入電力比 5.3~7.6 の条件で成膜し、800 °C または 1000 °C でアニーリングした試料を作製した。この棒状試料を用いて、四端子法による T_c 測定を行った。測定電流値はいずれも 100 mA とした。

Figure 7 に、代表的な試料の T_c 測定結果を示す。この試料は、Nb/Sn 投入電力比 6.3、アニーリング温度 1000 °C の条件で作製したものである。なお、図中の赤いラインはデータ点に対してスムージングを行ったものである。16 K 付近で超伝導転移が確認でき、 T_c を算出すると、 $T_{c,offset}=16.0$ K、 $T_{c,onset}=16.6$ K であった。また、作製し

た

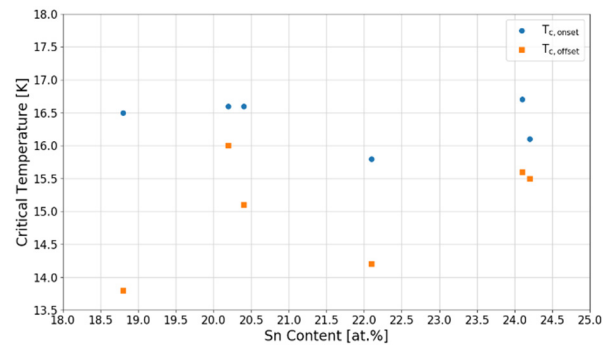


Figure 8: T_c measurement result of all Nb_3Sn samples for varying Sn content.

全ての棒状試料の T_c 測定結果を Fig. 8 に示す。 T_c は格子定数と同様、Sn 含有量 18~25at.% まではその変化に対して概ね比例するはずであるが[4-6]、Fig. 8 のプロットからは明確な相関関係は確認出来なかった。これは、前述した内容と同様、この薄膜試料が膜中への不純物混入や膜中の残留応力を含む系であることを超伝導特性の観点からも裏付ける結果である。バルク Nb_3Sn の T_c がおよそ 18 K であることを考えると、前項で述べたような対策を施すことによって、ほぼバルクと同等の超伝導特性を持つ Nb_3Sn 薄膜試料が得られる可能性は十分にあると言える。

4. おわりに

本研究では、スパッタリングおよびアニーリングによって Nb 上に Nb_3Sn 薄膜を形成する手法を検討した。特に Nb/Sn 投入電力比とアニーリング温度の二つのパラメータに着目して、結晶性や超伝導特性を向上させることを目標として試料を作製した。作製した試料の内、最も超伝導特性が良好であった試料の T_c は、 $T_{c,offset}=16.0$ K、 $T_{c,onset}=16.6$ K だった。ただし、膜中の Sn 含有量と格子定数との相関を分析した結果等から、膜中への不純物混入や膜中の残留応力などが除去しきれていない可能性も浮き彫りとなった。

今後は、今回着目したパラメータ以外のパラメータについても精査し、より結晶性の高い、高 T_c の Nb_3Sn 試料の作製を目指す。また、 Nb_3Sn を Nb 基板上に直接成膜した S'S 構造だけでなく、Nb 基板と Nb_3Sn 膜の間に絶縁層も成膜した S'IS 構造の作製も行う予定である。なお、使用する絶縁層の材料によっては、Nb 基板上に成膜する場合と比べ、 Nb_3Sn 膜の膜中残留応力・アニーリングにより減少する Sn 量・膜表面粗さ等が異なる可能性がある。そのため、S'IS 構造を作製する場合には、膜形成過程制御パラメータの細かい調整が再度必要になると考えられる。また、材質によっては ~1000 °C の高温アニーリングが出来ない場合もある。さらに、最終的な使用用途を考慮すれば、絶縁層の存在によって加速空洞内壁面の冷却能が低下し Superheating field に到達出来なくなるといった事態を回避するため、熱伝導率の良い材料を選ぶことも重要である。S'S および S'IS 構造のさらなる材料およびプロセスの開発が期待される。

参考文献

- [1] A. Gurevich, "Enhancement of rf breakdown field of superconductors by multilayer coating", *Appl. Phys. Lett.* 88, 012511, 2006.
- [2] T. Kubo *et al.*, "Radio-frequency electromagnetic field and vortex penetration in multi-layered super-conductors", *Appl. Phys. Lett.* 104, 032603, 2014.
- [3] T. Kubo, "Multilayer coating for higher accelerating fields in superconducting radio-frequency cavities: a review of theoretical aspects", *Supercond. Sci. Tech-nol.* 30, 023001, 2017.
- [4] A.Godeke, "A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state", *Supercond. Sci. Technol.* 19, R68, 2006;
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-2048/19/8/R02>
- [5] R. Flükiger *et al.*, "Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires", *Cryogenics.* 48, pp293-307, 2008;
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001122750800088X>
- [6] https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcsj/45/3/45_3_88/_pdf
- [7] R. Ito *et al.*, "Nb₃Sn thin film coating method for superconducting multi-layered structure", in *proc. 29th Linear Accelerator Conf. (LINAC'18)*, pp445-447, 2018;
<https://accelconf.web.cern.ch/srf2019/papers/tup077.pdf>
- [8] M. Baier *et al.*, "Mössbauer study of the hydrides of Nb₃Me with A15 structure", *Journal of Less Common Metals*, 172-174, Part A, pp358-365, 1991;
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022508891904671>