

# Nb<sub>3</sub>Sn 超伝導空洞のための Nb/Sn スパッタリング成膜試験

## Nb/Sn COATING TRIAL FOR Nb<sub>3</sub>Sn SUPERCONDUCTING CAVITIES USING DC MAGNETRON SPUTTERING

岡田貴文<sup>\*,A,B)</sup>、井藤隼人<sup>A,B)</sup>、山本将博<sup>A,B)</sup>

Takafumi Okada<sup>\*,A,B)</sup>, Hayato Ito<sup>A,B)</sup>, Masahiro Yamamoto<sup>A,B)</sup>

A) KEK

B) SOKENDAI

### Abstract

Nb<sub>3</sub>Sn superconductor has a higher critical temperature of about 18 K than niobium of 9.2 K. Nb<sub>3</sub>Sn is one of the alternative materials of Nb for high Q<sub>0</sub> factor SRF cavity at 4 K operation. DC magnetron sputtering can control the stoichiometric ratio between Nb and Sn and the surface quality compared to the vapor diffusion method. Nb<sub>3</sub>Sn film is produced by sputtering niobium and tin onto a substrate and reacting by annealing. The duct-type DC magnetron sputtering method used in NEG coating is applied to produce the Nb<sub>3</sub>Sn cavities in the future. This paper reports on first coating trials on niobium and copper substrates and surface analysis.

### 1. はじめに

超伝導空洞は、表面抵抗が低い超伝導体を空洞壁に用いることで高い Q<sub>0</sub> 値と加速勾配を両立することができる RF 共振器である [1]。そのため、加速器で加速空洞などに用いられるが、加速器の大強度化・大電流化に伴い、超伝導空洞の需要は高まっている。しかし、超伝導空洞は大規模な冷凍設備が必要であり、導入・運用コストが高いというデメリットがある。超伝導空洞を大規模な冷凍設備なしで運用することが可能であれば、多くの加速器の高性能化に貢献できる。

現在、ほとんどの超伝導空洞の材質はニオブ (Nb) であり、Nb は転移温度  $T_c$  が 9.2 K と単体金属の中で最も高く、表面抵抗が低い。また、最大加速勾配を決める RF 臨界磁場も高いため、空洞材料に適している。現在では、1.3 GHz の Nb 製超伝導空洞で、2 K まで冷却することにより、ビーム運転で  $Q_0 > 10^{10}$  かつ 25 MV/m 以上を CW で達成可能である [2]。1.3 GHz の L バンド帯で、この高い Q<sub>0</sub> 値、高い加速勾配を得るには、超流動ヘリウムを用いた 2 K での運転が最も効率的である。しかし、超流動ヘリウムを得るには減圧システムを含めた大規模な冷凍システムが必要であり、超伝導空洞の導入、運用の障壁となっている。純 Nb を元とした超伝導空洞は、窒素ドープや真空炉での熱処理条件の最適化のような性能向上手法はあるものの、小型冷凍機で運転可能となるためには、至らない。

そこで、Nb を超える新材料を用いた超伝導空洞というアイデアがある。その新材料の候補の一つである Nb<sub>3</sub>Sn は、Nb とスズ (Sn) の化合物であり、 $T_c$  が 18 K と Nb より高く、4.2 K でも 2 K の Nb 製空洞と同程度の Q<sub>0</sub> 値が得られる [3]。Nb<sub>3</sub>Sn 空洞の製造方法は、Sn と SnCl<sub>2</sub> を Nb 空洞内で加熱・蒸発させ 1100 °C 程度の高温下で Nb 空洞内面と拡散反応させることで、Nb<sub>3</sub>Sn を成膜する蒸気拡散法が主流となっている。蒸気拡散法による Nb<sub>3</sub>Sn 空洞は、KEK を含めて多く研究されているが、2 K でのニオブ空洞で達成されている加速勾配を超えられ

ていない [4–6]。この原因としては、Sn 蒸気によって成膜するため、Nb<sub>3</sub>Sn を空洞全体に均一に成膜することが難しく、結晶粒の大きさ、膜厚の不均一が生じることや、Nb<sub>3</sub>Sn の熱伝導率が低く、十分に発熱が冷却できていないことなどが予測されている [6, 7]。また、蒸気拡散法は、専用の真空炉が必要であり、かつ 1100 °C 近くでの加熱が必要など手間とコストがかかる。さらに、膜の条件制御は困難で最適条件の探索には多くの時間がかかる。

本研究では、安定して均一な Nb<sub>3</sub>Sn 膜を得るために、DC マグネトロンスパッタを採用し高品質な Nb<sub>3</sub>Sn 空洞を目指す。スパッタリングは蒸気拡散法と比較して、膜厚や Sn 比率のコントロールが容易であり、より高品質な成膜が得られる可能性がある。さらに、基板となる空洞に銅を用いることで高い熱伝導率をもつ Nb<sub>3</sub>Sn 空洞への応用も期待できる。今回、CERN で開発された NEG コーティング [8] に用いる DC マグネトロンスパッタを応用し、Nb 基板と Cu 基板のサンプルに Nb と Sn をスパッタし、サンプル試験と、Nb 基板サンプルの表面分析を行った。

### 2. DC マグネトロンスパッタリング成膜

PF のような放射光源では、放射光照射による PSD ガスが問題となる。しかし、近年の高輝度放射光源はビームダクト径が小さく、従来の局所的に配置されているポンプでのリング全体の排気は難しいため、ビームダクト自体がポンプになる NEG コーティングが採用され始めている。円筒のダクト内面にゲッター作用のある薄膜を DC マグネトロンスパッタリングによって成膜することで、NEG ポンプ機能をもつ真空ダクトを得る。この成膜方法は、ワイヤー形状のスパッタリングカソードを用いることでダクトに直接成膜することが可能であり、膜構造の制御を可能とし、密着性の良い膜を得られる。超伝導空洞も、セル部分が径が異なるが、円筒形状であり、NEG コーティングに用いられた方法を応用することで、超伝導体を成膜することが可能であることを期待した。スパッタリング装置は PF 光源棟にある DC マグネトロンスパッタ装置を利用した [9, 10]。実験セットアップを

\* takafumi.okada@kek.jp

Fig. 1 に示す。NEG コーティングでは、TiZrV の 3 種類の金属をツイストしたワイヤーをカソードとして用いた。Nb<sub>3</sub>Sn 成膜のため、Nb と Sn の比率が 3:1 となるよう Nb ワイヤ 3 本と Sn ワイヤ 1 本の 4 本のワイヤーをツイストし、カソードとして用いた。SUS 製の内

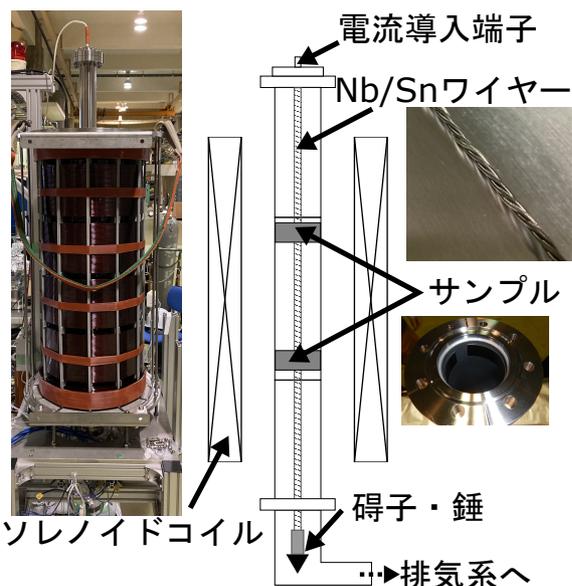


Figure 1: DC magnetron sputtering set-up.

径 63.5 mm、長さ 400 mm と 500 mm のものを組み合わせて全長 1300 mm のチェンバーを作り、中心にカソードとなるツイストワイヤーを錘で吊り下げた。ワイヤー長は約 1300 mm で、チェンバー全体をカバーする。ソレノイドコイルは NEG コーティング装置に用いられる長さ 1000 mm ものを使用した。チェンバーはドライポンプとターボポンプにより、排気される。導入ガスは Kr を用いた。サンプル試験の前に、カソード表面の清浄化のためプレスパッタを行った。プレスパッタは 10 W で約 1 時間程度行い、プラズマが安定して発生する条件を探した。

プレスパッタ後のワイヤーカソードは、Sn 部分が溶け、カソード下部に溜まっていた。また、いくつかの Sn は溶け落ち、下部フランジに固まっていた。Figure 2 にその様子を示す。Sn は減ったものの、カソード表面には未だ Sn が残っていたため、溶け落ちた Sn を除去し、サンプル試験では同じカソードを用いて行った。

### 3. サンプル試験

使用したサンプルは純 Nb 製で、厚さ 0.2 mm、幅 20 mm のリボン状サンプルを用いた。

サンプルの位置で成膜条件が変わる可能性があるため、サンプル 2 枚をそれぞれ、中央部の 400 mm ダクトの端部に設置した。本スパッタリング時には事前に 150 ~ 200°C で 20 時間程度のベーキングを行い、十分水分を飛ばした 1E-6 Pa 以下の超高真空状態をつくり、そこへ高純度のクリプトンガスを 0.3 Pa 程度導入、ソレノイド中心磁束密度 300 Gauss、カソード電圧および電流は約 450 V、25 mA (出力約 11 W) の状態で 5 時間スパッタリングを行った。2 回目のスパッタリング試験では、

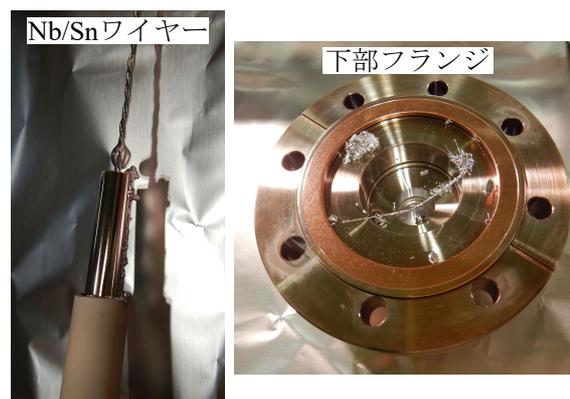


Figure 2: Puddle of tin of the twist cathode. A droplet of tin on the bottom flange.

Nb 基板、Cu 基板の 2 種類の基板に対して Nb/Sn のスパッタを行った (Fig. 3)。このサンプルの後処理と分析は今後、行う予定である。

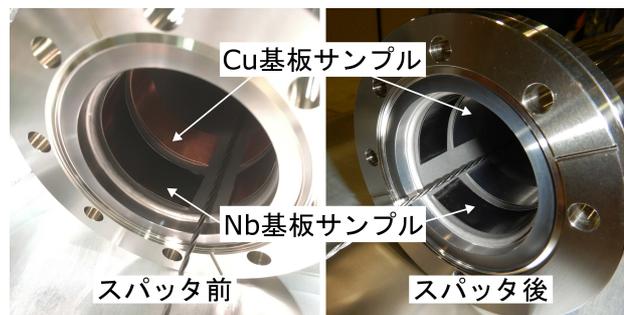


Figure 3: Nb and Cu substrate samples were set up in the duct. The surface of both samples changed to a gray metal color after Nb/Sn sputtered.

スパッタリング工程では、Nb/Sn の混合物が基板表面に滞積するだけであるため、熱処理を行うことで Nb<sub>3</sub>Sn を合成する。サンプル試験では、Nb サンプルの化学研磨、Nb/Sn スパッタリング、950 °C 3 時間アニール順で処理を行い、Nb<sub>3</sub>Sn を成膜する。Nb<sub>3</sub>Sn は、Nb と Sn の二元系の反応で、Sn が 18-25at% の時、形成されるが、930°C 以下では Sn 比率が異なる化合物も生成されるため、930°C 以上でのアニール処理を行い、Nb/Sn 混合物を Nb<sub>3</sub>Sn へ化合させる。スパッタリングと、熱処理を行った前後でのサンプルの様子を Fig. 4 に示す。

### 4. 表面分析結果

サンプルは、まず、SEM-EDX (HITACHI TM3030) を用いて、表面観察と表面の元素比率を測定した。結果を Fig. 5 に示す。

アニール前のスパッタ後のサンプルは、Nb 基板表面と変わらず、Sn の組成比も 1-2at% と低かった。アニール後は、表面は粒状のものが観察され、Sn 濃度が約 20at% の結果となった。

次に、加熱後のサンプルの XRD の分析結果を Fig. 6 に示す。成膜された Nb<sub>3</sub>Sn が薄いため、基板の Nb の回

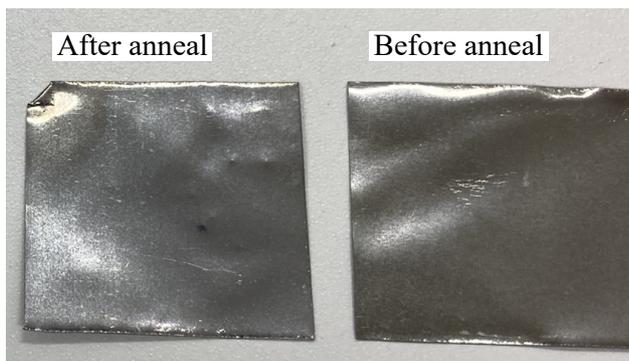


Figure 4: Nb/Sn sputtered sample photo of after (left) and before (right) annealing. The sample color turns to matte gray.

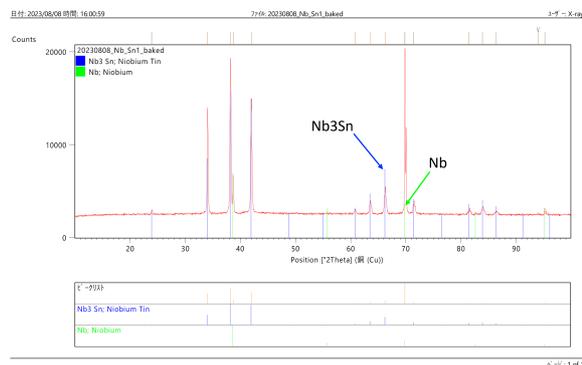


Figure 6: XRD result of Nb<sub>3</sub>Sn coating samples.

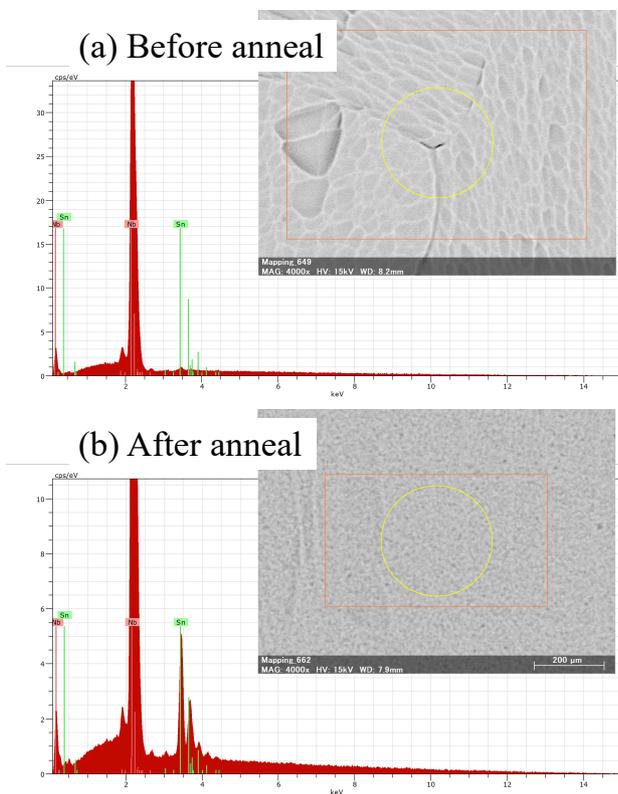


Figure 5: SEM image and EDX result of coating samples. (a) shows the Nb/Sn sputtered sample on Nb substrate. (b) shows the annealed sample. Nb<sub>3</sub>Sn formed on the surface of sample.

折パターンも現れているが、ピークから Nb<sub>3</sub>Sn 結晶が、基板上に生成されたことが示された。

## 5. まとめと今後

Nb<sub>3</sub>Sn 空洞は、4 K 付近で高い Q<sub>0</sub> を持つ超伝導空洞として、開発が行われている。Nb<sub>3</sub>Sn の成膜品質向上のため、NEG コーティングに用いられる DC マグネトロンスパッタリングを応用した、Nb<sub>3</sub>Sn 空洞開発を目指し、第 1 回目のサンプル試験を行った。Nb 基板サンプルに対して、Nb と Sn のワイヤーを用いて、スパッタリングを行い、アニールを行うことで基板上に Nb<sub>3</sub>Sn 膜を生成した。成膜したサンプルは、表面分析の結果、Nb<sub>3</sub>Sn 結晶を成しており、DC マグネトロンスパッタリングによる Nb<sub>3</sub>Sn 成膜の可能性を示した。しかし、アニール前後では Sn 濃度が異なり、この違いは、サンプルの Sn が表面に拡散した可能性と、アニール炉内に Sn が残留していた恐れがあるため、今後、追試を行う。問題として、Sn の融点が低く、Sn カソードワイヤーが融解し垂れることが分かった。今後は、Sn カソードの改良と、サンプル試験数を増やし、安定した Nb<sub>3</sub>Sn 成膜条件の追及を行う。また、今回、Nb 基板を用いて行ったが、熱伝導率の高い銅を基板とした試験も行っていく。

## 謝辞

本研究において、スパッタリング装置を使用させていただいた KEK PF 真空グループのご協力に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] H. Padamsee *et al.*, “RF Superconductivity for Accelerators, 2nd Edition”, New York: Wiley, 2008.
- [2] P. Dhakal, “Nitrogen doping and infusion in SRF cavities: A review”, *Physics Open*, Volume 5, 2020, 100034, <https://doi.org/10.1016/j.physo.2020.100034>
- [3] S. Posen, D. Hall, “Nb<sub>3</sub>Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects”, *Superconductor Science and Technology*, Vol. 30, 3, 033004 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6668/30/3/033004>
- [4] K. Takahashi *et al.*, “Development of Coating Furnace for Nb<sub>3</sub>Sn SRF Cavities and the First Heating Experiments”,

- Proc. 17th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan (PASJ2020), (Online meeting), Japan, Sep. 2020, pp. 294-298.
- [5] H. Ito *et al.*, “Development of Nb<sub>3</sub>Sn Coating System and RF Measurement Results at KEK”, Proc. SRF’2023, Grand Rapids, USA, Jun. 2023.
- [6] S. Posen *et al.*, “Advances in Nb<sub>3</sub>Sn superconducting radiofrequency cavities towards first practical accelerator applications”, *Superconductor Science and Technology*, Vol. 34, 2, 025007 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6668/30/3/033004>
- [7] J. Lee *et al.*, “Atomic-scale analyses of Nb<sub>3</sub>Sn on Nb prepared by vapor diffusion for superconducting radiofrequency cavity applications: a correlative study”, *Superconductor Science and Technology*, Vol. 32, 024001 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaf268>
- [8] C. Benvenuti *et al.*, “Nonevaporable getter films for ultra-high vacuum applications”, *J. Vac. Sci. Technol.* A16, 148-154 (1998).
- [9] M. Yamamoto *et al.*, “NEG COATING TEST INSIDE NON-CYLINDRICAL BEAM DUCTS AT KEK-PF”, PASJ2023, WEP28, this meeting.
- [10] Y. Tanimoto *et al.*, “NEG コーティング - 次世代放射光源に不可欠な超高真空技術 -”, *PF News*, Vol. 39, 1, (2021).