
Nano hétéro-structure pour l'amélioration des performances de supraconducteurs sous champs intenses

Yasmine Kalboussi

Introduction

Depuis environ cinq décennies, les résonateurs en niobium massif ont été les meilleures cavités radiofréquences disponibles pour les accélérateurs. Grâce aux énormes efforts de recherche fournis par la communauté de la supraconductivité radio-fréquence (SRF), les cavités en niobium offrent aujourd'hui des performances exceptionnelles et fiables avec des gradients accélérateur allant jusqu'à 40 MV/m. Néanmoins, les cavités en niobium connaissent encore des limitations de performances lorsqu'elles sont exposées à des champs élevés qui sont essentiellement dus aux vortex qui apparaissent dans les supraconducteurs lorsqu'un champ magnétique supérieur à H_{c1} est appliqué. Ces vortex commencent à dissiper de l'énergie et à créer de la chaleur dès qu'ils sont mis en mouvement par le champ radiofréquence. De plus, les interactions du champ électromagnétique, des courants d'écrantage et des vortex avec les oxydes natifs et les défauts du matériau sont également des sources de dissipations qui dégradent considérablement les performances des cavités supraconductrices.

Ce travail vise à explorer une nouvelle voie technologique pour améliorer les performances des cavités SRF en fonctionnalisant leur surface interne avec des revêtements en couches minces. En raison de sa forme complexe, le revêtement

d'une cavité SRF nécessite un contrôle fin des propriétés chimiques et structurales du film et une uniformité d'épaisseur à l'échelle nanométrique. Le dépôt par couche atomique (ALD) est une technique de dépôt particulièrement adaptée pour répondre à ces exigences. Ce projet est une synergie entre la synthèse, la caractérisation et les tests de performance sur cavités recouvertes par ALD de couches minces les plus efficaces pour traiter certains des phénomènes les plus limitant au fonctionnement des cavités RF et pour explorer de nouvelles voies technologiques pour améliorer leurs performances.

Au cours de ce projet de recherche, nous avons étudié quatre voies expérimentales différentes pour améliorer les performances des cavités SRF:

1. Remplacement des oxydes natifs de niobium par une couche d'oxyde plus stable thermiquement déposée par ALD.
2. Suppression du multipacting à l'aide d'un film ultra fin de nitrure de titane déposé par ALD.
3. Test de l'approche multi-couches comme suggéré par Gurevich [1] pour écranter le champ magnétique à l'intérieur de la cavité RF.
4. Exploration d'une nouvelle approche de dopage des cavités au niobium à l'aide d'une couche mince déposée par ALD comme source de dopant.

Le dépôt par couche atomique appliqué aux cavités superconductrices radio-fréquences

Au cours des dernières décennies, le dépôt de couche atomique (ALD) a gagné en maturité et est complètement passé d'une pure technologie de R&D à des applications industrielles dans notamment l'industrie des semi-conducteurs et des cellules photovoltaïques. Grâce à son excellente uniformité et son contrôle d'épaisseur sub-nanométrique, l'ALD présente un indéniable avantage par rapport à toutes les autres techniques de dépôt physique en phase vapeur. Néanmoins, elle reste une application niche dans le domaine de la SRF. De nos jours, plus de groupes de recherche SRF semblent être convaincus de son potentiel et travaillent activement à sa mise en œuvre pour améliorer les performances des cavités accélératrices.

Le dépôt de couche atomique (ALD) est une technique de dépôt en phase vapeur basée sur des réactions gaz-surface séquentielles et auto-saturantes.

Deux ou plusieurs précurseurs chimiques sont introduits à la surface séparément, un à la fois, suivant un cycle. Un cycle ALD est composé typiquement de quatre étapes :

1. Pulse du précurseur 1, permettant la première réaction gaz-surface.
2. Purge du précurseur 1, permettant l'évacuation de l'excès de précurseur 1 et les produits de réaction de la première réaction gaz-surface.
3. Pulse du précurseur 2, permettant la seconde réaction gaz-surface.
4. Purge du précurseur 2, permettant l'évacuation de l'excès de précurseur 2 et les produits de la réaction gaz-surface.

Ainsi, après chaque pulse, une monocouche de précurseur réagit avec la surface et après chaque cycle, on fait croître une monocouche d'environ 1 Å du matériau désiré, ce qui garantit un contrôle au niveau atomique de l'épaisseur du film .

Deux systèmes ALD ont été utilisé durant ce travail. Un premier banc ALD a permis de faire des dépôts sur échantillons plats. Pour le besoin de ce travail, un second banc de dépôt ALD a été construit pour permettre de tester les films minces sur des cavités RF de fréquence 1.3 GHz. Ce système est équipé d'un four à vide fabriqué sur mesure qui permet le revêtement des cavités sous atmosphère contrôlée.

Diverses techniques d'analyses de matériaux ont été également utilisées pour caractériser les films déposés : la diffraction aux rayons X (XRD), la réflectivité (XRR), la spectrométrie photoélectronique X (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) , la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie à force atomique (AFM). Des mesures des propriétés supraconductrices et RF sont également effectuées (la résistivité , la température de transition T_c , la magnéto-métrie SQUID)

Protection de la supraconductivité du niobium par des dépôts ALD d'oxydes

Depuis l'émergence d'applications supraconductrices à base de niobium telles que les cavités supraconductrices et les jonctions Josephson dans les années 1960, les oxydes de niobium semblaient jouer un rôle crucial dans leurs performances. Leur mécanisme de croissance et leurs différentes propriétés ont

été largement étudiés afin de comprendre comment ils affectent la supraconductivité. Le niobium est naturellement passivé par une couche d'oxyde natif d'environ 5 nm d'épaisseur. Malheureusement, cet oxyde est connu pour être défectueux et avoir une mauvaise stabilité thermique. Il a également été considéré comme responsable de la baisse des performances des cavités SRF en tant que source d'impuretés magnétiques.

Dans ce projet, un de nos objectifs est de fonctionnaliser la surface du niobium en déposant une structure multicouches. Cela impliquera de faire subir à la cavité plusieurs cycles thermiques à hautes températures. Il est donc nécessaire de protéger le Nb massif de la diffusion. La barrière de diffusion isolante choisie doit avoir une haute stabilité thermique pour remplacer efficacement les oxydes natifs de niobium et éventuellement être la base de la structure multicouches. Il est aussi crucial pour cette barrière de diffusion d'avoir une faible constante diélectrique afin qu'elle soit transparente pour les ondes RF et ne cause pas de pertes supplémentaires.

Dans cette étude, nous avons réalisé le dépôt de trois barrières de diffusion différentes Al_2O_3 , Y_2O_3 et MgO , tous connus pour avoir une stabilité thermique élevée et de bonnes propriétés isolantes. Nous avons ensuite testé leur stabilité thermique suite à des traitements thermiques sous vide allant jusqu'à 800°C . Les analyses XPS ont montré que les couches Al_2O_3 et de Y_2O_3 sont les plus adaptés pour remplacer les oxydes natifs du Nb. En effet, après le dépôt ALD suivi du traitement thermique à 650°C pendant 4 heures, le signal XPS du Nb 3d est presque uniquement composé de Nb métallique et ne montre que 5 % de contribution de NbO.

Nous avons testé cette approche sur une cavité en Niobium. Le dépôt d' Al_2O_3 suivi par un recuit à 650°C pendant quelques heures a augmenté le facteur de qualité de la cavité à faible et moyen champs accélérateurs mais a engendré une barrière de multipacting à 18 MV/m (voir figure 1). Nous avons aussi constaté que cette approche améliore les performances des cavités à très bas champs ce qui est d'un grand intérêt pour la communauté Qubits qui vise à augmenter leur durée de vie et donc leur facteur de qualité à très bas champ (jusqu'à quelques photons).

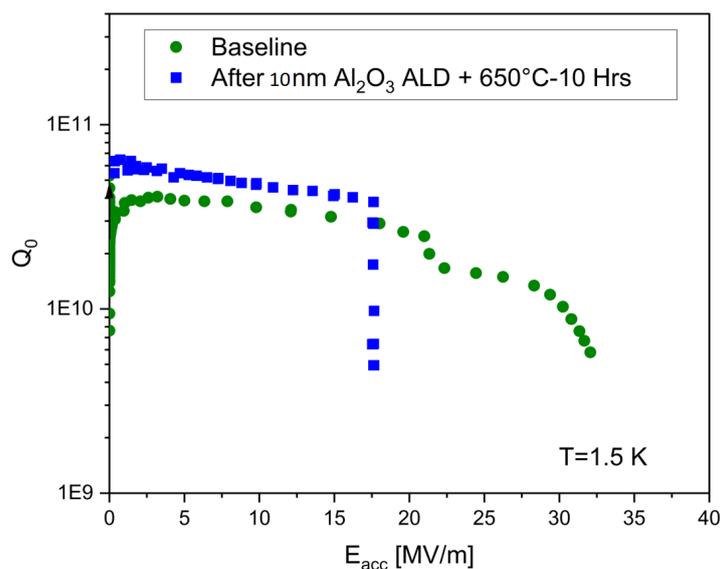


Figure 1: Les résultats du test RF de la cavité Nb après dépôt Al_2O_3 (10nm) + traitement thermique à $650^\circ C$ pendant 10 heures sous ultravide

Suppression du multipacting dans les cavités RF

L'émission d'électrons secondaires (SEE) a été considéré comme responsable de l'effet multipacting dans systèmes à micro-ondes. Le multipacting dans les cavités RF est déclenché par certains électrons présents à l'intérieur de la cavité. Dans les régions à champ magnétique élevé (en particulier à l'équateur de la cavité), les électrons parcourent des trajectoires quasi-circulaires revenant presque à leur lieu d'émission à peu près à la même phase RF. En fonction de l'énergie qu'ils ont acquise de la composante du champ électrique (30 eV-200 eV) et le rendement d'émission secondaire de la surface (SEY), des électrons secondaires peuvent être émis depuis la surface. Ces électrons peuvent à leurs tour être accéléré par les champs RF et impacter à nouveau la surface en libérant encore plus d'électrons et ainsi de suite. Ce processus donne naissance à une avalanche d'électrons ou ce qu'on appelle aussi "le multipacting". Cela se traduit par une augmentation exponentielle du nombre d'électrons à l'intérieur de la cavité en quelques cycles RF. Ces électrons indésirables consomment une part importante de l'énergie RF et finissent par chauffer la surface à chaque impact, conduisant éventuellement à une réduction du facteur de qualité ou,

en cas de multipacting sévère, à un quench de la cavité.

Comme vu dans la partie précédente sur le test RF de la cavité en niobium recouvertes d' Al_2O_3 , le multipacting provoque une dissipation d'énergie qui fait que le facteur de qualité de la cavité diminue très fortement et empêche d'atteindre des gradients d'accélération élevés.

Le nitrure de titane est un revêtement couramment utilisé pour la suppression de multipacting en raison de son faible rendement d'émission secondaire. Pour une cavité supraconductrice, une faible résistance de surface est nécessaire. Tout revêtement conducteur normal (comme les métaux) générerait des pertes dans la profondeur de pénétration de l'onde électromagnétique. Dans ce cas, il vaut mieux utiliser un revêtement à haute résistivité (les diélectriques sont transparents aux champs RF) et à faible SEY. Un revêtement très fin, même s'il est peu conducteur, peut ne pas augmenter considérablement la résistance de surface mais peut réduire significativement son SEY global et donc empêcher le multipacting.

A travers cette partie, nous avons étudié la possibilité de suppression de multipacting dans les cavités RF à l'aide d'un film nanométrique de nitrure de titane TiN déposé par ALD.

Pour établir l'épaisseur minimale du film de TiN qui fournit un SEY suffisamment faible tout en garantissant un comportement isolant sous RF, plusieurs échantillons de Al_2O_3 -TiN ont été préparés par ALD avec différentes épaisseurs de TiN. L'épaisseur du film de TiN a été contrôlée en faisant varier le nombre des cycles ALD, tandis que l'épaisseur du film d' Al_2O_3 a été maintenue constante pour tous les échantillons : 100 cycle de Al_2O_3 ce qui correspond environ à 9 nm. Cette étude a montré que 30 à 50 cycles (1 à 1.5 nm) de TiN sont suffisant pour réduire significativement le SEY de la surface tout en gardant un comportement isolant. Des analyses XPS ont révélé que les films de 30 à 50 cycles de TiN montrent une forte présence d'oxydes de titane.

Un test sur une cavité RF a en effet prouvé l'efficacité de ces films extrêmement fins dans l'atténuation du multipacting (voir figure 2).

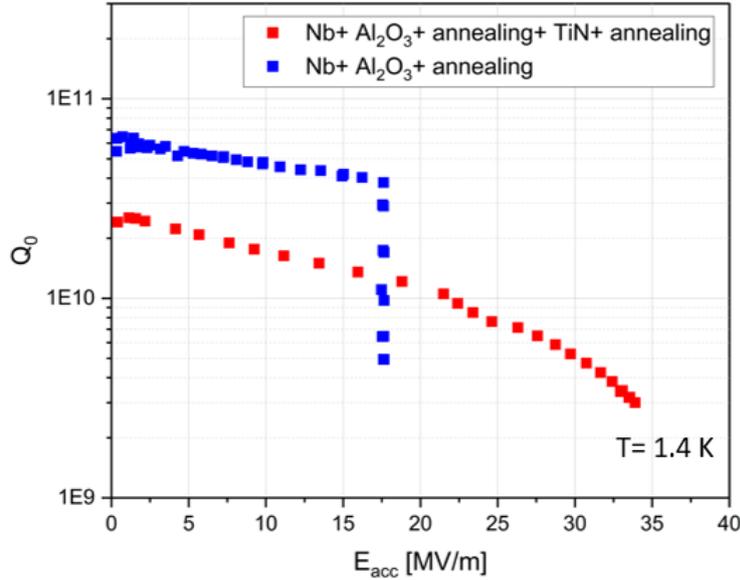


Figure 2: Les résultats du test RF de la cavité Nb après dépôt $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$ (1.5 nm)

L' approche multicouches pour améliorer les performances des cavités SRF

Afin de tester expérimentalement la théorie proposé par A.Gurevich [1], une étude de la croissance de films NbTiN et AlN ainsi que le dépôt de multicouches NbTiN (50 nm) /AlN (10 nm) sur des échantillons de Nb massif a été entreprise par ALD.

Pour le dépôt de films NbTiN, nous avons utilisé une combinaison de cycles de NbN et de TiN à 450°C. En changeant le nombre de cycles de TiN et de NbN, nous arrivons à contrôler la composition chimiques des films NbTiN. Nous avons mis en évidence un phénomène d' attaque du TiN déposé par le précurseur du NbN (NbCl_5) ce qui explique l'augmentation lente du pourcentage Ti en fonction du nombre de cycles de TiN dans la recette ALD.

Les mesures de résistivité et de températures critiques ont montré que les films de NbTiN ont des T_c autour de 7 ou 8 Kelvin.

Des caractérisations complémentaires comme la diffraction par rayon X et la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ont révélé que les films sont en excès d' azote. Par la suite, nous avons testé plusieurs traitements thermiques sous ultravide pour réduire l' excès d' azote et augmenter la T_c . Nous avons démontré que des films de NbTiN et AlN de bonne qualité peuvent être déposés par ALD. Des films de NbTiN de 50 nm d'épaisseur sont produit avec une T_c

de 16 K.

Des mesures sur un échantillon ellipsoïde en Niobium recouvert d'une multicouche AlN-NbTiN ont montré une augmentation du champ de pénétration de 13.4 mT. Pour poursuivre le développement de la structure multicouche et l'appliquer sur une cavité 1.3 GHz, Nous avons étudié l'effet du HPR sur la qualité des couches et nous avons fait des tests d'uniformité de l'épaisseur à l'intérieur d'une cavité en cuivre 1.3 GHz. Une cavité en Niobium a été recouverte d'une bi-couche AlN-NbTiN suivi d'un recuit sous ultravide à 900°C. Le test RF de la cavité n'a pas montré une amélioration de ses performances comme présenté sur la figure 3.

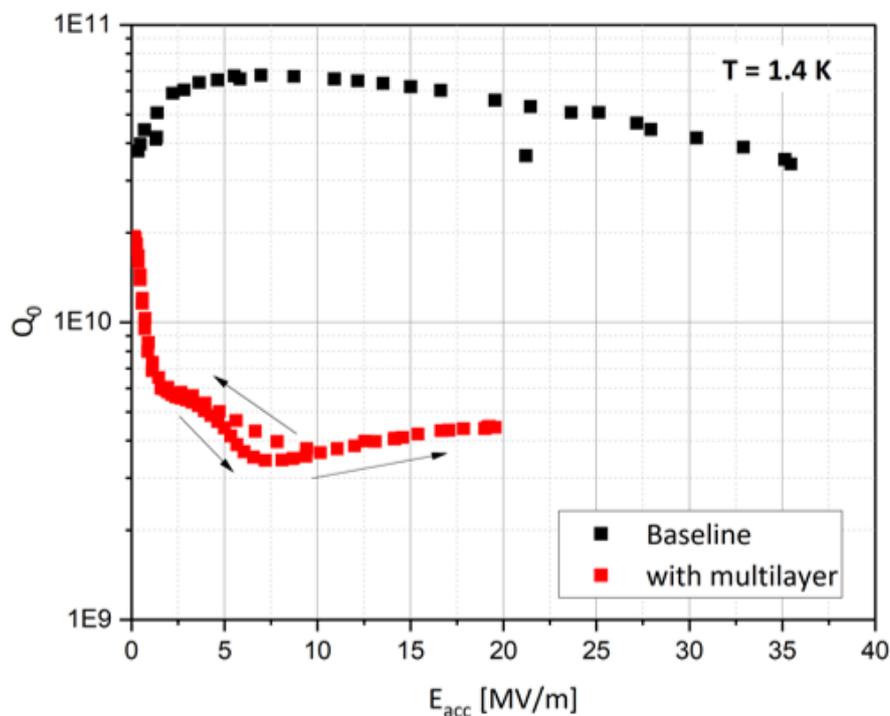


Figure 3: Résultats du test RF de la cavité en Niobium avec dépôt multicouche + recuit à 900°C sous ultravide

Malgré les performances modeste de la première cavité en niobium avec dépôt multicouche, les résultats rapportés sont encourageants à plusieurs niveaux. Il est à noter que ce sont les résultats de la toute première cavité Nb recouverte d'une structure multicouche. Enfin, après 15 ans de R&D dans la communauté SRF, nous avons réussi à appliquer et tester une cavité avec cette structure prometteuse. Nous prévoyons d'effectuer d'autres tests de dépôt dans l'avenir afin de mieux comprendre l'origine de ces résultats.

Exploration d'une nouvelle approche de dopage des cavités au niobium à l'aide de films minces déposés par ALD

Dans cette partie, nous introduisons une nouvelle approche pour doper des cavités en utilisant des dépôt ALD suivi d'un recuit à haute température. Notre approche consiste à revêtir la cavité SRF avec un film ultra-fin de nitrures ou d'oxydes métalliques (selon le dopant souhaité) comme une source finie et bien contrôlée d'azote ou d'oxygène. Ensuite, la cavité est recuite à haute température pour permettre la diffusion des atomes dopants dans la profondeur de pénétration des champs RF. Contrairement à l'oxygène ou à l'azote, les atomes métalliques (car ils ont un coefficient de diffusion beaucoup plus faible que N et O) resteraient à la surface et donnerait naissance à un nouvel oxyde passivant la surface du niobium post-exposition à l'air ambiant sans utilisation d'un traitement d'électropolissage post-dopage. L'utilisation du dépôt de couche atomique garantirait une quantité de dopant uniforme et bien contrôlée grâce à son contrôle d'épaisseur sub-nanométrique. Nous profiterions également de la grande variété de couches de revêtement possibles qu'offre l' ALD. Il peut en résulter non seulement une alternative à la technique de dopage à l'azote découverte par Fermilab [2] mais permettrait également d'expérimenter d'autres type de dopants et améliorer globalement notre compréhension de la physique qui gouverne les premières dizaines de manomètres de la surface d'une cavité en niobium.

Comme première étape dans notre exploration de cette approche, nous nous sommes principalement concentrés sur le dopage du niobium avec de l'azote dans le but d'atteindre des niveaux de dopage similaires à celle obtenus avec la méthode de Fermilab. Pour ce faire, nous avons testé le dépôt de quatre différentes couches de nitrures métalliques TiN, AlN, NbN et ZrN comme source d'azote sur le niobium. Les échantillons ont ensuite été recuits à 900°C pendant 3 heures sous ultravide pour permettre la diffusion de l'azote dans le niobium. Pour chaque film, nous avons effectué des analyses par spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) et spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) pour suivre les niveaux de dopage et examiner la composition de la surface des échantillons après leur ré-exposition à l'air ambiant. Nous avons vu que selon la couche de nitrure (nature et épaisseur) utilisée comme source d'azote, on peut atteindre différents niveaux

de dopage et se retrouver avec différentes couches de passivation après le recuit. Comme première expérience, nous avons testé le dopage d'une cavité de niobium à l'aide d'un film de 5 nm de NbN suivi d'un recuit à 900°C pendant 3 heures sans électro-polissage. Le test RF de la cavité a montré une amélioration du facteur de qualité à 4 K mais une dégradation à 2 K (voir figure 4). Ces résultats préliminaires méritent d'être approfondis afin de pouvoir expliquer leur origines microscopiques.

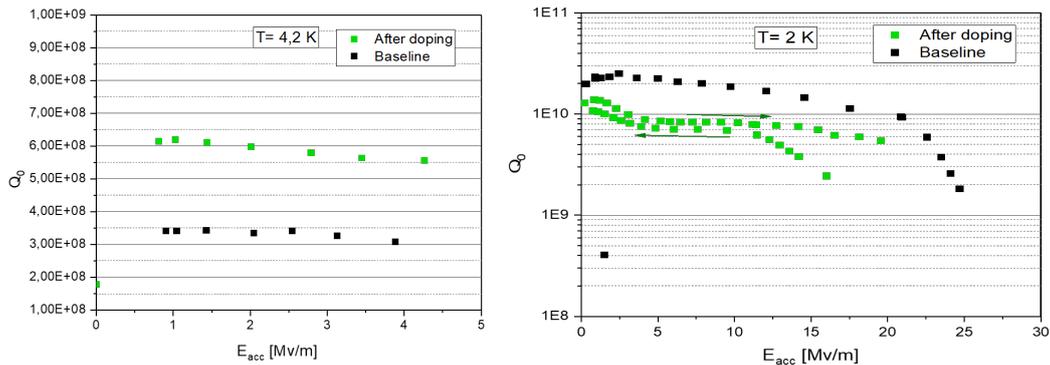


Figure 4: Les résultats du test RF de la cavité Nb après dépôt de 5 nm de NbN + traitement thermique à 900°C pendant 3 heures sous ultravide

Conclusion

L'objectif principal de ce travail a été de proposer et d'explorer de nouvelles voies pour fonctionnaliser la surface interne des cavités RF en niobium dans le but d'améliorer leur les performances. Grâce à l'utilisation du dépôt de couche atomique comme technique de revêtement, nous avons pu explorer le potentiel de plusieurs solutions originales pour atténuer certains des effets les plus préjudiciables au fonctionnement des cavités RF.

Grâce à l'utilisation de couches d'oxyde déposées ALD, nous avons réussi à comparer leur stabilité thermique avec le niobium oxydes natifs et nous avons pu tester leur effet sur les performances des cavités en niobium. Les cavités en niobium revêtues d' Al_2O_3 ont montré des facteurs de qualité améliorés, en particulier dans le régime de champ bas qui intéresse énormément la communauté Qubits. Afin d'atténuer le multipacting dans les cavités SRF, nous avons étudié la possibilité de revêtement de cavités avec des couches minces de nitrure de titane. Nous avons démontré qu'un film de TiN d'environ 1,5 nm d'épaisseur est efficace pour supprimer le multipacting dans les cavités

RF tout en maintenant des performances RF raisonnables. Dans notre étude, nous nous sommes concentré sur les cavités RF, mais cette approche peut être facilement appliqué à plusieurs autres dispositifs RF.

L'un de nos principaux objectifs à travers ce projet de recherche était d'explorer la structure multicouche SIS (supraconducteur-isolant-supraconducteur) suggérée dans [1]. Pour cela, nous avons développé une bicouche déposée par ALD à base de nitrure d'aluminium comme un isolant et nitrure de titane niobium NbTiN comme supraconducteur avec des températures critiques de 16 K. Cette multicouche a été optimisé pour répondre aux exigences des cavités en Niobium et a été mise en œuvre pour la toute première fois dans une cavité niobium 1.3 GHz.

De plus, nous avons testé une nouvelle voie pour doper les cavités de niobium en utilisant des dépôts ALD comme source de dopant suivie d'un recuit sous ultraviolet. Nous avons obtenu des résultats encourageant sur échantillons plats et cavités notamment à 4.2K.

References

- [1] A. Gurevich, "Enhancement of rf breakdown field of superconductors by multilayer coating," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 1, p. 012511, Jan. 2006. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2162264>
- [2] A. Grassellino, A. Romanenko, D. Sergatskov, O. Melnychuk, Y. Trenikhina, A. Crawford, A. Rowe, M. Wong, T. Khabiboulline, and F. Barkov, "Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures," *Superconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 10, p. 102001, 2013.