

修士論文

次世代超伝導加速空洞にむけた Nb₃Sn 薄膜生成の研究

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

笠間 奏平

令和5年

概要

超伝導加速器は、常伝導加速器に比べ大電流・大強度という利点がある。超伝導加速器の高周波空洞は、通常、ニオブ空洞で作られている。しかし、ニオブ空洞による超伝導加速器では、液体ヘリウムを用いた大規模な冷却装置が必要なため、超伝導加速器の普及が進んでいない。そこで、次世代超伝導加速器の空洞として、Nb の約 2 倍の超伝導転移温度と過熱臨界磁場をもつ Nb₃Sn 薄膜による空洞が期待される。

Nb₃Sn 空洞は、主に蒸気拡散法という方法でニオブ空洞に Nb₃Sn 薄膜を生成することで製造される。高温のニオブ基板に蒸発させたスズ蒸気を拡散させ、Nb-Sn 間の反応により、Nb₃Sn 薄膜を生成する。しかし、Nb₃Sn 空洞の到達加速勾配はニオブ空洞の到達加速勾配に達しておらず、成膜条件や生成過程の最適化が必要である。

この論文では、Nb₃Sn 空洞の製造の最適化のために、サンプルによる Nb₃Sn 薄膜の生成とその評価を行った。蒸気拡散法によるサンプルへの Nb₃Sn 薄膜成膜を容易に行うために、最大温度 1400 °C、到達真空度約 5×10^{-4} Pa に到達する小型成膜装置を構築した。さらに、この小型成膜装置を用いて、ニオブサンプルにスズや塩化スズ (II) を蒸発源として Nb₃Sn 薄膜を生成し、その際、成膜条件を変えながら、サンプルの表面像や組成を走査電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分析により転移温度の高い成膜条件を決定した。その結果、ニオブと蒸発源をニオブやモリブデンの箱の中に入れ成膜すると、スズの蒸気圧が十分高くなり、組成比 25 at% 程度の成膜が可能となった。

最後に、Nb₃Sn 薄膜の生成過程の一つである核生成過程の条件を変更した実験を行い、生成したサンプルの表面像や組成、表面粗さ、転移温度を測定し、核生成過程が最終的な成膜結果にどのような影響を及ぼすかを評価した。これらの測定から、粒径や組成、表面粗さといった最終的な成膜結果に直接の影響を及ぼさないことが明らかになった。空洞をふたなどで閉じてスズ蒸気圧を上げる、塩化スズ (II) を減らすことで不純物の少ない空洞が製造できる可能性がある。

目次

第 1 章	序論	8
1.1	はじめに	8
1.2	本論文の構成	9
第 2 章	高周波空洞と超伝導空洞	10
2.1	高周波空洞	10
2.1.1	高周波空洞の代表的なパラメータ	11
2.2	超伝導空洞	12
2.2.1	超伝導現象	12
2.2.2	Nb ₃ Sn の性質	14
2.2.3	Nb ₃ Sn 超伝導空洞成膜	16
2.2.4	Nb ₃ Sn 空洞製造最適化の動向	19
第 3 章	Nb₃Sn 薄膜生成のための小型成膜装置の構築	20
3.1	小型成膜装置の構成	20
3.1.1	HB チューブ	20
3.1.2	真空ポンプ	21
3.1.3	管状炉	21
3.1.4	真空計	22
3.1.5	るつぼ	22
3.2	小型成膜装置における真空度と温度	23
3.2.1	ヒーター制御用の熱電対の温度や真空	23
3.2.2	サンプルや蒸発源のある HB チューブ内の温度測定	24
第 4 章	サンプル成膜試験	28
4.1	成膜試験のサンプルと蒸発源	28
4.1.1	ニオブサンプル	28
4.1.2	蒸発源のスズと塩化スズ (II)	30
4.1.3	サンプルと蒸発源の設置	31
4.2	サンプル成膜試験	32
4.2.1	成膜条件	32
4.2.2	表面像と組成の評価方法	35
4.2.3	サンプルの表面状態	38
4.2.4	EDS による表面組成の結果	38

4.2.5	XRD による定性的な結晶構造解析	41
4.3	サンプル成膜試験の結果	41
4.3.1	組成比	41
4.3.2	成膜条件の改良方法	42
第 5 章	核生成過程の条件を変えたサンプル成膜実験	43
5.1	成膜実験の方法	43
5.2	成膜実験の条件	43
5.3	サンプル成膜評価	47
5.3.1	EDS による表面組成の結果	47
5.3.2	粒径測定	49
5.3.3	高分解能 SEM による表面観察と EDS 測定	56
5.3.4	表面粗さ	60
5.3.5	転移温度	65
5.4	核生成過程の条件を変えた成膜実験の結果	73
5.4.1	組成比	75
5.4.2	粒径と表面粗さ	75
5.4.3	転移温度	75
5.4.4	Sn の残留物	75
第 6 章	議論	76
6.1	小型成膜炉の改良と新たなセットアップ	76
6.2	核生成過程の最終成膜結果への影響	76
6.3	空洞製造への影響	77
第 7 章	結論	78
付録 A	補足資料	80
A.1	サンプルリスト	81
A.2	サンプルの表面 SEM 画像	84
	参考文献	88

目次

1.1	Fermilab や Cornell 大学, JLab(Jefferson lab) で成膜された空洞性能測定。	9
2.1	高周波空洞の概念図。	10
2.2	(a) 第 1 種超伝導体の磁化曲線と, (b) 第 2 種超伝導体の磁化曲線。	13
2.3	マイスナー状態 (Meissner State), 準安定なマイスナー状態 (Meta Stable Meissner State), 渦状態 (Vortex State) の磁場と温度の上限のおおよそのふるまいを示している。	14
2.4	Nb ₃ Sn の結晶格子。明るい青色がニオブ, 暗い青色がスズの原子をそれぞれ表している。	14
2.5	Nb-Sn の二元系状態図。	15
2.6	スズの原子百分率 (17 at%-26 at%) に対して変化する転移温度。Sn の原子百分率が小さいほど, 転移温度は小さい。	16
2.7	1.3 GHz 空洞における BCS 理論から計算された Q_0 と温度 T の関係。	16
2.8	蒸気拡散法の概要。Nb や Sn 以外の不純物の混入を防ぐため, 炉内にはニオブやスズまたは, モリブデンなどの融点が高い金属やセラミックのみを炉内に設置する構造にすることが多い。また, 加熱時に炉内から発生するガス由来などの不純物の残留を防ぐために, 炉内は真空引きされる。到達真空度は, およそ 10^{-6} Pa である。炉内には基板となるニオブ空洞とるつぼに設置する Sn の供給源となる蒸発源のスズや塩化スズ (II) を真空炉の中で高温にする。蒸発源から蒸発したスズや塩化スズ (II) を高温のニオブ基板と反応させ, Nb ₃ Sn の薄膜を形成する。ヒーターや蒸発源の位置などは, 成膜装置のセットアップなどによって異なる。	17
2.9	KEK における Nb ₃ Sn 成膜時の空洞およびスズるつぼの昇温パターンの典型例。	18
2.10	蒸気拡散法による Nb ₃ Sn 結晶粒の成長の図。核生成過程において Nb ₃ Sn の核生成サイトが作られ, その後の成膜過程で結晶粒が成長する。	18
3.1	小型成膜装置の概略図。チューブ内はターボ分子ポンプとドライポンプの 2 つの真空ポンプによって真空引きされる。チューブとポンプ間には, ベローズやティーなどで構成される真空配管とその接手があるが, ここでは省略している。加熱に用いる管状炉は, 断熱材と SiC ヒーターからなる。	21
3.2	小型成膜装置の外観。ドライポンプが, 図外の右下にターボ分子ポンプと接続されている。	21
3.3	PKR361 の出力電圧と圧力の関係。出力電圧と圧力の対数との関係は直線である。	22
3.4	アルミナポートに乗ったサンプルの様子。ここに写っている 2 つのサンプルは, 15mm 角の Nb 板である。	23

3.5	アルミナボートに入れたスズと塩化スズ (II) の例。塩化スズ (II) は白い粉末である。アルミナボートの大きさは、外形で長さ 100 mm, 幅 14 mm, 高さ 10 mm である。	23
3.6	成膜装置の昇温試験時の温度と圧力の例。赤：ヒーター制御用の HB チューブ外にある R 熱電対が示す温度。緑：管状炉から 10 cm 遠くの HB チューブの外面上に取り付けた K 熱電対が示す温度。青：ピラニ真空計の示す真空度の値。(HB チューブ内には、図の赤色の線による R 熱電対とは異なる R 熱電対のみ入れた。)	24
3.7	HB チューブの長手方向の中心から真空の排気方向とは反対向き 2 cm の HB チューブ内温度測定の様子。	25
3.8	HB チューブの長手方向の中心から真空の排気方向とは反対向き 8 cm の HB チューブ内温度測定の様子。	25
3.9	HB チューブ内に挿入した R 熱電対の画像。	25
3.10	(上図) 温度変化の様子。赤線はヒーター制御用の熱電対の示す温度, 橙線はチューブの長手方向の中心から 2 cm の熱電対の示す温度, 青線はチューブ内の真空値を示す。(下図) ヒーター制御用 (上図の赤線) とチューブ内の中心から 2 cm の温度 (上図の橙線) の温度差。	26
3.11	(上図) 温度変化の様子。赤線はヒーター制御用の熱電対の示す温度, 橙線はチューブの長手方向の中心から 8 cm の熱電対の示す温度, 青線はチューブ内の真空値を示す。(下図) ヒーター制御用 (上図の赤線) とチューブ内の中心から 8 cm の温度 (上図の橙線) の温度差。	27
4.1	粗さ R_a の概念図。 R_a は高さの平均との差の絶対値の平均である。青の破線：表面の高さの平均, 黄緑色の線：高さの平均と高さの差の絶対値の平均, 緑色の線：表面粗さ R_a 。	29
4.2	本実験に用いたニオブサンプル。(左) 円板形サンプル (中) 正方形形サンプル (右) 直方板形サンプル。	29
4.3	熱処理後の Nb サンプルの表面の SEM 像。	30
4.4	成膜前のニオブサンプルのエネルギー分散型 X 線分光装置による検査の結果例。成膜前のニオブサンプルからは, ニオブと酸素の元素が検出された。	30
4.5	ビンに入った成膜実験に用いた蒸発源。(左) スズ (右) 塩化スズ (II)	31
4.6	スズと塩化スズ (II) の蒸気圧。青: スズ。赤: 塩化スズ (II)。	32
4.7	サンプルと蒸発源の設置の様子。HB チューブの長手方向の中心を対称にその軸から 2.5 cm 離れたところにスズと塩化スズ (II), ニオブサンプルを置いた。さらに, サンプルから 5 cm 排気方向に離れたところにもサンプルを置くことがある。	32
4.8	サンプルと蒸発源の設置の実際の様子。サンプルはアルミナボートの上に, 蒸発源はアルミナボートの中に置かれる。	33
4.9	条件番号 6 における炉内の温度と圧力の様子。赤：ヒーター制御用の温度。青：ピラニ真空計の圧力。	35
4.10	条件番号 8 における炉内の温度と圧力の様子。赤：ヒーター制御用の温度。青：ピラニ真空計の圧力。	36
4.11	脱ガス過程時の炉の温度と圧力。赤：ヒーター制御用の温度。青：ピラニ真空計の圧力。	36
4.12	表面観察に用いた電子顕微鏡の TM3030。	37

4.13	モンテカルロシミュレーションによる電子が試料に垂直に入射した際の Nb のバルクへの特性 X 線の発生領域を示した図。左下の黒い矢印は 500 nm の長さを示す。緑色の点と赤色の点はそれぞれ特性 X 線の L 線, M 線が発生する点を表す。	37
4.14	9a の中心付近の 5000 倍の SEM 像。	38
4.15	10a の中心付近の 5000 倍の SEM 像。	39
4.16	EDS での観察の場所を黄色の円 (スポット) で囲ったもの。	39
4.17	8a-A における EDS のスペクトルの例。横軸が特性 X 線のエネルギー, 縦軸が特性 X 線のカウントをエネルギーで規格化したものである。赤の縦線: Nb の特性 X 線, 緑の縦線: Sn の特性 X 線, 青の縦線: Si の特性 X 線。	40
4.18	サンプル 1a の異なる場所のスポットによる表面組成の違い。(左) 1a の 4000 倍の SEM 像。(右) 左の画像の一部の元素分析の様子。青の丸で囲まれた領域では Nb が 79 at% であり Nb の検出が多く, 赤の丸で囲まれた領域では Sn が 33 at% であり Sn の検出が多い。赤の四角と青の四角で囲まれた表示は, Nb, Sn, Si の対応する場所の組成比を表している。中心の粒付近で Sn が多く検出された。	40
4.19	(左) ニオブ箔の箱の中に入れた蒸発源とサンプルの様子。(右) ニオブの箱に蓋をして, HB チューブ内に挿入する様子。	41
4.20	9a-A の X 線回折法による結果。横軸は, 回折角度 2θ [deg] である。図中の青色, 灰色, 緑色, 桃色のピークはそれぞれ Nb ₃ Sn, Sn, Nb, SiO ₂ の結晶の予想される回折 X 線強度のピーク位置である。	42
4.21	13a-B の X 線回折法による結果。横軸は, 回折角度 2θ [deg] である。図中の青色, 灰色, 緑色のピークはそれぞれ Nb ₃ Sn, Sn, Nb の結晶の予想される回折 X 線強度のピーク位置である。	42
5.1	モリブデンの箱を用いたときのサンプルと蒸発源の設置の様子。HB チューブの長手方向の中心を対称にその軸から 2.5cm 離れたところにスズと塩化スズ (II), ニオブサンプルを置いた。さらに, サンプルから 5 cm 排気方向に離れたところ, 1 cm 排気方向とは反対方向のところにもサンプルを置くことがある。蒸発源は, モリブデン箔で作製したるつぼに入れられる。	44
5.2	モリブデン箔でつくった箱の土台と蓋 (箱の序数 1st)。	44
5.3	箱とるつぼの展開図。モリブデン箔に引かれている線は, 折り目を意味する。(左) 箱の土台, (中) 箱のふた, (右) 箱に入れるるつぼ。	45
5.4	核生成過程の有無や塩化スズ (II) を変えた時の Sn の組成比。矢印の範囲は分析結果の最大値と最小値, 青い点はその中央値を示している。中央値は, すべてのサンプルの Sn の組成比は 25 at% 程度である。	48
5.5	実際の 17a-B のサンプル。赤い丸は, 粒径測定のために撮影した表面のおおよその位置を表している。中心付近とサンプルの四隅 (角から 1 mm ほど) の画像を撮影した。	49
5.6	13a-B の 7000 倍の SEM 像	50
5.7	15a-B の 7000 倍の SEM 像	50
5.8	16a-B の 7000 倍の SEM 像	51
5.9	17a-B の 7000 倍の SEM 像	51
5.10	13a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。	52

5.11	15a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。	53
5.12	16a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。	53
5.13	17a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。	54
5.14	13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B の粒径分布。	54
5.15	13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B の粒径の累積分布。	55
5.16	表面観察や EDS に用いた SU-70。	56
5.17	SU-80 による 15a-B の約 1 mm 角 (上図の赤線に囲まれた) 範囲の元素分析の例。	57
5.18	10 nm の径の残留物を EDS 点分析している様子。Sn の組成比が約 30 at% を示している。	58
5.19	残留物の乗っている粒を EDS 分析している様子。Sn の組成比が約 30 at% にはなっていない。	59
5.20	AFM (JSPM-5410) による粗さ測定の概要。表面に近づけた探針と試料表面の原子間力により、振動の振幅が変化する。その変化をカンチレバーにあてたレーザー光の変化を 4 分割された Si 検出器で検出する。	60
5.21	中心付近の 20 μm \times 20 μm の AFM 表面像。	61
5.22	13a-B の中心付近の 5 μm \times 5 μm の AFM 表面像。	62
5.23	15a-B の中心付近の 5 μm \times 5 μm の AFM 表面像。	62
5.24	16a-B の中心付近の 5 μm \times 5 μm の AFM 表面像。	63
5.25	17a-B の中心付近の 5 μm \times 5 μm の AFM 表面像。	64
5.26	PPMS の外観。PPMS 内の試料は液体ヘリウムで冷却され、ヒーターで昇温される。	65
5.27	磁化率測定時の手順。縦軸がサンプルの磁化率、横軸が温度である。ゼロ磁場下でサンプルを冷却後、磁場を印加し、昇温させながらサンプルの磁化率を測定する。	66
5.28	17c-C の磁場 100 Oe 時の転移温度測定の決定の決め方の例。2 つの直線の交点の赤い点を転移温度とする。	67
5.29	16c-C の印加磁場と温度に対する磁化率の関係。	67
5.30	17c-C の印加磁場と温度に対する磁化率の関係。	68
5.31	16c-C と 17c-C の磁場と転移温度の関係。橙色と緑色の線は、それぞれ正と負の外部磁場へのフィッティング。	68
5.32	16c-C と 17c-C の -10 Oe 印加時の紫色の範囲を変えたフィッティング。	69
5.33	端子間との接続のためのサンプルパック。端子間とサンプルは金線で接続され、金線は銀ペーストとハンダで固定される。	70
5.34	抵抗測定の方法。昇温や高温を行い、サンプルの抵抗は同じ温度で 7 点測定した。	71
5.35	昇温時の平均化した抵抗値。17 K 付近で抵抗値が急激に低下している。	71
5.36	降温時の平均化した抵抗値。17 K 付近で抵抗値が急激に低下している。	71
A.1	各サンプルの表面 (条件 1, 5, 6, 7, 8, 9)。	85
A.2	各サンプルの表面 (条件 10, 11, 12, 13, 14, 15)。	86
A.3	各サンプルの表面 (条件 16, 17, 18)。	87

表目次

2.1	0 K における Nb と Nb ₃ Sn の超伝導特性に関する理論的なパラメータ。T _c は転移温度, H _{c1} , H _c , H _{sh} はそれぞれ下部臨界磁場, 臨界磁場, 過熱臨界磁場, λ は侵入長, ξ はコヒーレンス長を表す。	15
3.1	チューブ内外の 2 つの熱電対の温度がどちらも安定な時の温度差。	26
4.1	各成膜条件におけるサンプルと温度・時間。	34
4.2	EDS による成膜後のサンプル表面の Sn/(Nb + Sn) [at%] (Sn の組成比)。	41
5.1	モリブデンの箱を用いた各成膜条件におけるサンプルと温度・時間。	46
5.2	EDS による成膜後のサンプル表面の Sn/(Nb + Sn) [at%] (Sn の組成比)。	47
5.3	粒径の平均値と標準偏差	53
5.4	AFM による粗さ R _a の測定結果。	61
5.5	転移温度の測定に用いたサンプルの成膜条件。16a-c は核生成過程にかかわるパラメータをなくした成膜環境である。	65
5.6	磁化率測定と抵抗測定による転移温度 T _c の結果。	72
5.7	核生成過程の条件を変えた実験結果のまとめ。	74
A.1	小型成膜装置で処理したサンプル	82
A.1	小型成膜装置で処理したサンプル	83

第 1 章

序論

1.1 はじめに

加速器は荷電粒子を加速させる装置である。原子核・素粒子実験では粒子を生成または衝突させるための装置として、物性実験では放射光の発生源として、物理学や基礎科学の分野で用いられる。また、加速器は、医療・産業利用を目的に放射光やその他放射線の発生装置としても用いられる。

加速器は、超伝導空洞または常伝導空洞を用いて加速する 2 つの形式がある。超伝導加速器は、加速空洞の表面抵抗が高周波電磁場下で数 $n\Omega$ と、常伝導空洞よりも 5-6 桁ほど小さい。運転時表面抵抗により発生する熱が少ないため、大電流・大強度化が可能となり、連続 (CW) 運転や長い高周波パルス長 (約 1 ms) による運転が可能となり、効率的なデータ収集に適しているといった利点が存在する。

ニオブ (Nb) を用いた空洞は運転時液体ヘリウムを利用して冷却しなければならないため、小型超伝導空洞の普及には大規模な冷却設備が必要となるという問題点がある。Nb₃Sn の転移温度はニオブの約 2 倍であるため、ニオブと同等の空洞性能で小型冷凍機による比較的簡単なクライオモジュールによる冷却での運転につながる。したがって、Nb₃Sn は小型超伝導加速器のための有望な材料として注目されている。

一方、超伝導空洞を用いた大型の加速器では、ドイツの European XFEL[1] や米国の LCLS-II[2] があげられ、これらも超伝導材のニオブが空洞として使われている。国際リニアコライダー (ILC) 計画のようなさらに高エネルギー・大規模な加速器にも、ニオブ空洞が使われる。超伝導加速器の空洞の材料にはニオブが用いられてきたが、半世紀以上の研究開発の結果、理論的な加速勾配の限界が近づいている。そのためコストの削減だけではなく、高い加速勾配も求められる新材料の開発が必要である。例えば ILC 計画で 1 TeV を超えるような高加速を可能とするアップグレードを行う場合にも、ニオブの約 2 倍の転移温度と過熱臨界磁場を持つ Nb₃Sn の新材料の薄膜空洞がこれを可能にする可能性がある [3]。

Nb₃Sn 空洞は、主に蒸気拡散法 (Vapor diffusion method) という手法で、ニオブ空洞の内面に厚さ約 1 μm ほどの薄膜を生成することで製造される。蒸気拡散法では、高温に熱したニオブ基板にスズ蒸気を拡散させ、Nb-Sn 間の反応を起こし、薄膜を生成する。製造された Nb₃Sn 空洞の最大加速勾配は連続運転下で 22.5 MV m^{-1} (表面最大磁場約 95 mT) である [4]。近年では、ニオブ空洞は安定して 40 MV m^{-1} 達成できるようになっており、ニオブ空洞の到達可能な加速勾配に達していない。この空洞は、Fermilab により成膜されたものであり、Nb₃Sn 薄膜は光沢があり滑らかで薄いものとなっている。この結果を含む Fermilab や Cornell 大学、JLab (Jefferson lab) で成膜された空洞性能評価の結果を図 1.1 に示す。図 1.1 の紫色の点が最大加速勾配 22.5 MV m^{-1} の空洞の測定結果である。

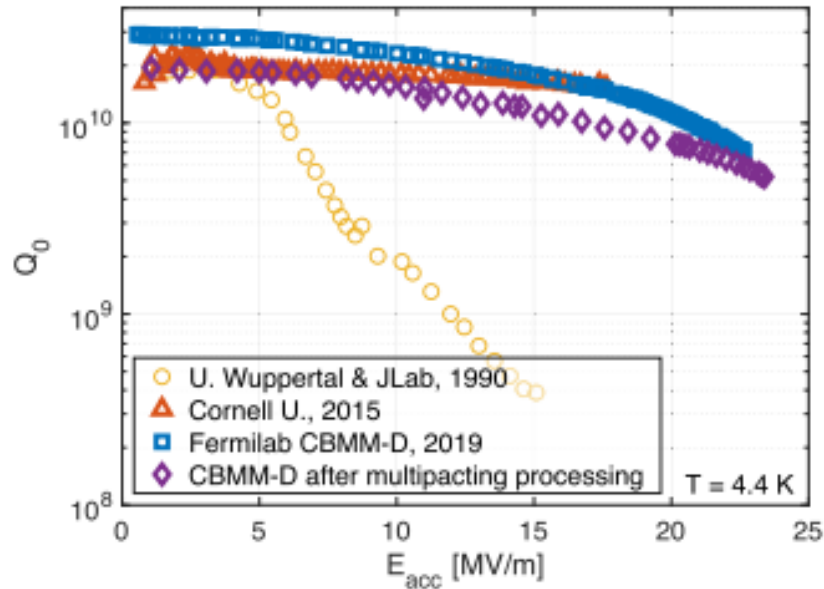


図 1.1: Fermilab や Cornell 大学, JLab(Jefferson lab) で成膜された空洞性能測定 [4]。横軸は加速勾配, 縦軸は Q 値である。

本実験では, Nb_3Sn 空洞の性能向上とそのため製造の最適化を目的に, 成膜が比較的容易にできる小型成膜装置の立ち上げとその装置を用いたサンプル成膜実験を行った。サンプル成膜実験では, 核生成条件を変えながら表面粗さや粒径の小さい Nb_3Sn 薄膜生成を目指した。蒸気拡散法の過程の一つである核生成過程の条件を変えることで, 表面粗さや転移温度, 粒径, 組成比に違いが出るかを評価した。サンプル実験後には, 生成された Nb_3Sn 薄膜の表面粗さや粒径, 組成比と転移温度の評価を行った。これらの評価結果から, 空洞製造の最適化に向けて, 薄膜生成の手法の提案や知見の提供を行った。

1.2 本論文の構成

この論文の構成は以下のとおりである。

第 2 章では, 本研究に関連のある高周波空洞と超伝導空洞, Nb_3Sn の特性について述べる。

第 3 章では, 小型成膜装置構築の概要と装置立ち上げ後のサンプルを置く炉内の温度測定の結果を述べる。空洞製造用の大型炉より容易に, サンプルの熱処理や蒸気拡散法によるサンプル実験を行える成膜装置を構築した。

第 4 章では, 小型成膜装置を用いて成膜とサンプルの表面組成の分析を行いながら, 系統的な成膜実験が行えるような基本的な実験セットアップの調整を行った,

第 5 章では, 成膜時の過程の一つである核生成過程の条件を変更した実験を行い, 生成したサンプルの表面や転移温度を評価した。

第 6 章は, これまでの評価結果を受けて核生成過程などが最終的な成膜結果にどのような影響を及ぼすか考察や議論を行った。

第 7 章は, 成膜装置の立ち上げから実験の考察に至るまでの本論文のまとめである。

第 2 章

高周波空洞と超伝導空洞

2.1 高周波空洞

正の電荷や負の電荷を持つ荷電粒子（電子，陽子など）を加速させる方法として，最も簡単な方法は正と負の 2 つの電荷を帯びた板の間で粒子を加速させることであろう。粒子は加速している間，粒子は静電場からエネルギーを受け取る。しかし，こうした電極間の静電場を用いた粒子の加速には，技術的な限界があり，放電を抑えるために加速電圧を抑える必要があり，得られる電圧の限度は 20 MV 程度である [5]。

そこで，荷電粒子により高い加速電圧を与えるために，導体の内部に特定の周波数の高周波電磁場（RF 場）を共振させ，その電場成分を用いる。このとき，高周波電磁場の位相を荷電粒子のかたまり（Bunch）が加速されるように合わせる。高周波電磁場を内部に閉じ込める導体は高周波空洞と呼ばれ，この空洞の材料として，常伝導体としては銅が，超伝導体にはニオブなどが用いられる。高周波空洞の概念図を図 2.1 に示す。

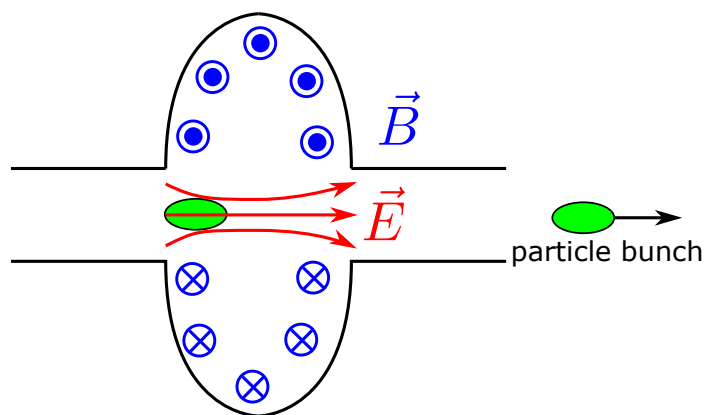


図 2.1: 高周波空洞の概念図。高周波電磁場は，空洞内で共振する。高周波電磁場には，高周波電磁場が伝わる向きと電場の向きが同じ方向に振動している TM(Transverse Magnetic) モードが用いられる。粒子を加速させる電場は，その大きさが空洞の中心軸で最大となり，その向きは荷電粒子と一致している。空洞内部には磁場が存在し，その磁場が空洞表面に誘起電流を引き起こし，その誘起電流がエネルギー損失を生む。

2.1.1 高周波空洞の代表的なパラメータ

高周波空洞には、その性能を表す代表的なパラメータが存在する。ここでは、本研究で重要なパラメータについて述べる [6]。

加速勾配

荷電粒子を効率よく加速することを示す値に加速勾配 E_{acc} がある。固有モード $\exp(i\omega t)$ を持つ高周波電磁場中で粒子が、 z 軸上に光速 c で空洞内 ($0 \leq z \leq d$) を通過した時、粒子に与えられる電圧は次の式 (2.1) で与えることができる。

$$V = \int_0^d E_0(z) \exp(i\omega z/c) dz \quad (2.1)$$

実効的な粒子に与えられる電圧は、

$$V_{\text{acc}} = \left| \int_0^d E_0(z) \exp(i\omega z/c) dz \right| \quad (2.2)$$

となる。 $E_0(z)$ は、粒子が位置 z を通過するときの電場である。粒子の入射するタイミングに応じて、高周波電磁場の時間位相を調整することで、粒子の得るエネルギーを最大にすることができる。この実効的な電圧と電場の比率を Transitit Time Factor といい、次の式で表される。

$$T = \frac{V_{\text{acc}}}{\left| \int_0^d E_0 dz \right|} = \frac{\left| \int_0^d E_0(z) \exp(i\omega z/c) dz \right|}{E'_0 d} = \frac{V_{\text{acc}}}{E'_0 d} \quad (2.3)$$

ここで、加速勾配 E_{acc} を

$$E_{\text{acc}} := \frac{V_{\text{acc}}}{d} = E'_0 T \quad (2.4)$$

と定義する。加速勾配の単位は、一般に MV/m で表される。加速勾配が大きいほど加速器の台数を減らし、効率よく粒子を目的のエネルギーへと加速できる。また、加速勾配 E_{acc} は、空洞の表面磁場の最大値 H_{pk} に比例する [7]。そのため、高い加速勾配を得るとき、 H_{pk} は大きくなる。

Q 値

Q 値は、高周波電場をどれほど損失なく蓄えられるかを示す値である。Q 値 (Q_0) の定義は、空洞に蓄積されている高周波電場のエネルギー U と空洞表面で損失する電力 P_c の比であらわされる。

$$Q_0 := \frac{\omega U}{P_c} \quad (2.5)$$

この Q 値は、空洞に蓄積されたエネルギーを消滅させるのに要する高周波周期のおよそ 2π 倍である [6]。

空洞に蓄積されている高周波電場の電場のエネルギーは、その磁場のエネルギーに等しい。空洞内に蓄積されるエネルギー U は次の式であらわされる。

$$U = \frac{1}{2} \mu_0 \int_V |\vec{H}|^2 dV = \frac{1}{2} \varepsilon \int_V |\vec{E}|^2 dV \quad (2.6)$$

また、空洞表面で損失するエネルギーは、空洞の表面抵抗 R_s を用いて次の式であらわされる。

$$P_c = \frac{1}{2} R_s \int_S |\vec{H}|^2 dS \quad (2.7)$$

ここで、空洞の表面抵抗 R_s は場所によらず一定としている。したがって、Q 値は次のようにもかける。

$$Q_0 = \frac{\omega \mu_0 \int_V |\vec{H}|^2 dV}{R_s \int_S |\vec{H}|^2 dS} \quad (2.8)$$

よって、空洞の表面抵抗 R_s が、Q 値に反比例する。 R_s が小さいほど、エネルギーの損失を防ぐことができる。

2.2 超伝導空洞

常伝導体は表面抵抗が高いため、空洞表面に多くの熱を散逸させてしまう。そのため、高い加速勾配、長いパルスおよび連続 (CW) の運転は困難である。この損失を抑えるために、超伝導体を空洞の材料に用いることがある。空洞の超伝導状態を保つために、液体ヘリウムなどで空洞は冷却される。

2.2.1 超伝導現象

ある種の金属や化合物を転移温度 T_c 以下の低温に冷却すると、超伝導状態が実現することがある。超伝導状態では、フェルミ面近傍の電子間に働く引力による整数スピンをもつクーパー対が生成される。超伝導の特徴として重要な特徴に次のものが挙げられる [8]。

- 直流電流に対する電気抵抗が完全にゼロになる。「完全電気伝導性」
- 磁束が超伝導体から排除されるマイスナー状態とよばれる現象が起こる。「完全反磁性」
- 超伝導体に囲まれた磁束は、1 磁束単位を基本単位とする離散的な値のみをとる。「磁束の量子化」

マイスナー状態において超伝導体に外部磁場を印加した際に、磁場は超伝導体から完全に排除されるわけではない。静磁場中の超伝導体の内部の磁場が常に $\vec{0}$ であるとして磁場と電流密度にある関係を置くと次のロンドン方程式が得られる。

$$\Delta \vec{B} = \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} \quad (2.9)$$

$x \geq 0$ に超伝導体が占められているときその解は、

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \quad (2.10)$$

である。ここで、 B_0 は超伝導体の表面磁場であり、 λ は侵入長 (または、ロンドン侵入長) と呼ばれる。

さらに、超伝導体は、磁場を印加した際の磁束の排除のふるまいの違いから、第 1 種超伝導体と第 2 種超伝導体に分けられる。外部磁場 H を加えた時のそれぞれの透磁率 M のふるまいを図 2.2 に示す。第 1 種超伝導体は、外部磁場が臨界磁場 H_c を超えるとマイスナー状態は実現しなくなり、常伝導体へと転移するタイプである。一方の第 2 種超伝導体は、 $H < H_{c1}$ まではマイスナー状態にあるが、 H_{c1} を超えると超伝導状態を保ったまま磁場が超伝導体内部に侵入し、次第に磁束の密度が増え、 H_{c2} を超えると完全に常伝導状態に転移する。 H_{c1} は下部臨界磁場、 H_{c2} は上部臨界磁場とよばれる。本研究に関連のある超伝導体であるニオブ (Nb) やニオブスズ (Nb_3Sn) は、第 2 種超伝導体である。

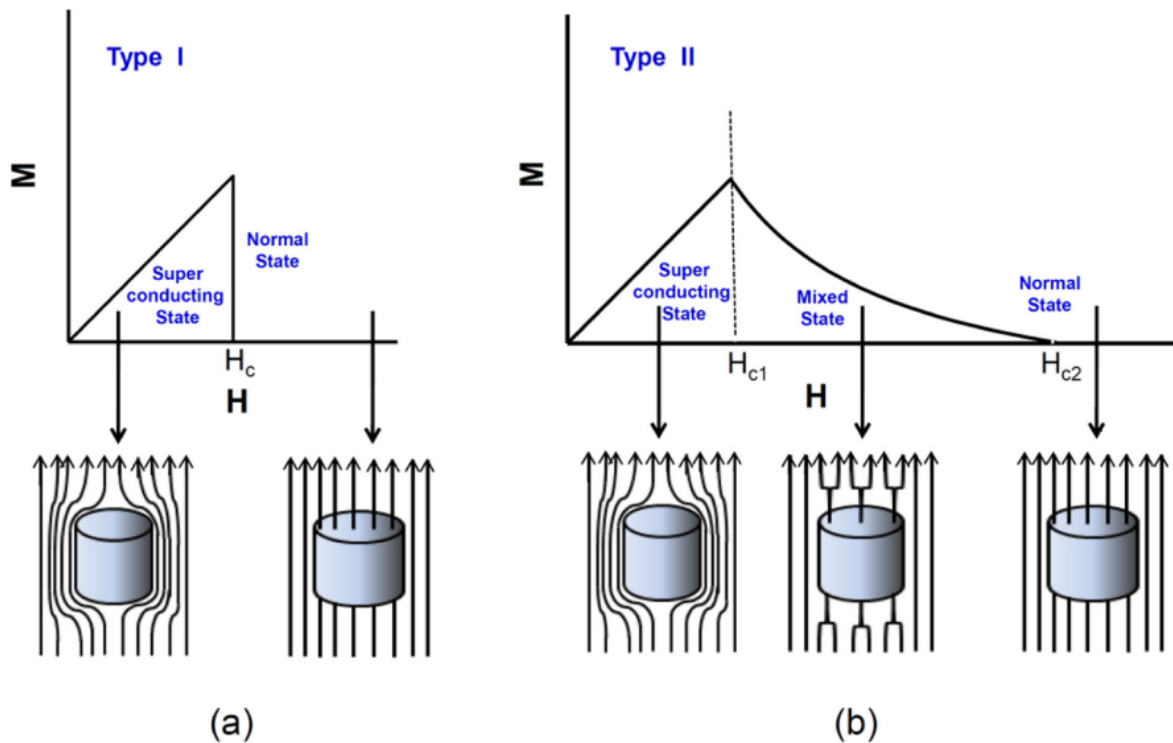


図 2.2: (a) 第 1 種超伝導体の磁化磁化曲線と, (b) 第 2 種超伝導体の磁化曲線。[9] より引用。

実際の超伝導空洞において、重要となる臨界磁場は過熱臨界磁場 H_{sh} である。第 2 種超伝導体では、磁場の侵入は渦糸とよばれる常伝導領域の侵入によっておこるが、 H_{c1} を超えても渦糸の侵入しない準安定状態をとることが可能である。マイスナー状態が不安定になるのは、超伝導体への磁場侵入を妨げる表面エネルギーが消失することに関係している [10] とされる。 H_{sh} が大きいほど、許される H_{pk} が大きくなるため、高い E_{acc} が期待される、

これら臨界磁場の大きさは、温度によって異なる。転移温度 $T = T_c$ の近傍では次のように近似される [9][11]。

$$\frac{H_{c1,c2,sh}(T)}{H_{c1,c2,sh}(0)} \sim \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

臨界磁場の温度と磁場に対するふるまいを大まかに図にすると図 2.3 のようになる。温度が高いほど臨界磁場は小さくなる。

超伝導体は直流電流下では電気抵抗は 0 であるが、高周波電磁場に対してはある有限の抵抗を示す。表面抵抗 R_s は、温度と磁場に依存する BCS 抵抗 R_{BCS} と磁場のみに依存する残留抵抗 $R_{residual}$ の和であらわされる [6]。

$$R_s(T, H) = R_{BCS}(T, H) + R_{residual}(H) \quad (2.12)$$

R_{BCS} は、低い電磁波の周波数 ($2\pi fh < \Delta$, $f = \omega/2\pi$)、転移温度より十分低い温度 ($T < T_c/2$) で近似的に次の式であらわされる。

$$R_{BCS} = A \frac{f^2}{T} \exp\left(-\frac{\Delta(0) T_c}{k_B T_c T}\right) \quad (2.13)$$

ここで、 $\Delta(0)$ は 0 K における超伝導エネルギーギャップである。 A は物質によって決まるパラメータであり、超伝導を特徴づける量である、ロンドン侵入長 λ やコヒーレンス長 ξ 、電子の平均自由行程 l

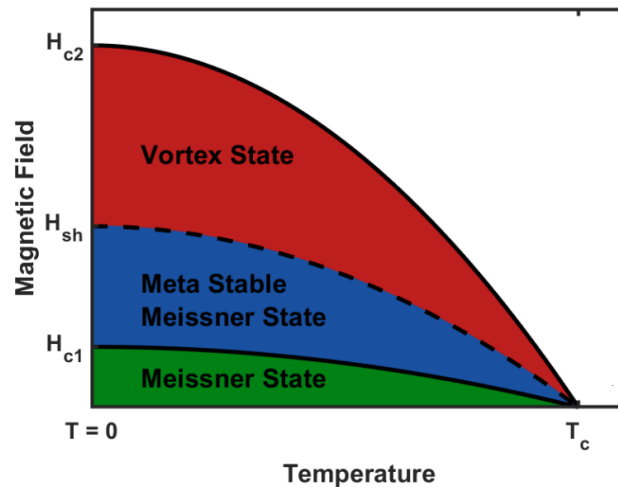


図 2.3: マイスナー状態 (Meissner State), 準安定なマイスナー状態 (Meta Stable Meissner State), 渦状態 (Vortex State) の磁場と温度の上限のおおよそのふるまいを示している。[11] より引用。

などを含む。超伝導空洞は温度を下げて運転を行ったり, 転移温度 T_c が高い物質を用いた方が, 表面抵抗を小さくすることができ, 実際の運転に有利である。

2.2.2 Nb₃Sn の性質

超伝導体としての Nb₃Sn は, Matthias, Geballe らによって 1954 年に発見された [12]。Nb₃Sn の超伝導体としての転移温度は約 18 K を示し, ニオブの転移温度約 9 K より高い値を示す [13]。結晶構造は A15 構造 (Cr₃Si 型構造) を示す。その構造を図 2.4 に示す。Nb₃Sn は, 機械的にもろいので, 構造体として用いることができない。また, Nb₃Sn の熱伝導率は, Nb よりも, 1 K から 6 K の低温領域でおよそ 1/1000 小さい [14]。こうした理由で, Nb₃Sn 空洞は, Nb 空洞内面に膜として Nb₃Sn を製膜する手法がとられている。そのため, Nb₃Sn は, 厚さは約 10 μm 程度に抑えられる必要がある [11][15]。

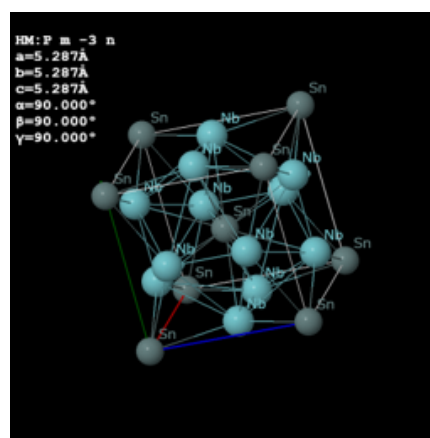


図 2.4: Nb₃Sn の結晶格子 [16][17]。明るい青色がニオブ, 暗い青色がスズの原子をそれぞれ表している。

0 K における Nb と Nb₃Sn の超伝導特性に関するパラメータを表 2.1 に示す。Nb₃Sn は, Nb と比べて, 過熱臨界磁場 H_{sh} が 2 倍ほど高い。そのため, 超伝導加速器の材料として, Nb よりも高い加速勾配が実現できる材料として注目されている。

表 2.1: 0 K における Nb と Nb₃Sn の超伝導特性に関する理論的なパラメータ [10]。T_c は転移温度, H_{c1}, H_c, H_{sh} はそれぞれ下部臨界磁場, 臨界磁場, 過熱臨界磁場, λ は侵入長, ξ はコヒーレンス長を表す。

	Nb	Nb ₃ Sn
T _c [K]	9.2	18
H _{c1} [T]	0.13	0.042
H _c [T]	0.21	0.5
H _{sh} [T]	0.25	0.42
λ [nm]	40	111
ξ [nm]	27	4.2

Nb-Sn の二元系状態図を図 2.5 に示す。図 2.5 より, Nb₃Sn は, Sn の原子百分率が 18 at% から 26 at% の範囲に存在し, その他の化合物は Sn の原子百分率が 26 at% 以上の 930 °C 以下の領域に存在している。そのため, 後に述べる蒸気拡散法などの Nb-Sn 二元系の反応を用いる方法では, 930 °C 以上の条件で成膜することが望ましい。

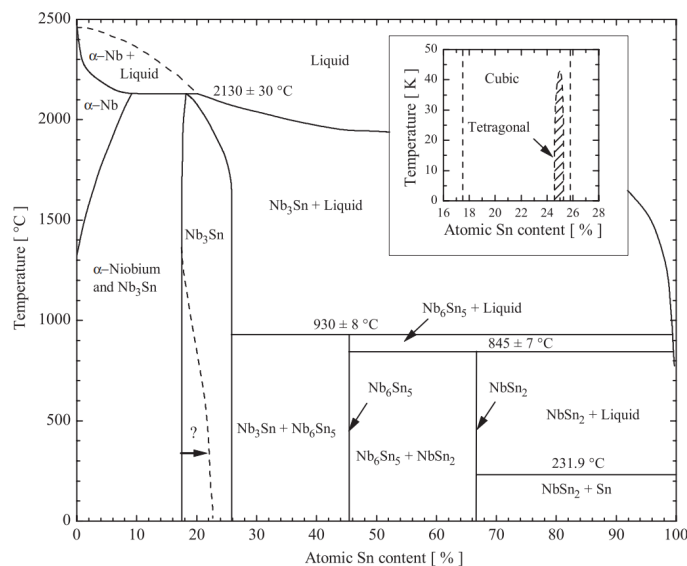


図 2.5: Nb-Sn の二元系状態図 [13]。横軸は, Sn の原子百分率, 縦軸は温度を表している。Nb₃Sn のみがみられるのは, Sn の原子百分率が 18 at% から 26 at% の範囲である。この状態図の原典は [18], 低温部分については [19] である。

図 2.5 に示したように, Sn の原子百分率は 18 at%-26 at% の範囲 (Nb_{1-β}Sn_β, およそ 0.18 ≤ β ≤ 0.26) をとる。この範囲において, 図 2.6 に示すように, 転移温度が変化することが知られている。Sn の原子百分率が小さいほど転移温度が下がるため, 高い転移温度の Nb₃Sn を生成するためには, Sn の原子百分率が 25 at% 程度であることが望ましい。

液体ヘリウムで冷却可能 (約 2 K) で高い Q 値を持つ Nb が超伝導空洞の材料として選ばれてきた。これまでに述べたように, Nb と比べて Nb₃Sn は, およそ 2 倍の転移温度 T_c と過熱臨界磁場 H_{sh} を持つ。Nb₃Sn は, この過熱臨界磁場 H_{sh} からニオブ空洞の 2 倍の加速勾配を, この転移温度 T_c から液体ヘリウムを用いない 4 K 運転を, ニオブ空洞と同等の性能で可能とする。1.3 GHz 空洞における BCS

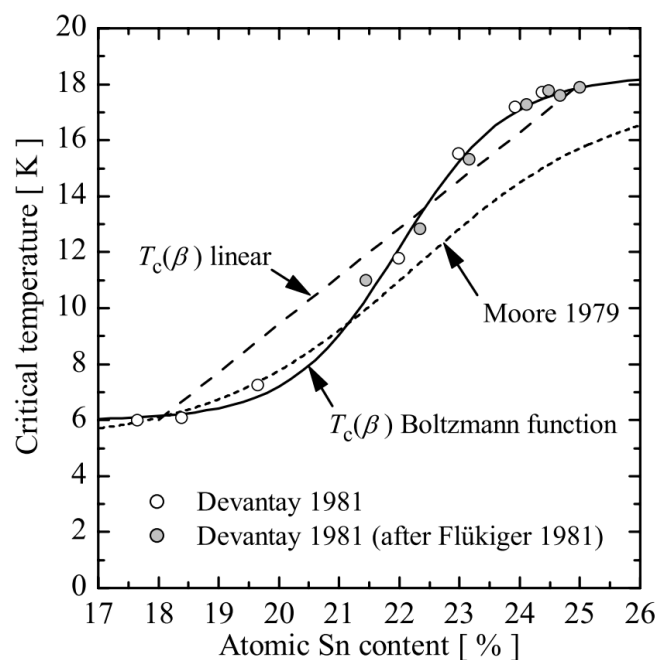


図 2.6: スズの原子百分率 (17 at%-26 at%) に対して変化する転移温度 [13]。Sn の原子百分率が小さいほど、転移温度は小さい。

理論から計算された Q 値と温度 T の関係を図 2.7 に示す。4 K で Nb の Q 値が約 $10^8 \Omega$ 、 Nb_3Sn の Q 値が約 $10^{10} \Omega$ で Q 値が 2 桁大きい。そのため、Nb に代わる次世代の超伝導空洞の材料として Nb_3Sn が期待される。

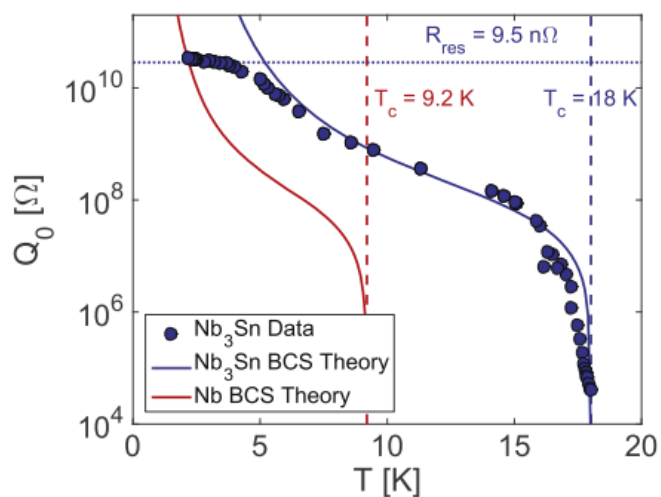


図 2.7: 1.3 GHz 空洞における BCS 理論から計算された Q_0 と温度 T の関係 [7]。

2.2.3 Nb_3Sn 超伝導空洞成膜

Nb_3Sn 空洞の成膜は、主に蒸気拡散法 (vapor diffusion method) によって行われている。化学気相成長 (CVD) 法やスズ浸漬法、多層スパッタリング法、メッキ法、ブロンズ法などによる空洞成膜も研究されているが、蒸気拡散法により製造された空洞性能より優れた性能の空洞が実現できていない。

図 2.8 に、蒸気拡散法による空洞成膜の概略を示す。蒸気拡散法では、基板となるニオブ空洞やサン

プルと、るつぼに入れた Sn の供給源となるスズや塩化スズ (II) を加熱させる。蒸発したスズや塩化スズ (II) が加熱されたニオブ基板に到達し、ニオブとスズで反応が生じ、 Nb_3Sn 薄膜が形成される。

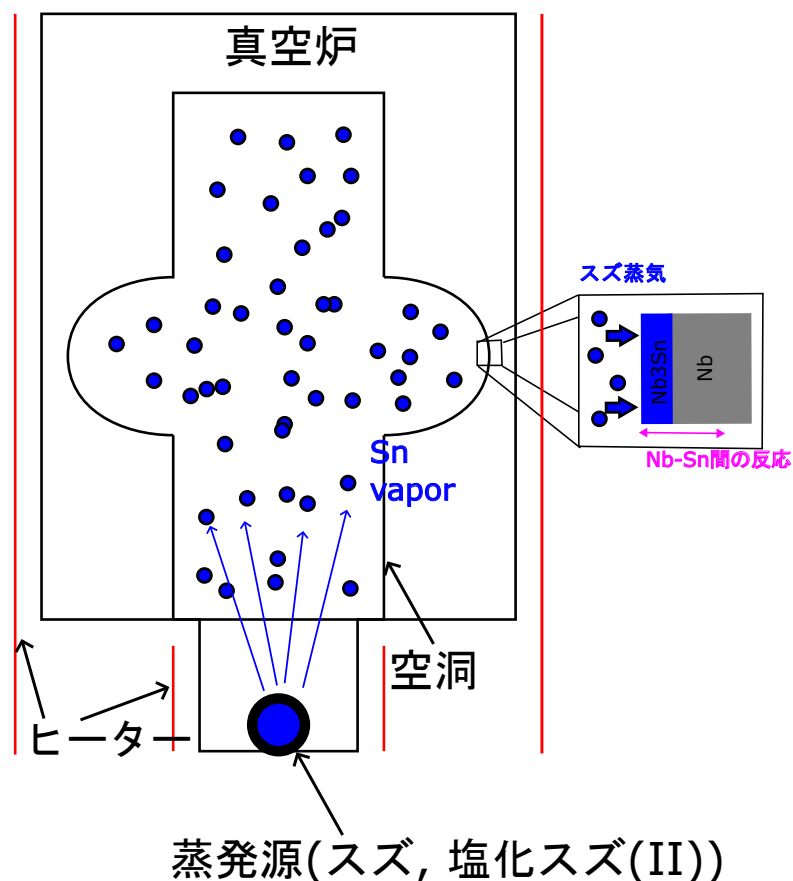


図 2.8: 蒸気拡散法の概要。Nb や Sn 以外の不純物の混入を防ぐため、炉内にはニオブやスズまたは、モリブデンなどの融点が高い金属やセラミックのみを炉内に設置する構造にすることが多い。また、加熱時に炉内から発生するガス由来などの不純物の残留を防ぐために、炉内は真空引きされる。到達真空度は、およそ 10^{-6} Pa である。炉内には基板となるニオブ空洞とるつぼに設置する Sn の供給源となる蒸発源のスズや塩化スズ (II) を真空炉の中で高温にする。蒸発源から蒸発したスズや塩化スズ (II) を高温のニオブ基板と反応させ、 Nb_3Sn の薄膜を形成する。ヒーターや蒸発源の位置などは、成膜装置のセットアップなどによって異なる。

以下で、一般的に行われる蒸気拡散法の過程を述べる [7][20]。図 2.9 に、KEK における空洞への蒸気拡散法による Nb_3Sn 成膜時の温度パターンの典型例を示す [20]。

Nb_3Sn 成膜時には、まず脱ガスを行う。100 °C から 200 °C に保ち、真空ポンプの排気により、炉や空洞、サンプルに残った残留水分、残留ガスなどを除去する。その後、約 500 °C に炉やるつぼを昇温し、塩化スズ (II) を蒸発させ、ニオブ基板表面に核生成のサイトを作る。この核生成 (nucleation) 過程で、るつぼの温度を炉の温度以上に急速に上昇させ、高密度な核生成のサイトを作ることで、粒径が小さく表面粗さの小さい膜が実現する可能性があるとの報告がある [4]。また、蒸気を十分に供給し高密度な核生成サイトを作ることで、異常に結晶成長した薄い Sn 組成比の低い粒 ('patchy' 領域) の発生が抑えられることも報告されている [4]。その後、成膜 (Coating) 過程の温度まで炉の温度を上昇させる。成膜過程においては、空洞やサンプルの温度を 950 °C 以上に保つようにする。この温度より低い場合は、転移温度 2.8 K 未満の Nb_6Sn_5 や転移温度が 2.68 K 未満の $NbSn_2$ が成膜される可能性がある [13][21]。そのため、成膜過程時に基板の温度を 950 °C 以上に保つ。成膜過程時に途中で温度を下げるよう調整す

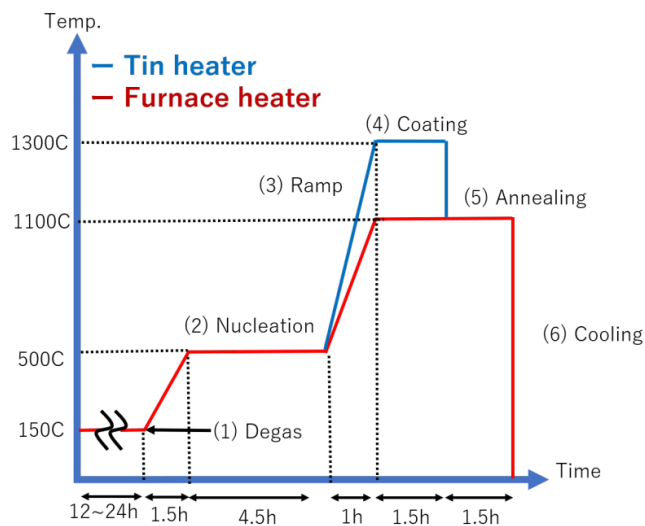


図 2.9: KEK における Nb_3Sn 成膜時の空洞およびスズるつぼの昇温パターンの典型例 [20]。赤が炉の温度パターン、青はスズるつぼの温度パターンをそれぞれ示している。(4)Coating 過程時に、スズるつぼの温度を炉の温度より $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上げている。

ると、粒径が小さく表面粗さや厚さの小さい滑らかな膜が実現するとの報告がある [22]。また、成膜過程の初期に温度をいったん高くし、スズの蒸気圧を上げることで、Sn 組成比の低い粒 ('patchy' 領域) の発生を抑えようとしている例がある [22]。成膜過程後には、アニーリング (Annealing) 過程を行う。アニーリング過程においても、基板温度は $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上を保ち、表面に残留した空洞性能を下げる原因になりうる余分なスズを Nb_3Sn 層に拡散させる。るつぼ用の 2 次ヒーターがある場合など、基板より蒸発源のあるるつぼの温度を上がる場合は、ヒーターを消して、スズの蒸発速度を下げる。その後、炉のヒーターを停止させ、室温への自然冷却を行う。

これまで述べた過程における、蒸気拡散法による Nb_3Sn 結晶粒の成長を図に示すと図 2.10 のように表される。約 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ での核生成過程において Nb_3Sn の核生成サイトが作られる。その後、 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の成膜過程において Nb_3Sn 結晶粒が成長する。成膜過程においては、Sn は結晶粒の粒界を介して拡散する [23]。

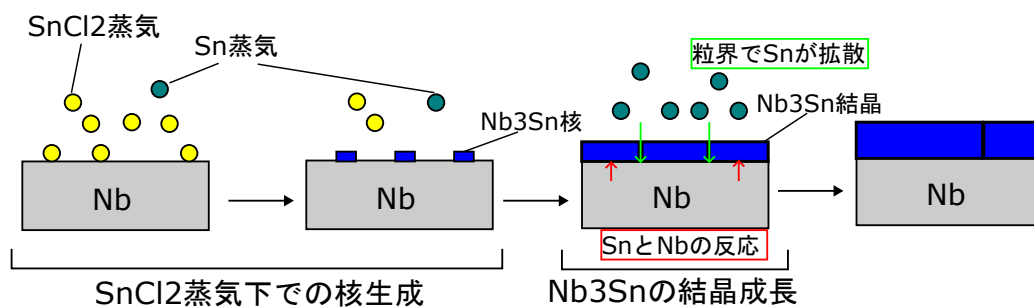


図 2.10: 蒸気拡散法による Nb_3Sn 結晶粒の成長の図。核生成過程において Nb_3Sn の核生成サイトが作られ、その後の成膜過程で結晶粒が成長する。

2.2.4 Nb₃Sn 空洞製造最適化の動向

Nb₃Sn 空洞製造の最適化のために、薄膜の表面粗さや厚さが小さい成膜が目指されている。表 2.1 より、Nb₃Sn に対する磁場の侵入長は、およそ 100 nm である。また、熱伝導率はニオブに比べて 1000 倍ほど小さい。したがって、最適な Nb₃Sn の膜厚は、侵入長より十分大きく、かつ薄い数 μm の成膜といえる。

通常、到達可能な加速勾配を向上させるために、不純物のないクリーンで、滑らかな表面を成膜する。表面粗さの低減は、薄膜の厚さと結晶粒径の大きさの低減と相関する。表面粗さが小さいことがへこみや溝への磁束の侵入を抑え、薄膜の厚さが薄いことが発熱による超伝導状態の破壊（クエンチ）を防ぐために空洞の性能が向上すると考えられている [4]。

Felmlab における成膜では、核生成過程において、るつぼの温度を炉の温度以上に急速に上昇させ、高密度な核生成のサイトを作ることで、最終成膜結果において、粒径が小さく表面粗さの小さい膜が実現する可能性があるとの結果が報告されている。この膜の粒径は約 $1\mu\text{m}$ 、表面粗さ R_a は約 80 nm であり、従来の粒径約 $1.5\mu\text{m}$ 、表面粗さ R_a 約 150 nm より小さい。この方法により成膜された空洞は、製造された Nb₃Sn 空洞の中で最大の到達加速勾配である 22.5 MV m^{-1} （連続運転下）に到達している [4]。

るつぼ用のヒーターを持たず、蒸発源のあるるつぼの温度を炉の温度以上にあげられない構造となっている成膜装置で空洞を製造している Jefferson lab では、成膜過程を調整することで表面粗さの小さい薄膜を実現している。成膜過程の調整では、るつぼの大きさを変えた蒸発量の調整や成膜過程の途中の降温が行われている [22]。

また、新たな成膜手法として事前にメッキやスパッタリングにより Sn 層を形成して、成膜を行うことで、高密度な核生成による空洞の高性能化が提案されている [24][25]。

本論文では、表面粗さの小さい成膜を目指すために、核生成過程の条件を変えた成膜実験を行い、核生成過程の条件と Nb₃Sn 薄膜の成膜結果を評価した。

第 3 章

Nb₃Sn 薄膜生成のための小型成膜装置の構築

空洞への Nb₃Sn 成膜装置よりも容易に Nb₃Sn 成膜を行うための、小型成膜装置を構築した。この小型成膜装置を用いて、サンプル実験を行った。以下では、小型成膜装置の構成とサンプルを入れる HB チューブ内の温度測定について述べる。HB チューブ内の温度測定は、HB チューブ内に置かれる蒸発源やサンプルの温度を評価するためである。

3.1 小型成膜装置の構成

サンプルの熱処理、蒸気拡散法によるサンプルへの Nb₃Sn 薄膜生成を容易に行うことを目的に、温度 1400 °C、真空度約 5×10^{-4} Pa に到達する小型成膜炉を立ち上げた。小型成膜炉の構成やその構築に用いた装置について、以下で述べる。

構築した小型成膜装置の概要を図 3.1 に示す。また、小型成膜装置の外観を図 3.2 に示す。小型成膜炉は試料であるニオブサンプルと蒸発源を入れるムライトの HB チューブとチューブの真空を引く真空ポンプ、試料や蒸発源を加熱する管状炉、チューブ内の真空度を測定するピラニ真空計からなる。以下で、それぞれの装置について述べる。

3.1.1 HB チューブ

HB チューブについて述べる。2.2.3 で述べたように、成膜時にニオブとスズ以外の不純物がある場合、成膜時に Nb₃Sn 薄膜に不純物が混入してしまう。そのため、成膜時に、サンプルは、真空引きしたチューブ内に設置するようにした。本実験に用いたチューブは、内径 24 mm、長さ 1 m のニッカトー社製の HB チューブである。ムライトは、酸化アルミニウム Al₂O₃ と二酸化ケイ素 SiO₂ の化合物である。この 2 つの組成比の違いでムライトチューブの密度などの特性が異なる。この HB チューブの組成比は、Al₂O₃ が 56 %、SiO₂ が 40 % である [26]。

ムライトの融点は、約 1830 °C [27] である。炉の内壁などに Nb₃Sn 成膜装置としてよく用いられる金属には、成膜への影響を抑えるため融点が非常に高く蒸気圧が低いモリブデンやタングステンが用いられる。モリブデンの融点と蒸気圧はそれぞれ 2622 °C、 3.44×10^{-10} Pa (1227 °C) であり、タングステンの融点と蒸気圧はそれぞれ 3382 °C、 2.86×10^{-16} Pa (1227 °C) である [28]。ムライトの蒸気圧は、知られていない。そのため、同じセラミックの一種である融点 2050 °C [27] のアルミナ (酸化アルミニウム、Al₂O₃) を参考にすると、蒸気圧は約 6×10^{-5} Pa (1227 °C) である [29][30]。ムライト

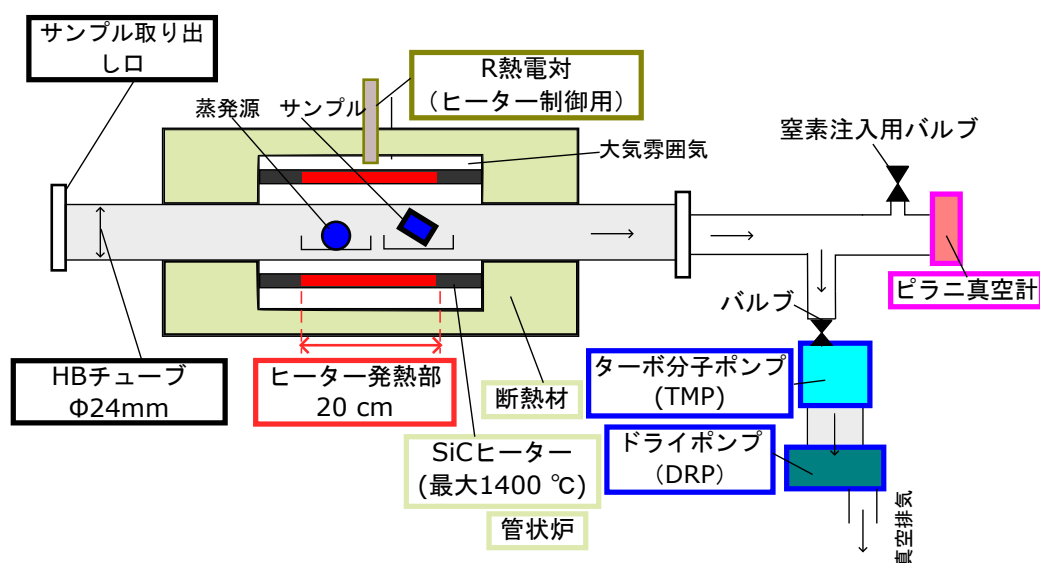


図 3.1: 小型成膜装置の概略図。チューブ内はターボ分子ポンプとドライポンプの 2 つの真空ポンプによって真空引きされる。チューブとポンプ間には、ベローズやティーなどで構成される真空配管とその接手があるが、ここでは省略している。加熱に用いる管状炉は、断熱材と SiC ヒーターからなる。

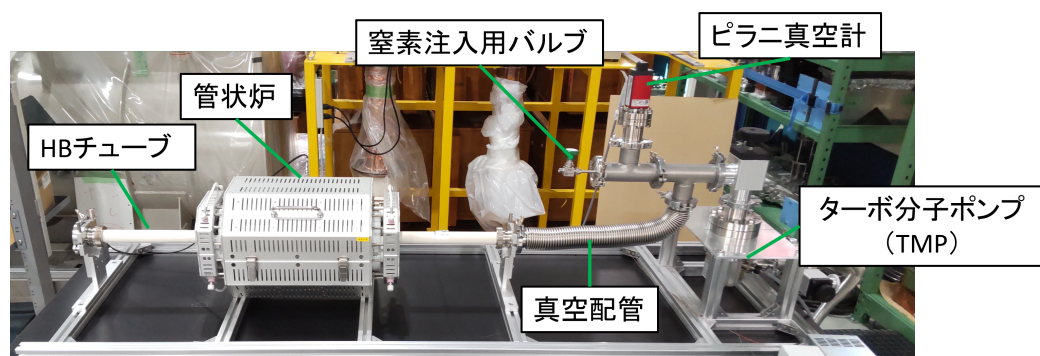


図 3.2: 小型成膜装置の外観。ドライポンプが、図外の右下にターボ分子ポンプと接続されている。

もこれと同じくらいの蒸気圧であるとする、ムライトの蒸気圧は到達真空度約 5×10^{-4} Pa より小さい。したがって、ムライトを炉に用いることの影響は小さいと考えられる。

3.1.2 真空ポンプ

次に真空ポンプについて述べる。HB チューブ内の真空排気のための真空ポンプは、真空排気の向きに沿って、ターボ分子ポンプとドライポンプを直列に設置した。ターボ分子ポンプには VARIAN 社製の Turbo-V 81-M, ドライポンプには檜山工業株式会社製の NeoDry15G を用いた。

3.1.3 管状炉

さらに、加熱に用いた管状炉について述べる。構築に用いた管状炉の最大常用温度は、1400 °C である。試料と蒸発源を加熱するための管状炉は、アサヒ理化学製の AHRF-30KC を用いた。管状炉は、ヒーターとそれを囲む断熱材からなる。AHRF-30KC のヒーターは、SiC ヒーターであり、断熱材に囲まれている。SiC ヒーターの個数は、計 6 個である。チューブを均等に加熱するために、チューブと平行にチューブを囲むように設置されている。ヒーターの露出長は、約 26 cm である。図 3.1 にあるように、

ヒーターの発熱部の長さ（発熱長）は露出部の中心 200 mm である。ヒーターの出力は、管状炉の断熱材で囲まれた空間に差し込んだヒーター制御用の R 熱電対で断熱材内部の温度を測定し、その値をもとにヒーターのコントローラー ASC-32P-JU22 でデジタル PID 制御される。この制御用の R 熱電対は、HB チューブの長手方向の中心の軸かつヒーターの発熱部の長手方向の中心軸上にある。ヒータ制御用の R 熱電対の温度とチューブ内の温度の関係については、節 3.2.2 で議論する。

3.1.4 真空計

真空度を測定するピラニ真空計には、Pfeiffer 社製の PKR361 を用いた。ピラニ真空計の位置は、図 3.1 にあるように、HB チューブとポンプ間の配管から枝分かれした配管に接続した。コールドカソードによる測定もできるため、PKR361 の気体の圧力 p に適した範囲は、 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa} < p < 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、本実験の真空の圧力を測定するのに十分である。説明書の図 3.3 の真空計の出力電圧 U [V] と圧力 p [Pa] の関係、 $p = 10^{1.667U - 9.333}$ より求めた圧力を炉内の圧力とした。

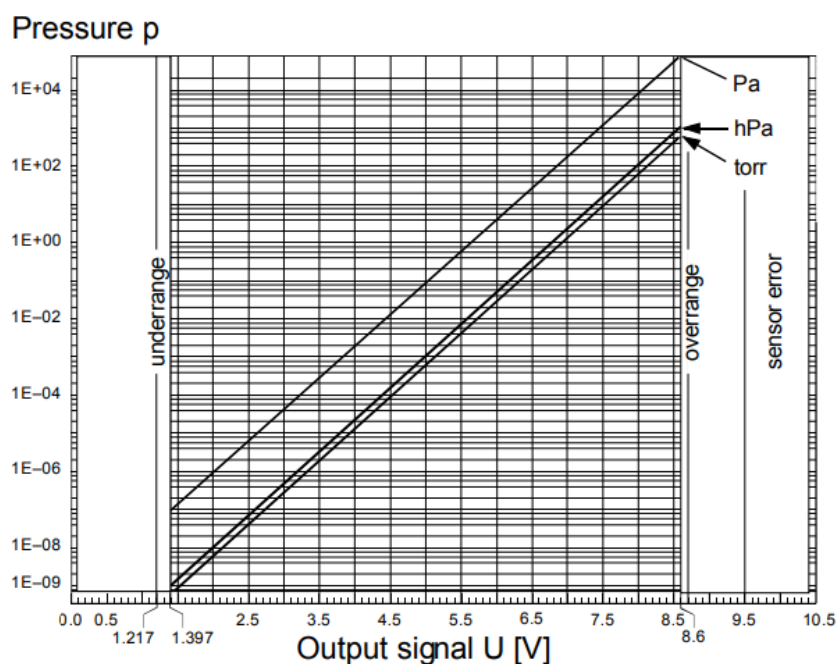


図 3.3: PKR361 の出力電圧と圧力の関係 [31]。出力電圧と圧力の対数との関係は直線である。

3.1.5 るつぼ

蒸発源となるスズや塩化スズ (II) を設置するるつぼには、成膜試験の初期にはアルミナボート、その後はモリブデン箔による器を用いた。アルミナボートの組成は、 Al_2O_3 が 95 %、 SiO_2 が 3 % である。サンプルや蒸発源を置いたアルミナボートの様子を図 3.4 と図 3.5 に示す。大きさは、幅 14 mm とサンプルが十分における大きさである。モリブデン箔の純度と厚さは、それぞれ 99.95 %、0.05 mm である。モリブデン箔の器や箱を用いた成膜については節 5.1 で述べる。これらのアルミナボートやモリブデン箔は、ステンレスの棒で HB チューブに設置、取り出しを行った。

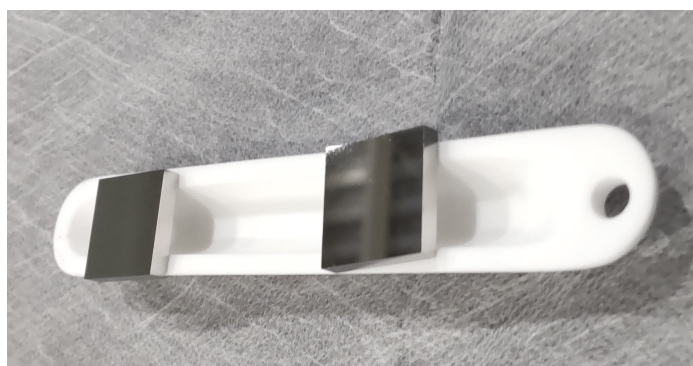


図 3.4: アルミナボートに乗ったサンプルの様子。ここに写っている 2 つのサンプルは、15mm 角の Nb 板である。

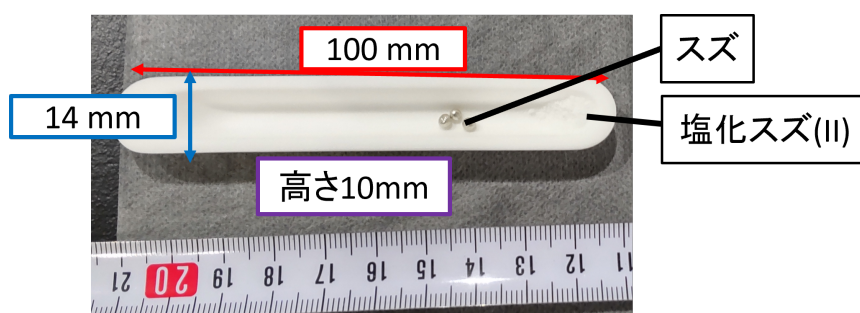


図 3.5: アルミナボートに入れたスズと塩化スズ (II) の例。塩化スズ (II) は白い粉末である。アルミナボートの大きさは、外形で長さ 100 mm, 幅 14 mm, 高さ 10 mm である。

3.2 小型成膜装置における真空度と温度

3.2.1 ヒーター制御用の熱電対の温度や真空

節 3.1 で述べた小型成膜装置の立ち上げ後の成膜装置の真空と温度のふるまいについて述べる。

図 3.6 に、昇温試験時の温度と真空のふるまいの例を示す。図 3.6 の赤色の線はヒーター制御用の R 熱電対の示す値、青色の線はピラニ真空計の示す真空度の値である。ヒーターのコントローラーから、ヒーター制御用の R 熱電対が次のような温度設定になるように設定した。0 °C から 550 °C へ 1 時間上昇、1 時間 550 °C を保つ、その後 1 時間で 550 °C から 1200 °C へ上昇、3 時間 1200 °C を保ちヒーターの出力を停止させた。図 3.6 にあるように、ヒーター制御用の熱電対のふるまいが温度の設定通りになっている。そのため、小型成膜装置は温度設定に対しその温度へ制御できていることが確認できた。ヒーターの出力停止後の降温は、自然放冷で行われ、およそ 8 時間で室温になった。

また、図 3.6 の青色の線の真空度の値をみると、昇温時に値が上昇する傾向にあることがわかる。この傾向は、蒸発源やサンプルを入れた状態でもよくみられ、HB チューブ内に残留している水分やガスが放出されるためだと考えられる。

また、図 3.6 の緑色の線は、管状炉から 10 cm 遠くの HB チューブの外面上に取り付けた K 熱電対が示す温度である。ヒーター制御用の R 熱電対の温度が 1200 °C まで上昇しているときでも、この温度は 10 °C 程度の上昇しかしていない。よって、さらに管状炉から遠くにある真空配管やその他部品には、加熱による破損や性質の変更は起きないといえる。

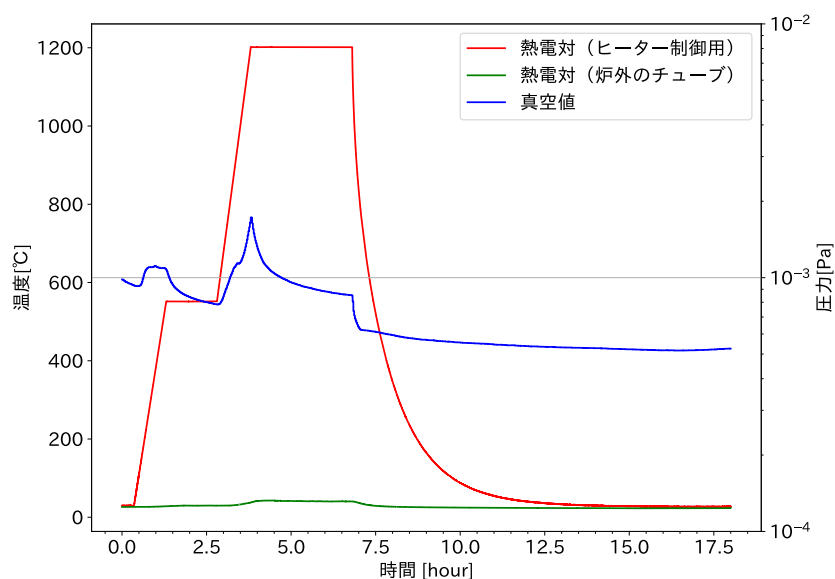


図 3.6: 成膜装置の昇温試験時の温度と圧力の例。赤：ヒーター制御用の HB チューブ外にある R 熱電対が示す温度。緑：管状炉から 10 cm 遠くの HB チューブの外面上に取り付けた K 熱電対が示す温度。青：ピラニ真空計の示す真空度の値。(HB チューブ内には、図の赤色の線による R 熱電対とは異なる R 熱電対のみ入れた。)

3.2.2 サンプルや蒸発源のある HB チューブ内の温度測定

節 3.1 やその節の図 3.1 に示したように、加熱時の温度制御に用いている R 熱電対のセンサーは、ヒーター発熱部の存在する HB チューブ外の断熱材に囲まれた、大気雰囲気中にある。

そのため、蒸発源やサンプルの置かれる HB チューブ内の温度は、温度制御用の R 熱電対の示す温度と異なる可能性があった。そこで、HB チューブ内の温度を測定し、HB チューブ内の温度と温度制御用の R 熱電対の温度の差を測定した。HB チューブ内の温度を測定した場所は、サンプルや蒸発源を置く場所である。

温度を測定したのは、真空の排気方向とは反対向きの HB チューブの長手方向の中心から 2 cm, 8 cm の 2 点である。それぞれの場所に長さ 390 mm の R 熱電対をニップルで長さを変更しながら設置した。それぞれの場所での温度測定の様子を図にするとそれぞれ図 3.7 と図 3.8 のようになる。HB チューブの長手方向の中心軸と HB チューブの長手方向の中心軸は一致している。すなわち、HB チューブの長手方向の中心が、ヒーターによって最も温まりやすい場所である。

真空引きされた HB チューブ内の温度測定を行うため、熱電対の挿入には、フィードスルーを用いた。熱電対と接続したフィードスルーの実際の画像を図 3.9 に示す。フィードスルーは図 3.7 や図 3.8 にある HB チューブの左端に来るようにした。R 熱電対の測温位置の調整には、HB チューブとフィードスルーの間にニップルを挿入した。R 熱電対の素線が測温接点以外で接触しないよう二つ穴碍子を用いた。フィードスルーから、出力電圧を読み出すロガーまでは、補償導線で接続されている。熱電対を HB チューブ挿入時には、チューブの中にもつますぐ熱電対を垂らすように設置した。測定点の位置の誤差は、チューブの長手方向に 0.5 cm ほどと見込んだ。

図 3.7 のように長手方向の中心から 2 cm 離れた HB チューブ内の温度測定の結果を、図 3.10 に示す。図 3.10 の上のグラフの橙色と赤色の線は、それぞれ HB チューブ内と HB チューブ外の温度制御

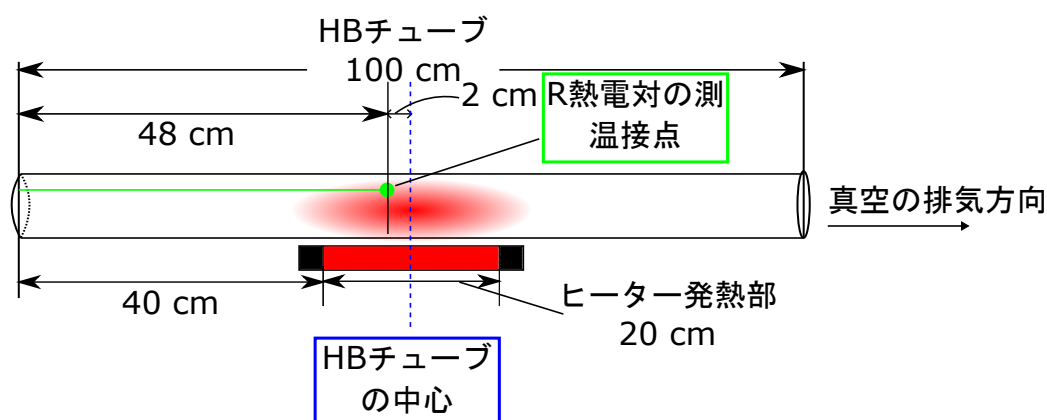


図 3.7: HB チューブの長手方向の中心から真空の排気方向とは反対向き 2 cm の HB チューブ内温度測定の様子。

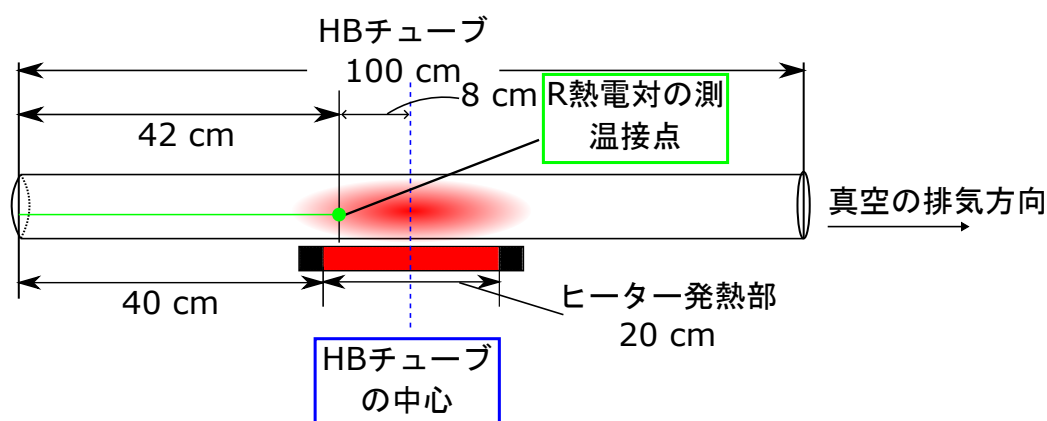


図 3.8: HB チューブの長手方向の中心から真空の排気方向とは反対向き 8 cm の HB チューブ内温度測定の様子。

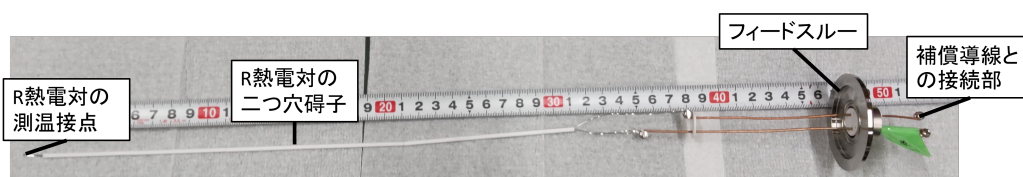


図 3.9: HB チューブ内に挿入した R 熱電対の画像。

用の R 熱電対の示す温度である。下のグラフは、2つの熱電対の温度差を表している。下のグラフから、昇温時には温度差が大きくなること、降温時には温度差が小さくなるのがわかる。また、特に2つの熱電対が示す温度が双方とも安定な領域においては、40 °C程度の温度差がある。

同様に図 3.8 のように長手方向の中心から 8 cm 離れた HB チューブ内の温度測定の結果を、図 3.11 に示す。昇温、降温時の温度や温度差の傾向は同じであり、温度が安定な領域では 100 °C程度の温度差がある。

これらの結果から、2つの熱電対の温度がどちらも安定な時の温度差を表にまとめると表 3.1 のようになる。表 3.1 の温度差の値は、5 °C刻みで記述した。チューブ内と制御に用いる温度の差は、チューブの長手方向の中心から離れるほど大きくなる。4章にあるように、これらの位置にサンプルや蒸発源を置くため、これらの温度差は重要な値である。また、この温度差の原因は、ヒーター長の長さが 20 cm と短いこと、温度制御用の R 熱電対がヒーターの輻射の影響を受けていることが考えられる。特

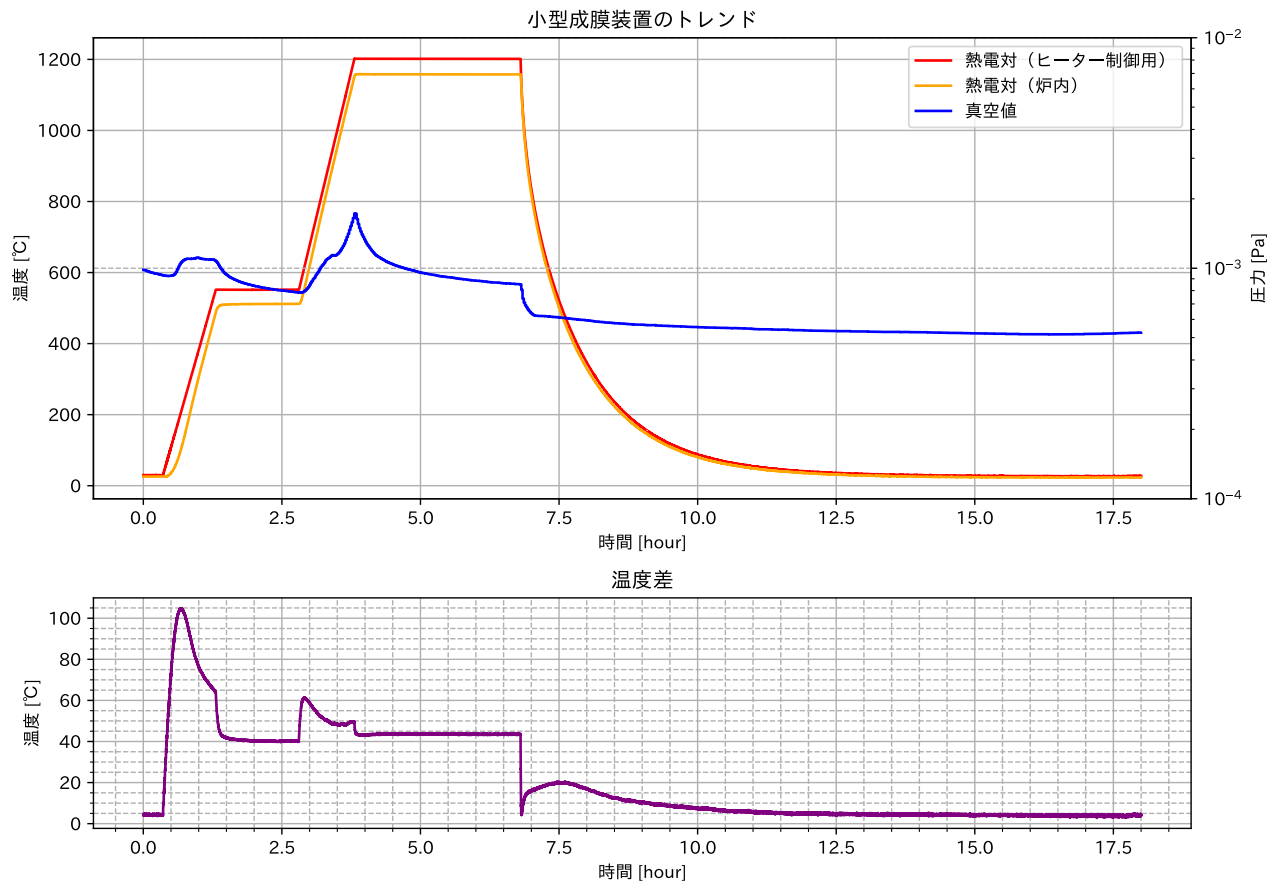


図 3.10: (上図) 温度変化の様子。赤線はヒーター制御用の熱電対の示す温度，橙線はチューブの長手方向の中心から 2 cm の熱電対の示す温度，青線はチューブ内の真空値を示す。(下図) ヒーター制御用 (上図の赤線) とチューブ内の中心から 2 cm の温度 (上図の橙線) の温度差。

に，後者は図 3.10 での降温時に温度差がなくなることから，その可能性は高い。

次節以降の議論では，HB チューブ外の制御用の R 熱電対の値を温度とする。よって，他実験との比較ではこの差を考慮する必要がある。

表 3.1: チューブ内外の 2 つの熱電対の温度がどちらも安定な時の温度差。

中心からの位置	温度差		
	室温時	温度制御 550 °C時	温度制御 1200 °C時
2 cm	5 °C	45 °C	40 °C
8 cm	0 °C	110 °C	90 °C

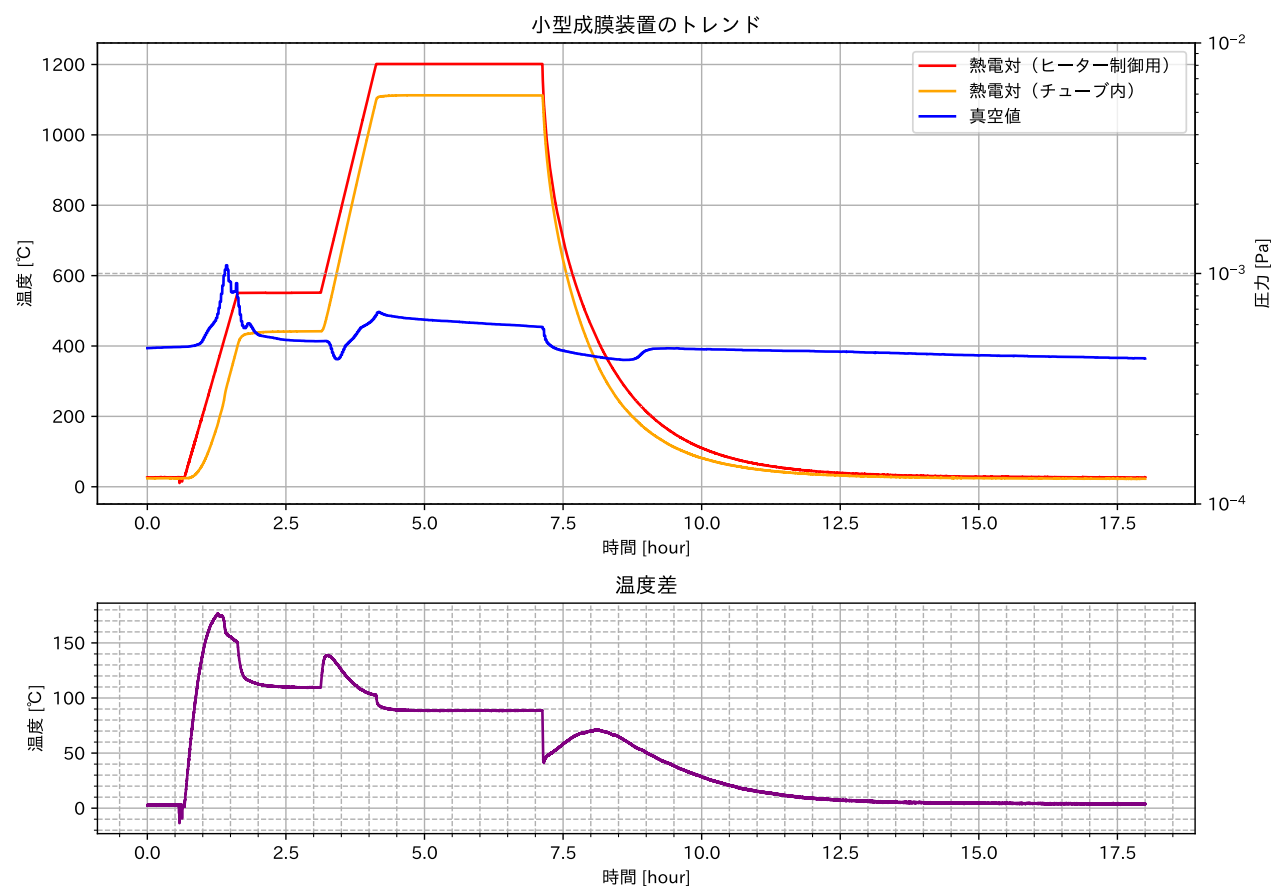


図 3.11: (上図) 温度変化の様子。赤線はヒーター制御用の熱電対の示す温度, 橙線はチューブの長手方向の中心から 8 cm の熱電対の示す温度, 青線はチューブ内の真空値を示す。(下図) ヒーター制御用(上図の赤線) とチューブ内の中心から 8 cm の温度(上図の橙線) の温度差。

第 4 章

サンプル成膜試験

蒸気拡散法やその他の手法に使用可能な Nb₃Sn の小型成膜装置の立ち上げ後、試料となるニオブサンプルに対して、サンプル成膜試験を行った。このサンプル成膜試験では、成膜時の温度や時間などの成膜環境を調整し、薄膜のスズの組成比 25 at% になるような成膜実験に適した条件を探った。

4.1 成膜試験のサンプルと蒸発源

4.1.1 ニオブサンプル

本実験で用いたニオブサンプルの成膜前の処理を述べる。サンプル表面の欠陥の除去や平滑化、酸化膜の除去のために行った。

本実験に使ったニオブサンプルは、円板形と正方形、直方板形のサンプルである。サンプルの形は、以下のとおりである。円板形のサンプルの直径は 22 mm、厚さは 2.8 mm である。正方形のサンプルの長さは、15 mm、厚さは 2.8 mm である。直方板形のサンプルの縦の長さは 15 mm、横の長さは 3 mm、厚さは 2.8 mm である。

これらのサンプルの成膜前までの表面処理はすべて同じ手順で行われている。これらのサンプルは、RRR 約 300 の厚さ 2.8 mm のニオブ板から、先ほど述べたサンプルの大きさに切り出されたのち、紙やすりで適当に研磨した。RRR は、次の室温と液体ヘリウムの温度下での抵抗 ρ の比で定義される [32]。

$$RRR = \frac{\rho(300 \text{ K})}{\rho(4.2 \text{ K})} \quad (4.1)$$

その後、化学研磨 (CP : Chemical Polishing) によりニオブサンプルの表面を約 50 μm 研磨した。研磨の厚さは、研磨時間と研磨量の経験的な線形関係から決められる。化学研磨時にサンプルに浸す液を CP 液といい、CP 液はフッ酸と硝酸とリン酸を 1:1:1 の量で混合した溶液である。フッ酸と硝酸とリン酸の質量パーセント濃度は、それぞれ 46.0~48.0 % と 65~66 % と 85.0 % 以上であった。

次に化学研磨後によりサンプル表面に吸蔵した水素の脱離のために、800 °C 3 時間の熱処理を真空の中で行った。

熱処理を終えたサンプルは、さらにサンプルを平滑化するために、機械的に鏡面研磨処理を行った。この鏡面研磨処理でのサンプル表面の除去量は厚さでおよそ 100 μm である。鏡面研磨後のサンプルの粗さ R_a は、およそ 0.8 nm である。この値は、電解研磨を経た空洞の一般的な表面粗さより、3 桁ほど

小さい粗さである。ここで、 R_a は算術平均粗さであり、次のようにあらわされる。

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |R_n| \quad (4.2)$$

N は高さの測定点の個数であり、 R_n は高さの平均と測定点 n における高さの差である。粗さ R_a を図であらわすと、図 4.1 の緑色の線で表現できる。図 4.1 の青線の破線は表面の高さの平均、黄緑色の線は高さの平均と高さの差の絶対値の平均、緑色の線は表面粗さ R_a である。

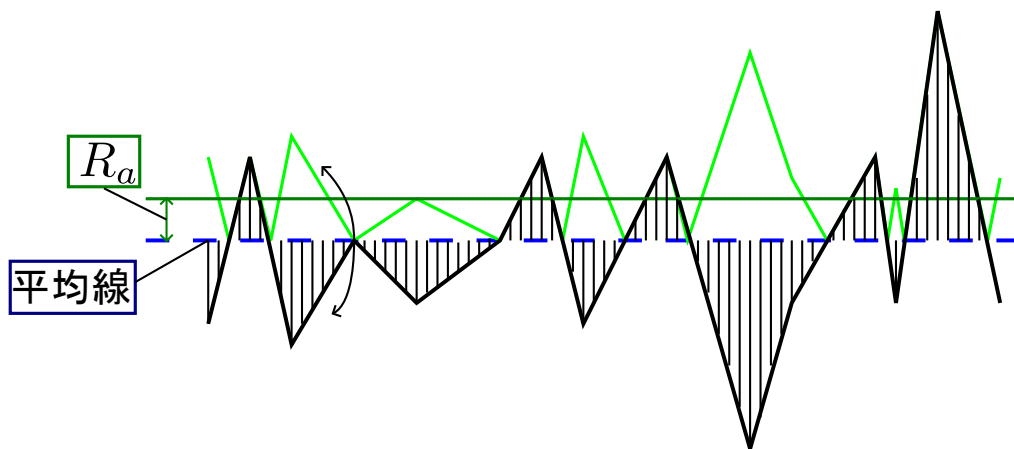


図 4.1: 粗さ R_a の概念図。 R_a は高さの平均との差の絶対値の平均である。青の破線：表面の高さの平均、黄緑色の線：高さの平均と高さの差の絶対値の平均、緑色の線：表面粗さ R_a 。

その後、鏡面研磨をしたサンプル表面のニオブ結晶の再結晶を目的に、800 °C 3 時間の熱処理を真空の中で行った。図 4.2 に熱処理後の形状の異なるそれぞれのニオブサンプルの様子を示す。

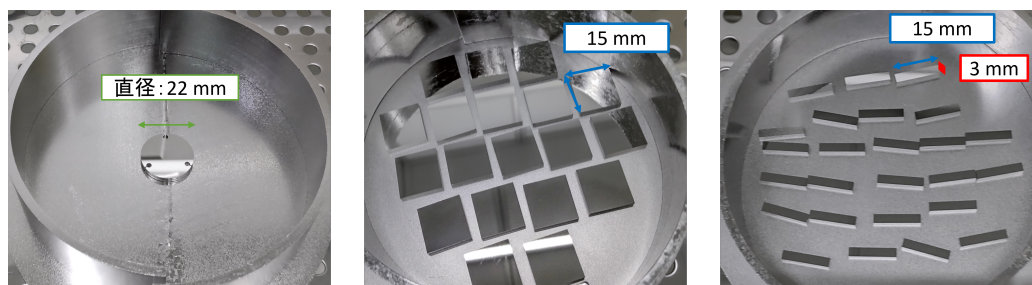


図 4.2: 本実験に用いたニオブサンプル。(左) 円板形サンプル (中) 正方板形サンプル (右) 直方板形サンプル。

また、熱処理を終えたニオブサンプルの走査電子顕微鏡：SEM (TM3030) による表面像を図 4.3 に示す。直径 100 μm 程の結晶粒が確認できる。

また、Bruker(Quantax70) のエネルギー分散型 X 線分光装置による検査の結果、成膜前のニオブサンプルの表面に Si 等の不純物は確認されなかった。図 4.4 に、エネルギー分散型 X 線分光装置による検査の結果の例を示す。図 4.4 の横軸が検出された X 線のエネルギー、縦軸が計数をエネルギーで割ったものである。この例では、原子数密度で Nb:O=87:14 at% であり、ニオブと酸素の元素のみ検出された。

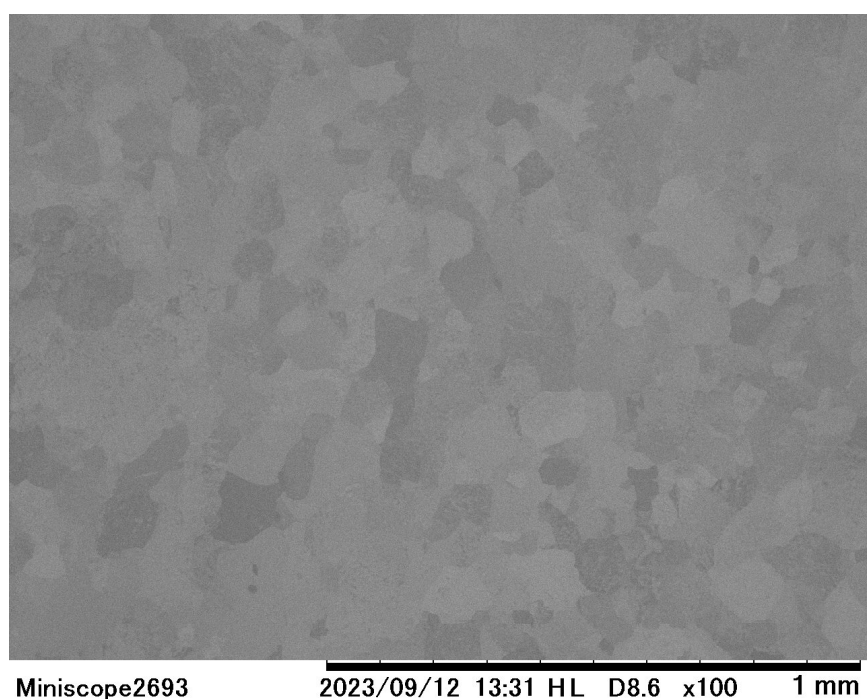


図 4.3: 熱処理後の Nb サンプルの表面の SEM 像。

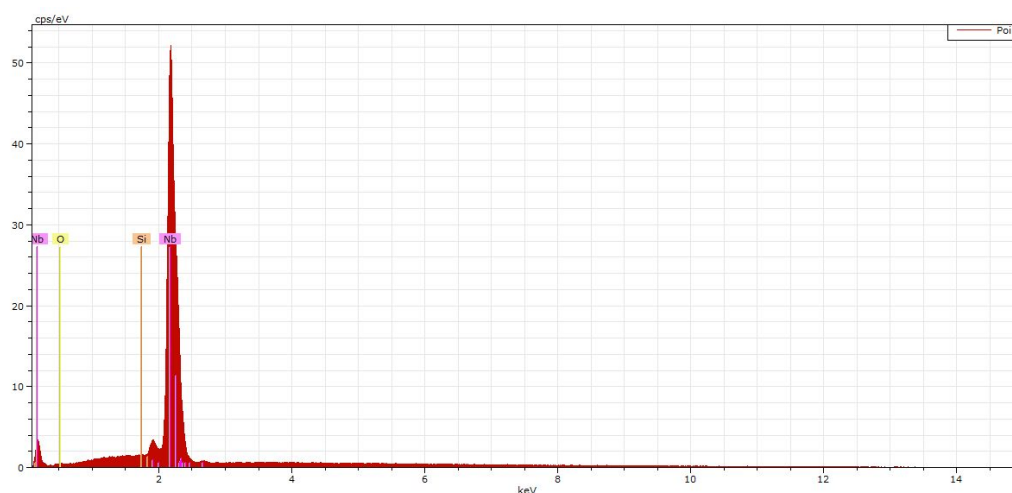


図 4.4: 成膜前のニオブサンプルのエネルギー分散型 X 線分光装置による検査の結果例。成膜前のニオブサンプルからは、ニオブと酸素の元素が検出された。

4.1.2 蒸発源のスズと塩化スズ (II)

Nb_3Sn 成膜の蒸発源に用いたスズと塩化スズ (II) とその特性について述べる。

本実験で用いたスズは、純度 99.999 % のスズである。塩化スズ (II) は、純度 99.9 % の無水物を用いた。これらのスズと塩化スズ (II) の様子を図 4.5 に示す。スズは、球形で直径は 2, 3 mm 程である。塩化スズ (II) は、白い粉末状である。

スズと塩化スズ (II) は、ヒーターによって加熱されると蒸発によってチューブ内に拡散し、ニオブサンプルにまで到達する。ここで、スズと塩化スズ (II) の蒸気圧や蒸発量の目安を見積もっておく。



図 4.5: ビンに入った成膜実験に用いた蒸発源。(左) スズ (右) 塩化スズ (II)

10^{-15} から 10^{-3} atm (10^{-10} から 10^2 Pa) の範囲の蒸気圧は、次の経験式に従う [33][34][35]。

$$\log_{10}(p) = A + B/T + C\log(T) + D/T^3 \quad (4.3)$$

p [atm] は蒸気圧, T [K] は温度である。 A , B , C , D は物質によって異なるパラメータである。この式と観察される蒸気圧の値の正確さは、 $\pm 5\%$ かそれよりもよい。文献値 [34][35] より、パラメータを代入すると、スズと塩化スズ (II) の蒸気圧は次の図 4.6 のようにあらわされる。スズのパラメータは、 $A = 5.262, B = -15352, C = D = 0$ である。塩化スズ (II) のパラメータは、 $A = 0, B = -6808.9, C = -5.124, D = 27.8097$ である。図 4.6 より、塩化スズ (II) の蒸気圧は、スズより 10 桁以上高い。そのため、 500°C 付近において核生成のサイトを作る核生成過程では、塩化スズ (II) とニオブ基板との反応により、核生成サイトが作られる。また、成膜過程の温度は、およそ 1000°C 以上である。核生成過程時 500°C の塩化スズ (II) の蒸気圧や成膜過程時 1000°C 以上のスズの蒸気圧と比べると、本実験の成膜装置の到達真空度約 5×10^{-4} Pa は、2 桁以上低い。したがって、成膜に対する到達真空度の影響は小さいと考えられる。

実際の炉内のスズや塩化スズ (II) の蒸発の様子は、蒸発量から間接的に評価される。るつぼとして用いたアルミナボートやモリブデンの器に残ったスズは、塩酸に浸すことで溶かすことができる。塩酸による処理の前後の質量差から、るつぼに残ったスズの質量を評価できる。残ったスズ質量と成膜前に加えた蒸発源の質量から蒸発量を評価した。

4.1.3 サンプルと蒸発源の設置

これらのサンプルや蒸発源は、アルミナボートに置き、内径 24 mm の HB チューブ内に設置した。その様子を図示すると、図 4.7 のようになる。実際の様子は、図 4.8 に示す。アルミナボートに載せるようにサンプルを、アルミナボートの中に蒸発源のスズと塩化スズ (II) を入れた。サンプルと蒸発源は、HB チューブの長手方向の中心を対称にその軸から、2.5 cm 離れたところにそれぞれ置いた。さらに、そのサンプルから 5 cm 離れたところにサンプルを置くことがあった。HB チューブの長手方向の中心はヒーターの発熱部の長手方向の中心と一致している。

サンプルや蒸発源の位置は、節 3.2.2 での 2 か所の温度測定の地点である。HB チューブの長手方向の中心から近いサンプルをサンプル a、遠いサンプルをサンプル b とする。装置の対称性から、温度分布が、HB チューブの長手方向について、その中心で対称であると仮定できる。温度について、サンプル a と蒸発源の位置は、図 3.7 の熱電対の測温接点の位置と一致している。サンプル b の位置は、図 3.8 の熱電対の測温接点の位置と一致している。表 3.1 から、ヒーターの制御温度に比べ、蒸発源とサンプル a の温度は 40°C 低く、サンプル b の温度は 100°C 程度低いと考えられる。

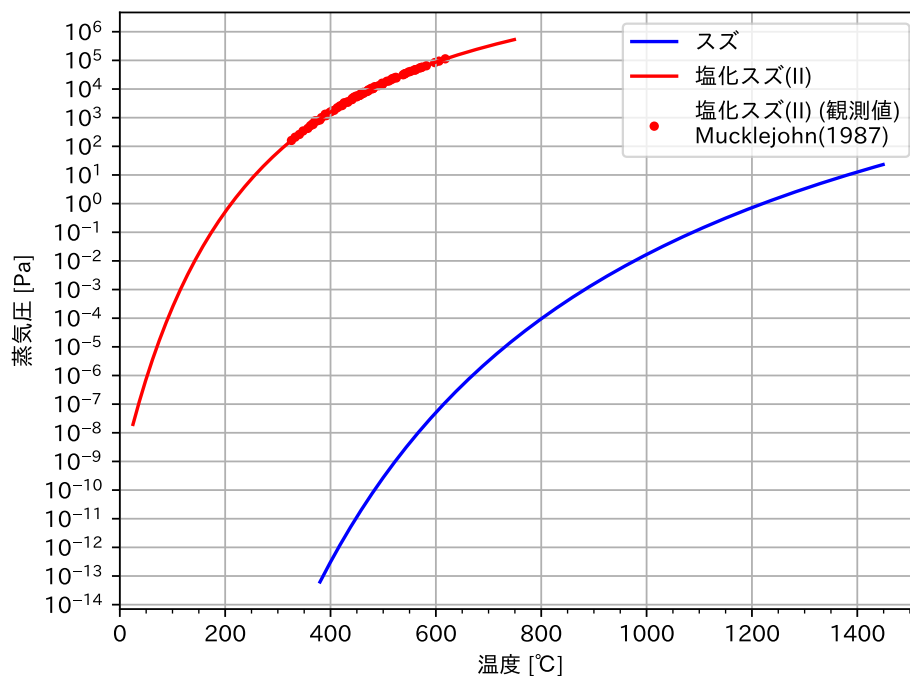


図 4.6: スズと塩化スズ (Tin Chloride) の蒸気圧。青: スズ。赤: 塩化スズ (II)。赤い点は, [35] において観測された塩化スズ (II) の蒸気圧である。

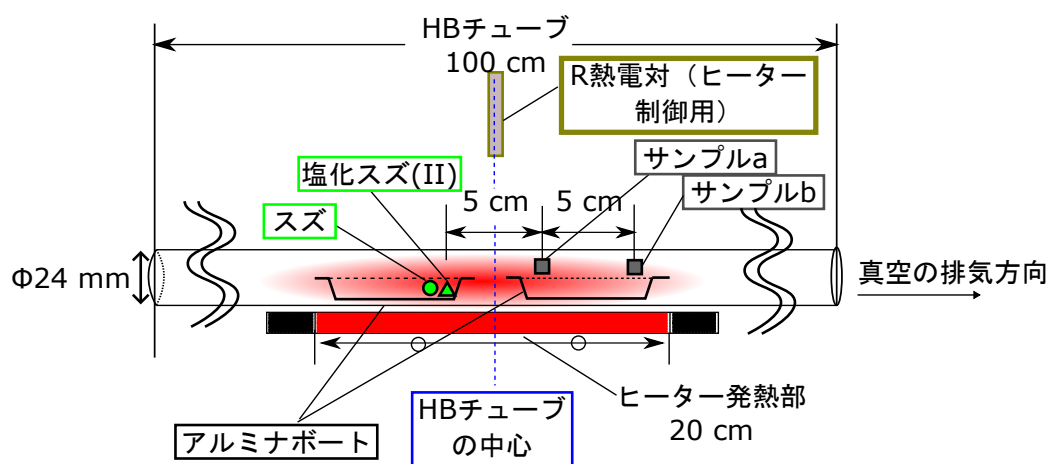


図 4.7: サンプルと蒸発源の設置の様子。HB チューブの長手方向の中心を対称にその軸から 2.5 cm 離れたところにスズと塩化スズ (II), ニオブサンプルを置いた。さらに, サンプルから 5 cm 排気方向に離れたところにもサンプルを置くことがある。

4.2 サンプル成膜試験

4.2.1 成膜条件

小型成膜装置による成膜試験では, 核生成過程と成膜過程の温度と時間, サンプルと蒸発源の設置の方法の変更を行い, 成膜実験に最適な条件を探った。

表 4.1 に各成膜条件における温度と時間, 設置したサンプルについて示す。条件番号は, 同時に行った

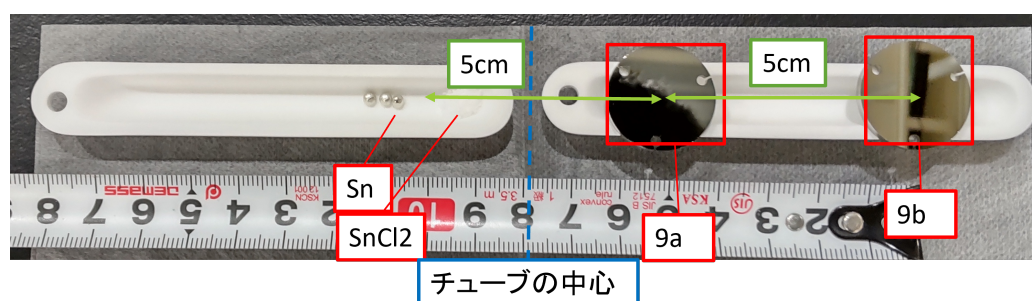


図 4.8: サンプルと蒸発源の設置の実際の様子。サンプルはアルミナボートの上に、蒸発源はアルミナボートの中に置かれる。

実験を表す通し番号である。その実験番号で入れたサンプルの成膜後の名前を(条件番号) a-(AorBorC) または、(条件番号) b-(AorBorC) と記す。a と b は、サンプルの位置を表し、図 4.7 のサンプル a とサンプル b の位置に対応している。主にサンプル a を評価し成膜条件の最適化を行ったので、サンプル a の結果を中心にみる。-のあとの A, B, C は、サンプルの形状を表す。図 4.2 の円板形サンプル、正方形板形サンプル、直方板形サンプルをそれぞれ A, B, C であらわす。核生成と成膜過程の温度と時間は、それぞれ温度が平坦なときのヒーターの制御温度と時間である。それぞれの過程の前にある昇温時間は、その過程に到達するまでの時間である。例えば、条件番号 6 と条件番号 8 の成膜時の温度と時間のプロファイルはそれぞれ図 4.9 と 4.10 のようになる。表 4.1 の蒸発源(スズと塩化スズ(II))の蒸発量の-は蒸発源を入れていないことを意味する。条件番号 10 で蒸発量が評価できなかったのは、ニオブの上にスズや塩化スズを置き、ニオブとスズや塩化スズが反応したためである。成膜過程の温度を 1100 °C から 1200 °C にあげると、スズの蒸発量は約 4 倍となっている。また、成膜前に炉に設置したスズと塩化スズ(II)の質量は、スズがおおよそ 0.2 g、塩化スズ(II)が 0.1 g であり、設置したスズが蒸発しきることはなかった。塩化スズ(II)はすべて蒸発した。

表 4.1: 各成膜条件におけるサンプルと温度・時間。

条件番号	サンプル名	脱ガス過程		核生成過程		成膜過程		スズの蒸発量 [g]	塩化スズ (II) の蒸発量 [g]	備考
		温度 時間	昇温時間	温度 時間	昇温時間	温度 時間				
1	1a-A	-	1 hour	600 °C 1 hour	1 hour	1100 °C 3 hour	0.037	0.103	蒸発源とサンプルを HB チューブの中心を軸に反対に置いた。	
4	-	-	-	-	2 hour	1100 °C 3 hour	0.040	-		
6	6a-A	-	-	-	2 hour	1100 °C 3 hour	0.040	-	スズの蒸発量を増やすことを目的に スズをつぶした。	
8	8a-A,8b-A	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.173	0.106		
9	9a-A,9b-A	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.174	0.107	条件 8 の再現実験	
10	10a-B,10b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	評価できず	評価できず	ニオブ箔の箱の中に 蒸発源とサンプルを置いた。 位置が 2cm ほど排気方向と 反対側にずれている。 塩化スズ (II) をこぼした。 ニオブ箔と蒸発源の反応により, 蒸発量は評価できなかった。	

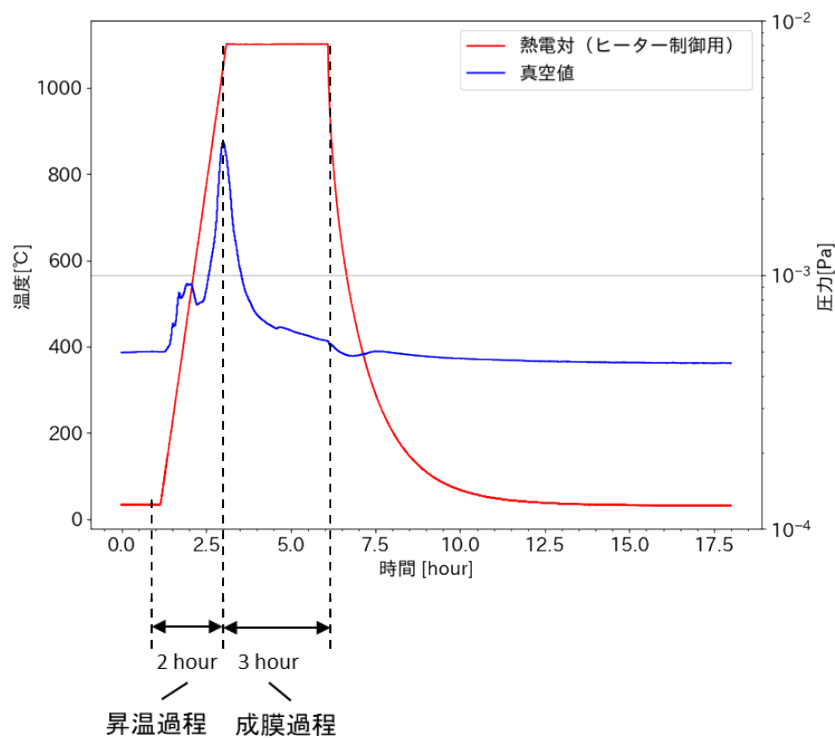


図 4.9: 条件番号 6 における炉内の温度と圧力の様子。赤：ヒーター制御用の温度。青：ピラニ真空計の圧力。

条件番号 8 からは、成膜前に脱ガス過程を導入している。条件番号 8 の脱ガス過程時の炉の温度や圧力の例を図 4.11 に示す。温度昇温時に真空度が小さくなり、その後真空度が高くなっている。

本実験では、脱ガス過程終了後、室温になってから、核生成過程や成膜過程へ移行した。

4.2.2 表面像と組成の評価方法

成膜したサンプルの表面像の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) である日立ハイテクノロジーズの TM3030 を用いた。TM3030 を図 4.12 に示す。図 4.3 の像もこの装置によるサンプルの表面像である。SEM は、プローブとなる電子を発生させ、電子プローブによる試料の走査を行い、その走査により発生する反射電子を検出器で検出し、SEM 像として表示するものである。この装置には、電子線の照射により発生した特性 X 線も観察できるエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) が付属しており、サンプル表面の組成も評価した。EDS は、Bruker(Quantax70) である。電子プローブの加速電圧は 15 kV での観察であった。

特性 X 線のサンプル表面からの発生する深さについては、次の Castaing の式がよく使われる [36]。

$$R_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_c^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} [\mu\text{m}] \quad (4.4)$$

R_m は特性 X 線の分析領域、 V_0 は分析時の加速電圧、 V_c は分析対象元素の臨界励起電圧、 A 、 ρ 、 Z は分析対象元素の原子量、密度、原子番号である。最大の侵入深さを見積もるために $V_c = 0 \text{ kV}$ として、 Nb_3Sn の平均原子量 43.25、密度 8.93 g/cm^3 、平均原子番号 99.36 をそれぞれ A 、 ρ 、 Z に代入すると、 R_m は約 850 nm となる。したがって、最大で特性 X 線による組成分析深さはおよそ 850 nm までを分析している。

また、Nb のバルクに対するモンテカルロシミュレーションによる特性 X 線の発生領域を図 4.13 に

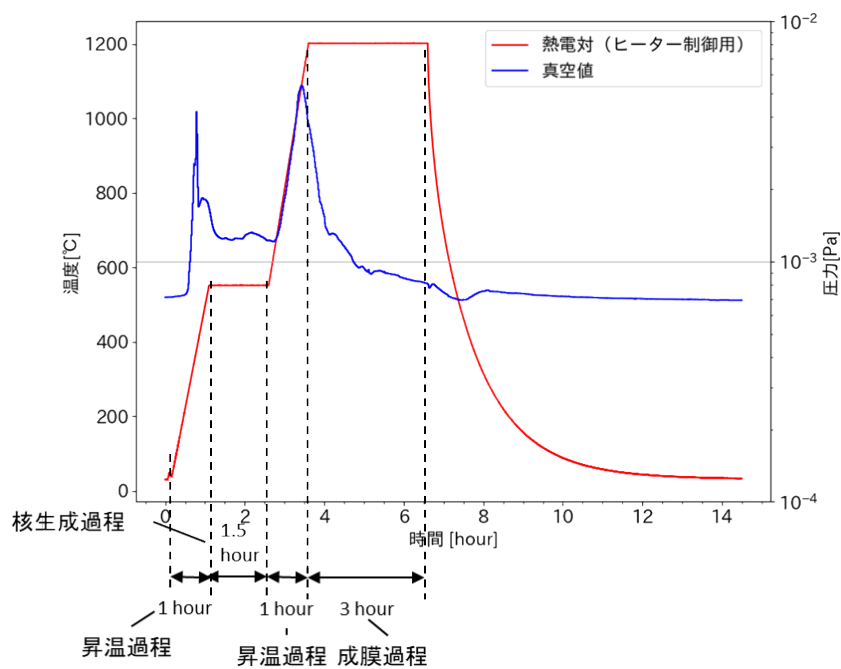


図 4.10: 条件番号 8 における炉内の温度と圧力の様子。赤：ヒーター制御用の温度。青：ピラニ真空計の圧力。

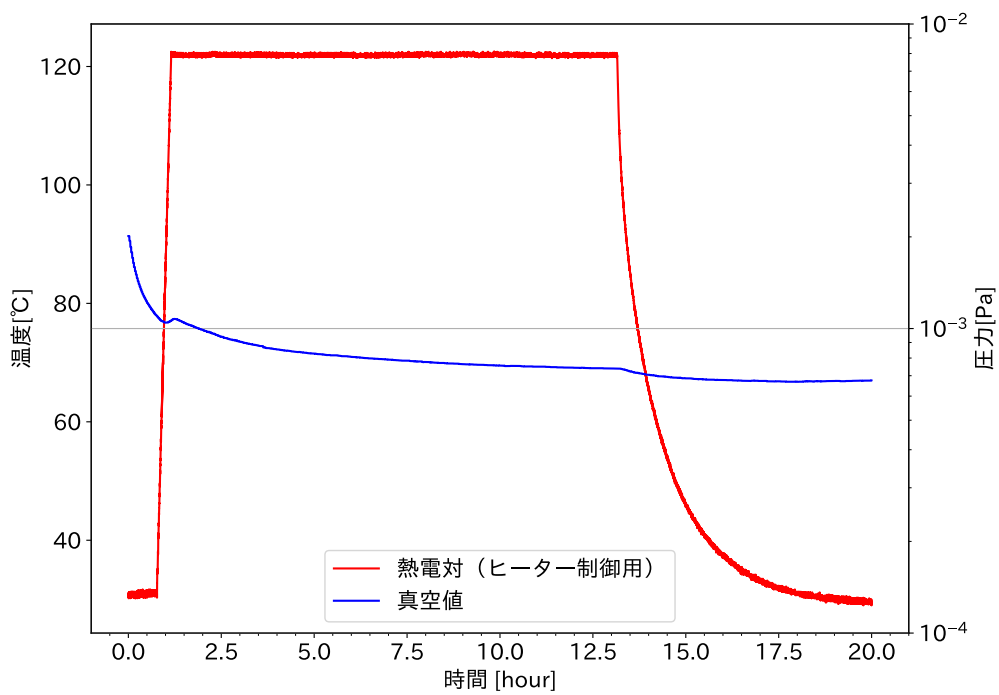


図 4.11: 脱ガス過程時の炉の温度と圧力。赤：ヒーター制御用の温度。青：ピラニ真空計の圧力。



図 4.12: 表面観察に用いた電子顕微鏡の TM3030。

示す。シミュレーションには、神田公生氏（旧（株）日立サイエンス社）が開発したソフト [37] を用いた。Nb のバルクを用いたのは、シミュレーションに用いることができる物質が純物質のみであったからである。特性 X 線の L 線と M 線の発生を示す緑色と赤色の点は、表面からおよそ 500 nm 以内に分布している。最大の侵入深さの見積もりとシミュレーションから、EDS の分析の際には、サンプル表面から 500 nm 程度深さまでの組成を見ていると考えることができる。

節 2.2.4 で述べたように、 Nb_3Sn の 100 nm の侵入長と Nb の 1000 倍ほど小さい熱伝導率から、最適な Nb_3Sn の膜厚は、侵入長より十分大きく、かつ薄い数 μm である。この厚さは、EDS の分析する領域の厚さより大きい。

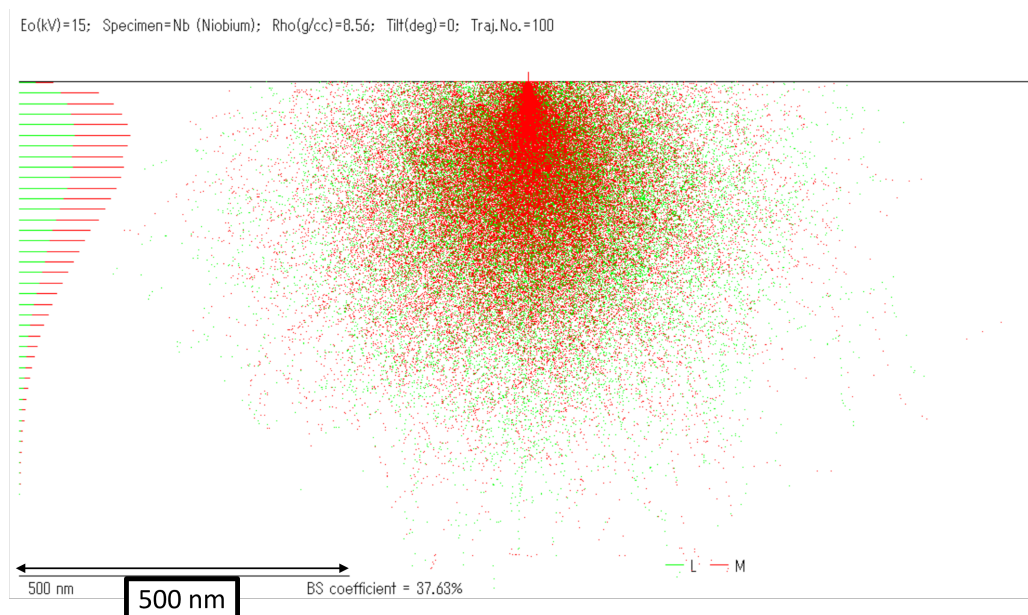


図 4.13: モンテカルロシミュレーションによる電子が試料に垂直に入射した際の Nb のバルクへの特性 X 線の発生領域を示した図。左下の黒い矢印は 500 nm の長さを示す。緑色の点と赤色の点はそれぞれ特性 X 線の L 線, M 線が発生する点を表す。

4.2.3 サンプルの表面状態

1a, 6a, 8a, 9a の表面像では、粒径は $1\mu\text{m}$ 以下程度と小さかった。ここでは、粒径が小さい例として、9a の表面像を図 4.14 に示す。一方で、蒸発源とサンプルをニオブの箱の中に入れて、成膜した

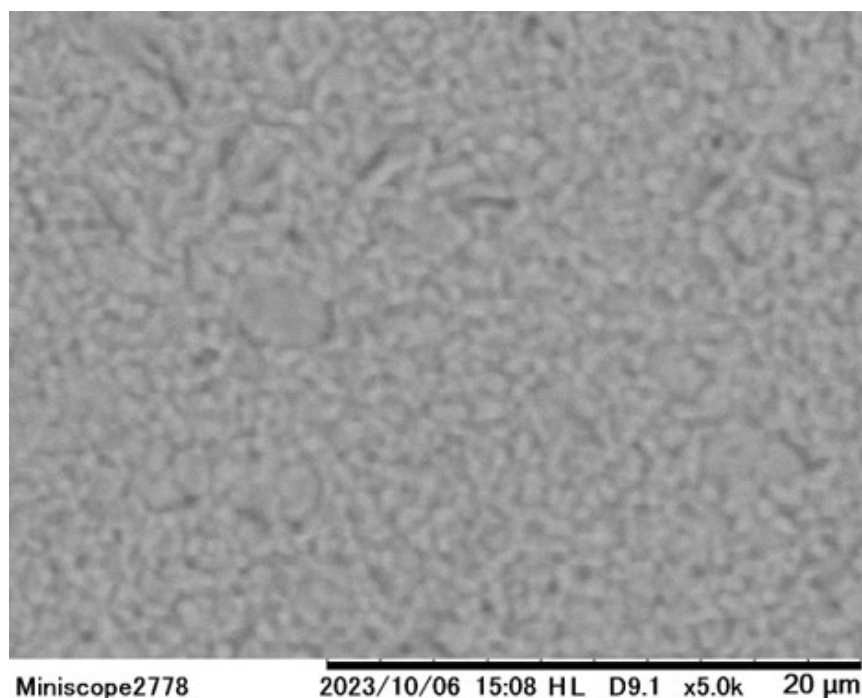


図 4.14: 9a の中心付近の 5000 倍の SEM 像。

10a の表面像を図 4.15 に示す。図 4.14 の 9a の表面像と比較すると、粒径が大きく $1\text{--}2\mu\text{m}$ 程度となっている。その他のサンプルの SEM 画像は、節 A.2 に示す。用いた SEM の解像度から、これ以上の倍率で鮮明な画像を撮影することは困難であった。

10a のみ、ニオブの箱を用いたことで成膜時の蒸気圧が高く保たれた可能性がある。これにより、成膜時のスズの供給量が多くなり、10a のみ Nb_3Sn 結晶粒が大きく成長したと考えられる。

4.2.4 EDS による表面組成の結果

次に、成膜条件の最適化のために、成膜された Nb_3Sn の組成を評価した。

表 4.1 中の条件 1 から 10 に対する成膜後の各サンプルの EDS による表面組成の結果を示す。EDS での、表面組成の決め方は次のように行った。

サンプルの中心付近で、100 倍の画像を撮影し、図 4.16 のような縦約 0.7 mm 、横約 1 mm の長方形の範囲で特性 X 線の測定を行った。例として、サンプル 8a における EDS のスペクトルを図 4.17 に示す。Nb や Sn のほかに、Si の特性 X 線がサンプルから見られた。この Si は、HB チューブに含まれたものがサンプル表面に現れていると考えられる。

その後、図 4.16 の黄色で示すように、直径約 0.3 mm の円のスポットを 5 つとり、そこでの Nb と Sn, Si の原子百分率を記録する。原子百分率の値から 5 つのスポットの $\text{Sn}/(\text{Nb} + \text{Sn})$ [at%] (以下 Sn の組成比という) をそれぞれ求め、それらの中央値, 最大値, 最小値からサンプルの組成を評価した。ただし、サンプル 1a と 8a については、それぞれ 4000 倍と 50 倍の画像で同様の評価をしたため、ス

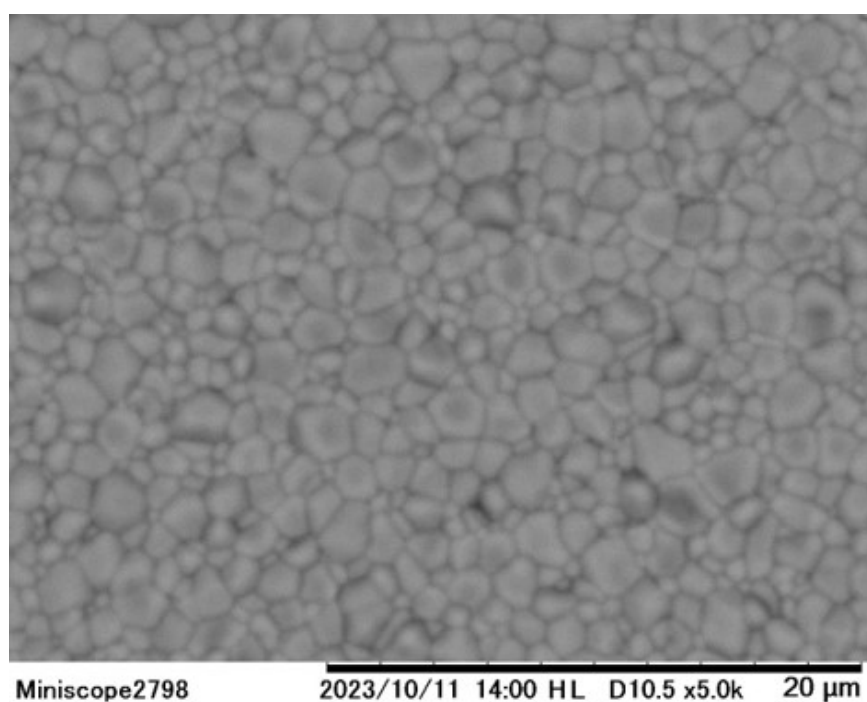


図 4.15: 10a の中心付近の 5000 倍の SEM 像。

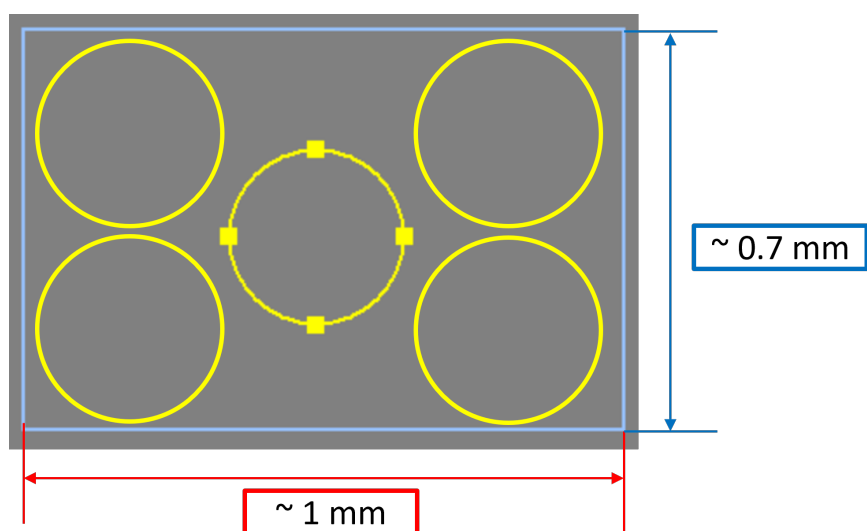


図 4.16: EDS での観察の場所を黄色の円（スポット）で囲ったもの。

ポットの円の直径は、それぞれ 1/4000 倍、2 倍になっている。

この方法で表 4.1 のサンプルに対して、表面組成を決めると表 4.2 の結果になった。表 4.2 の 6a-A から 9a-A において Sn の組成比の中央値は最大でも 22 at% であり、Sn の組成比 25 at% 程度にはならなかった。

1a-A は中央値は、24.1 at% であるが、最大値と最小値、25 at% から大きく離れている。これは、1a-A に Sn が多い領域がみられたためである。その例を図 4.18 に示す。図 4.18 は、サンプル 1a の異なる場所のスポットによる表面組成の違いを表している。図 4.18 の右の図の青い丸の領域は Sn の組成比が 33 at% と高く、赤い丸の領域から離れると Sn の組成比は 25 at% 程度から離れたものになっており、Sn の組成比 25 at% 程度の成膜とはいえない。

したがって、条件 1, 6, 8, 9 では、サンプルの表面にスズと塩化スズ (II) が十分に存在しなかった

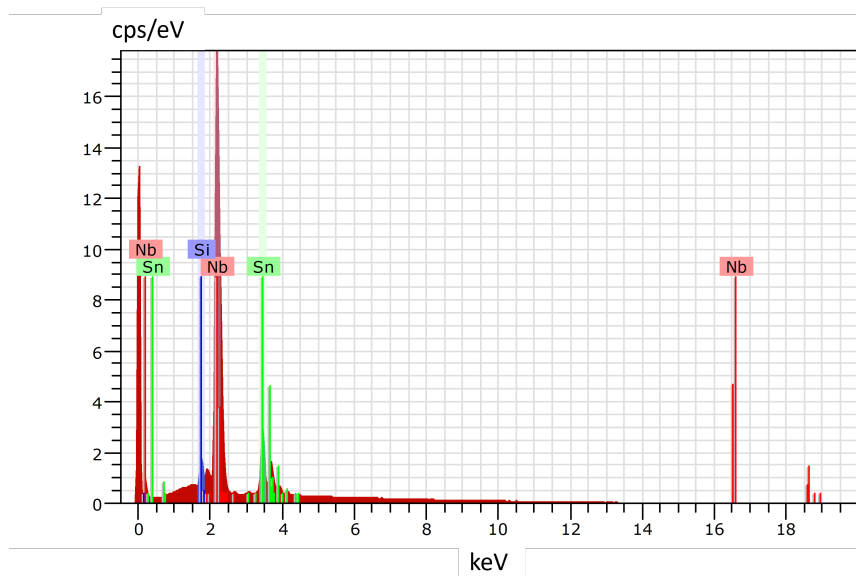


図 4.17: 8a-A における EDS のスペクトルの例。横軸が特性 X 線のエネルギー、縦軸が特性 X 線のカウンントをエネルギーで規格化したものである。赤の縦線：Nb の特性 X 線、緑の縦線：Sn の特性 X 線、青の縦線:Si の特性 X 線。

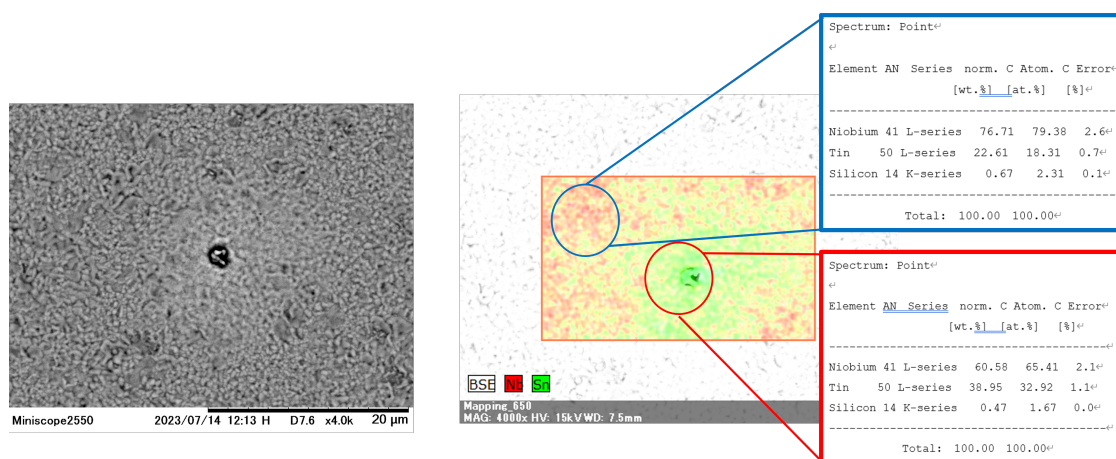


図 4.18: サンプル 1a の異なる場所のスポットによる表面組成の違い。(左) 1a の 4000 倍の SEM 像。(右) 左の画像の一部の元素分析の様子。青の丸で囲まれた領域では Nb が 79 at% であり Nb の検出が多く、赤の丸で囲まれた領域では Sn が 33 at% であり Sn の検出が多い。赤の四角と青の四角で囲まれた表示は、Nb, Sn, Si の対応する場所の組成比を表している。中心の粒付近で Sn が多く検出された。

ことが考えられる。1 と 6 の成膜条件の違いは、1 は塩化スズ (II) を入れ、6 は塩化スズ (II) を入れなかったことである。結果より、サンプルの Sn の組成比が十分ではない環境では、塩化スズ (II) があるほうが Sn 組成比が高くなるのがわかった。条件 1 と条件 8, 9 の大きな違いは、スズの蒸発量を増やすために、成膜時の温度を前者の 1100 °C から 1200 °C にあげたことである。しかし、スズの蒸発量が 4 倍に増えても、Sn の組成比は 1a から 8a, 9a で改善されなかった。

成膜条件 10 では、蒸発源やサンプルをニオブの箱に入れて成膜した。その様子を図 4.19 に示す。ニオブの箱で作った箱にサンプルと蒸発源を入れて、チューブ内に挿入した。図 4.19 の左の図の上にあるニオブの箱は下のニオブの箱の蓋となる。この条件で成膜を行ったところ、Sn の組成比の中央値は、24.9 at% である。また、最大値、最小値が中央値から ± 1 at% しか離れていない。よって、サンプル

表 4.2: EDS による成膜後のサンプル表面の Sn/(Nb + Sn) [at%] (Sn の組成比)。

サンプル名	中央値	最大値	最小値
1a-A	24.1	29.0	19.4
6a-A	14.7	14.9	13.4
8a-A	21.1	22.0	20.0
9a-A	22.1	23.1	20.3
10a-B	24.9	25.8	24.4

表面に均一に Sn の組成比が 25 at% 程度になるような成膜が行えるようになった。

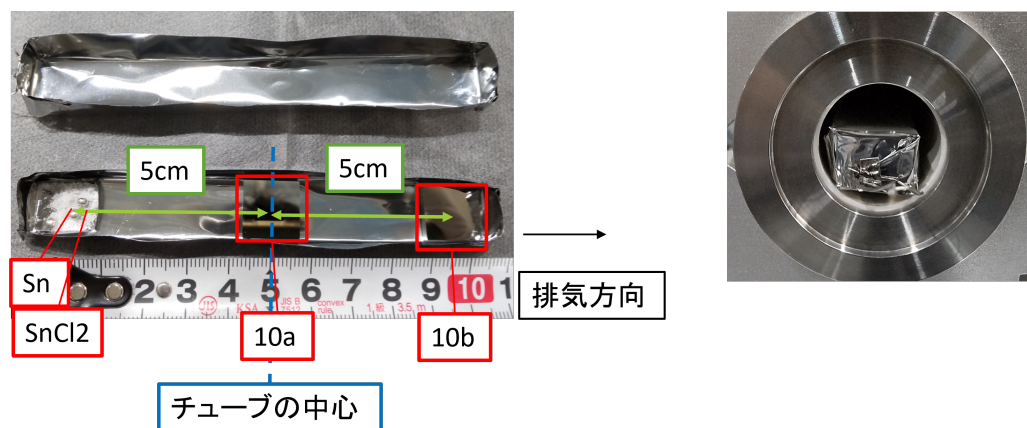


図 4.19: (左) ニオブ箱の箱の中に入れた蒸発源とサンプルの様子。(右) ニオブの箱に蓋をして、HB チューブ内に挿入する様子。

4.2.5 XRD による定性的な結晶構造解析

Nb₃Sn 結晶が成膜されているかを確認するために、X 線回折法 (X-ray diffraction: XRD) による定性的な解析を行った。用いた装置は、PANalytical Aeris である。解析を行ったサンプルは、箱を用いず成膜した 9a-A とニオブの箱に入れて成膜した 13a-B である。それぞれのサンプルの X 線回折法による結果を図 4.20, 図 4.21 に示す。どちらも測定時間は 10 分、スキャン速度は 0.16°/s であった。図の横軸は回折角度 2θ deg, 縦軸は X 線の計数である。9a-A と 13a-B ともに、Nb₃Sn の予想される X 線のピーク (図の青い縦線) に対応するピークを持っている。

したがって、X 線回折の結果からも、小型成膜装置で Nb₃Sn が成膜されていることが確かめられた。

4.3 サンプル成膜試験の結果

4.3.1 組成比

SEM の EDS の結果から、成膜実験を行うために最適な Sn の組成比が 25 at% 程度になる条件を探った。1a, 6a から 8a, 9a にかけて、粒径は 1 μm 程度以下と小さく、また、Sn の組成比が 25 at% 程度になることはなかった。理由としては、HB チューブ全体にスズ蒸気が拡散もしくはチューブにスズ蒸気が吸着してしまったため、サンプル表面でのスズの蒸気圧が低くなったことが考えられる。8a と

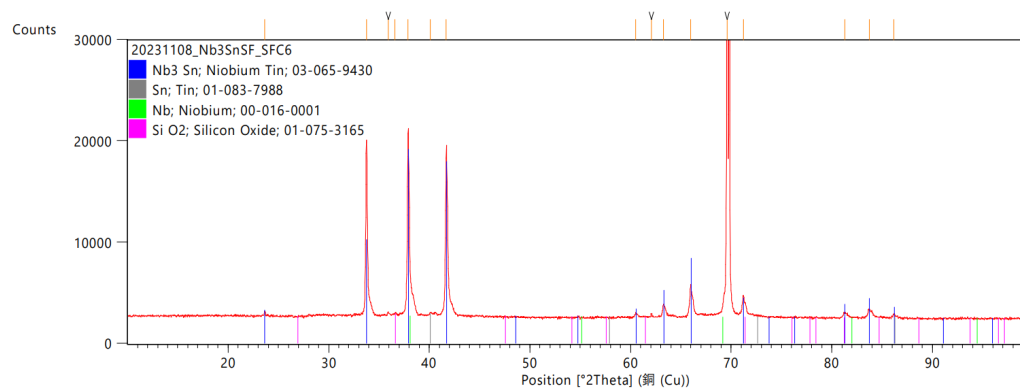


図 4.20: 9a-A の X 線回折法による結果。横軸は、回折角度 2θ [deg] である。図中の青色、灰色、緑色、桃色のピークはそれぞれ Nb_3Sn , Sn, Nb, SiO_2 の結晶の予想される回折 X 線強度のピーク位置である。

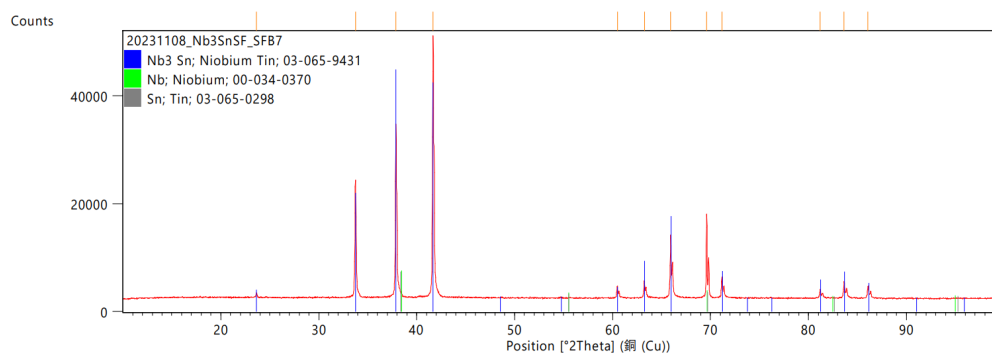


図 4.21: 13a-B の X 線回折法による結果。横軸は、回折角度 2θ [deg] である。図中の青色、灰色、緑色のピークはそれぞれ Nb_3Sn , Sn, Nb の結晶の予想される回折 X 線強度のピーク位置である。

9a では成膜過程の温度を $1100\text{ }^\circ\text{C}$ から $1200\text{ }^\circ\text{C}$ にあげ、Sn を 4 倍多く蒸発させたが、Sn の組成比は改善しなかった。その理由は、まだ蒸発量が十分ではない、スズがニオブに拡散する速度が速くなりサンプル表面のスズの供給がスズの消費に追いつかなかったことが考えられる。

条件 10 においてニオブの箱にサンプルと蒸発源をいれて、条件 8, 9 と同じ温度パラメータで成膜を行ったところ、Sn の組成比が 25 at% 程度になった。

4.3.2 成膜条件の改良方法

ニオブの箱にサンプルと蒸発源を入れて成膜させたところ、Sn の組成比が 25 at% に改善された。これは、スズの蒸気が箱の外から逃げにくくなり、サンプル表面のスズの蒸気圧を十分高くすることができたからだと考えられる。このことから、空洞への成膜においても、温度を上げスズの蒸発量を大きくするだけでなく、スズの蒸気が逃げにくい環境の中で空洞を成膜すると、組成比が 25 at% 程度に改善される可能性があることがわかった。

また、X 線回折法 (XRD) で、サンプル 9a-A と 13a-B について Nb_3Sn 結晶粒が生成されていることを定性的に確かめた。

以上の結果より、核生成の条件を変える節 5.1 での実験でも、箱を用いることにした。

第 5 章

核生成過程の条件を変えたサンプル成膜実験

Nb_3Sn の成膜のパラメータとして核生成過程の温度や時間、塩化スズの有無を変化させて、実験を行った。核生成のサイトの密度によって、最終成膜結果が変わる可能性があるとの報告がある [4] ことから、核生成過程の変化が最終成膜結果に影響するか調べるためである。

サンプル成膜試験で、蒸発源とサンプルをニオブ箔の箱に入れて成膜すると、成膜後の Sn の組成比が 25 at% 程度になった。この実験では、蒸発源とサンプルを入れる箱の材料として、ニオブの代わりにモリブデンを用いた。モリブデンを用いた理由は、モリブデンはスズや塩化スズ (II) と反応しづらいため、さらにスズの蒸気圧を上げる効果が期待でき、また、るつぼにモリブデンを用いると蒸発量の評価ができるからである。

サンプルと蒸発源については、節 4.1.1 や節 4.1.2 で述べた通りである。

5.1 成膜実験の方法

サンプル成膜実験の最適化のために、モリブデンの箱を用いて実験を行った。その箱を用いたチューブ内の実験の様子は、図 5.1 のようである。モリブデンの箱はモリブデン箔を折り曲げることにより製作した。モリブデン箔の純度と厚さは、それぞれ 99.95 %, 0.05 mm である。モリブデン箔で製作した箱に蒸発源とサンプルを入れ、チューブ内にその箱を設置した。実際の箱の様子を図 5.2 に示す。箱の土台の上に箱の蓋が覆いかぶさることで、蒸発源やサンプルから直接 HB チューブの内面が見えなくなる。モリブデンの箱の展開図を、5.3 に示す。それぞれの箔に書かれている線は、折り目である。箱の製作は手加工で行ったため、図 5.3 と実際の箱には 1-2 mm ほどの折り目のずれや、図 5.2 に見られるような折り目の曲がりが見られる。

5.2 成膜実験の条件

この実験条件での各成膜条件を表 5.1 に示す。サンプル名は、(実験条件の数字) (位置を表すアルファベット) - (サンプルの形状) であり、位置を表すアルファベットは図 5.1 のサンプル a, b, c に対応している。サンプルの形状は、円板型サンプルが A, 正方板形サンプルが B, 直方板形サンプルが C である (図 4.2 参照)。作製した箱の通し番号として序数を用いた。また、成膜前に炉に設置したスズと塩化スズ (II) の質量は、スズがおよそ 0.2 g, 塩化スズ (II) が 0.1 g であり、スズが完全に蒸発するこ

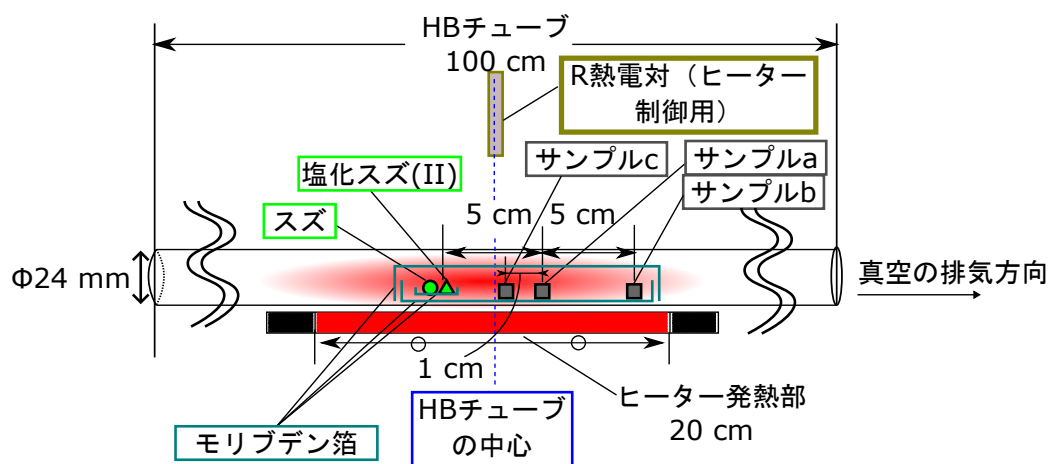


図 5.1: モリブデンの箱を用いたときのサンプルと蒸発源の設置の様子。HB チューブの長手方向の中心を対称にその軸から 2.5cm 離れたところにスズと塩化スズ (II), ニオブサンプルを置いた。さらに、サンプルから 5 cm 排気方向に離れたところ、1 cm 排気方向とは反対方向のところにもサンプルを置くことがある。蒸発源は、モリブデン箱で作製したるつぼに入れられる。

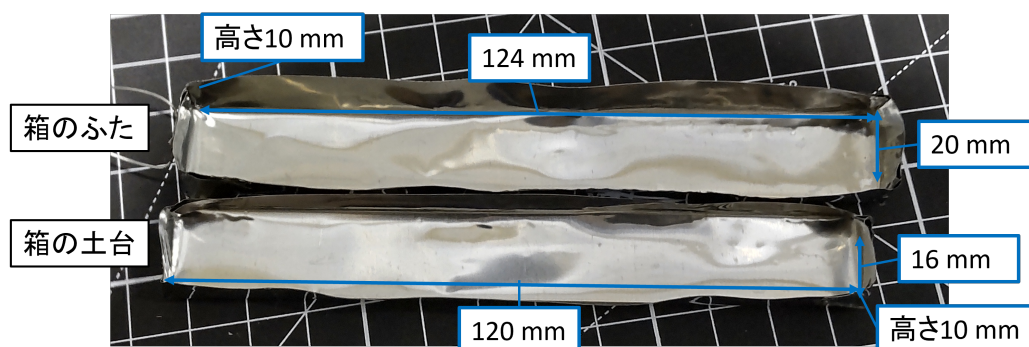


図 5.2: モリブデン箱でつくった箱の土台と蓋 (箱の序数 1st)。

とはなかった。塩化スズ (II) はすべて蒸発した。

表 5.1 の条件番号 15, 16, 17 の実験は同じ 3rd のモリブデンの箱を使い、核生成過程の有無や塩化スズ (II) の有無を変えた対照実験になっている。条件番号 13 と 17 は製作した箱が 1st と 3rd で異なる実験となっている。条件番号 13 と 17 でスズの蒸発量が 0.05 g 程の差があり、これは、同じモリブデンの箱における蒸発量の差より大きい。条件 17 で用いた箱のほうが封じ切りが悪く、スズ蒸気が箱からよく逃げている可能性がある。したがって、箱の違いで条件番号 13 のほうがスズの蒸気圧が高く保たれている可能性がある。

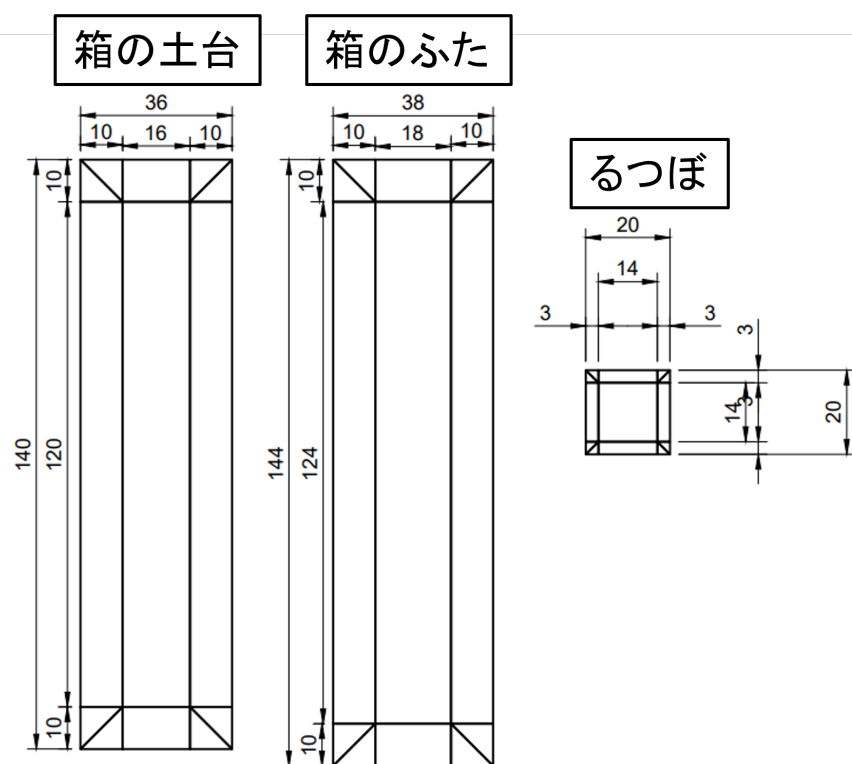


図 5.3: 箱とるつぼの展開図。モリブデン箱に引かれている線は、折り目を意味する。(左) 箱の土台, (中) 箱のふた, (右) 箱に入れるるつぼ。

表 5.1: モリブデンの箱を用いた各成膜条件におけるサンプルと温度・時間。

条件番号	箱の序数	サンプル名	脱ガス過程		核生成過程		成膜過程		スズの蒸発量 [g]	塩化スズの蒸発量 [g]	備考
			温度 時間	昇温時間	温度 時間	昇温時間	温度 時間				
13	1st	13a-B,13b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.138	0.103		
15	3rd	15a-B,15b-B	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.181	0.102		
16	3rd	16a-B,16b-B,16c-C	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.183	-		
17	3rd	17a-B,17b-B,17c-C	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.192	0.100	使用前に箱のふたに割れがあった。 (蒸発源から直接見えない割れ。)	

5.3 サンプル成膜評価

核生成過程の有無や塩化スズ (II) の有無が最終成膜結果に及ぼす影響を評価するために、表面の組成や粒径、表面粗さ、転移温度を測定した。また、高分解能な SEM で EDS による元素分析と残留物の観察を行った。

5.3.1 EDS による表面組成の結果

節 4.2.4 と同様の手順で、表 5.1 の a のつくサンプルについて Sn の組成比を求めると、表 5.2 のようになった。表 5.2 には、実験による条件の違いも記す。また、表 5.1 の結果を図にすると、図 5.4 のようになる。表 5.1 の「あり」は、塩化スズ (II) または核生成過程が存在したことを示す。「なし」は、それらが存在しない条件であったことを示す。上述のモリブデンの箱を用いて成膜を行ったサンプルは、15a-B の最小値をのぞき、Sn の組成比が 25 at% 程度であった。よって、モリブデンの箱を用いて成膜したことで、スズ蒸気がチューブ全体に拡散せず、箱の中にとどまり蒸気圧が高くなり、成膜後の Sn の組成比が 25 % 程度になったといえる。

また、核生成の有無や塩化スズ (II) の有無によってサンプル間に組成の違いは見られなかった。

表 5.2: EDS による成膜後のサンプル表面の Sn/(Nb + Sn) [at%] (Sn の組成比)。

サンプル名	塩化スズ (II)	核生成過程	箱の序数	中央値	最大値	最小値
13a-B	あり	あり	1st	24.7	24.9	24.3
15a-B	あり	なし	3rd	24.9	25.0	21.4
16a-B	なし	なし	3rd	24.7	25.2	24.2
16c-C	なし	なし	3rd	23.9	24.2	23.8
17a-B	あり	あり	3rd	24.5	24.8	24.5
17c-C	あり	あり	3rd	24.3	25.8	23.8

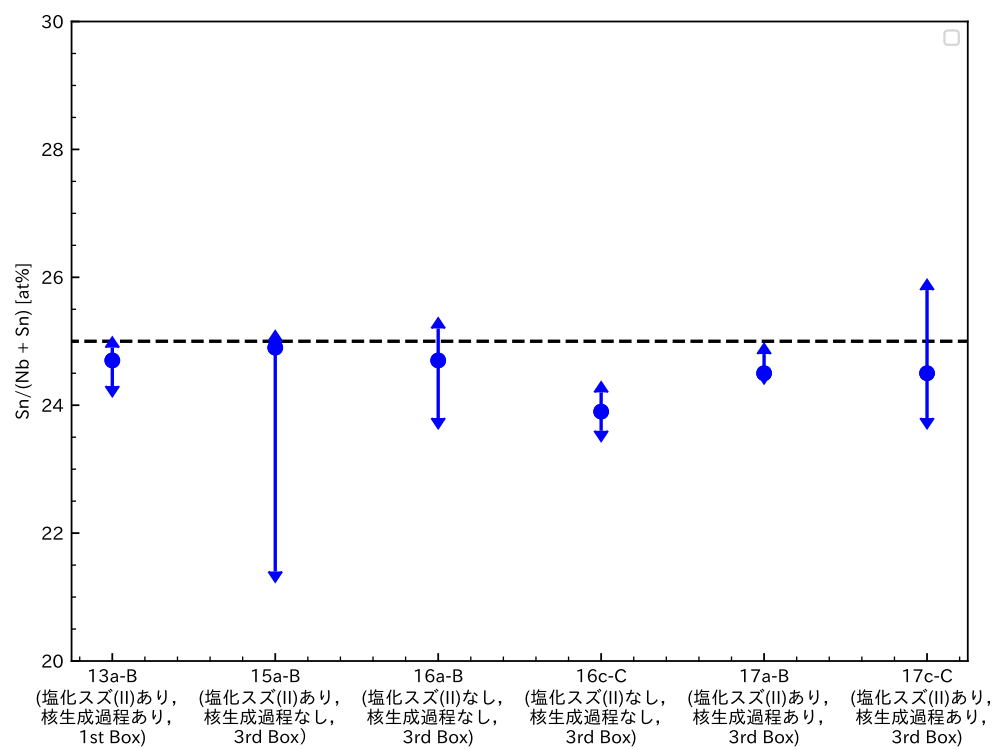


図 5.4: 核生成過程の有無や塩化スズ (II) を変えた時の Sn の組成比。矢印の範囲は分析結果の最大値と最小値、青い点はその中央値を示している。中央値は、すべてのサンプルの Sn の組成比は 25 at% 程度である。

5.3.2 粒径測定

粒径の大きさは、空洞の性能にかかわってくる。節 3.1 で述べたように粒径が小さいとき表面粗さの小さい膜が実現し、空洞性能を向上させることがあるとされている。そのため、実験条件によってどのように粒径が変わるかは重要である。

粒径の測定方法

表 5.2 にあるサンプル 13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B について、分析領域約 20 μm 角となる 7000 倍の SEM の表面像について、画像処理により粒界を決定し、それぞれのサンプルの粒径の違いを評価した。画像処理に用いた画像は、1 つのサンプルにつき 5 枚の画像である。それぞれの画像を撮影した位置は、中心付近と、サンプルの四隅である。実際の 17a-B のサンプルの画像を図 5.5 に示す。画像に加えた赤い丸は、粒径測定のために撮影した表面のおおよその位置である。

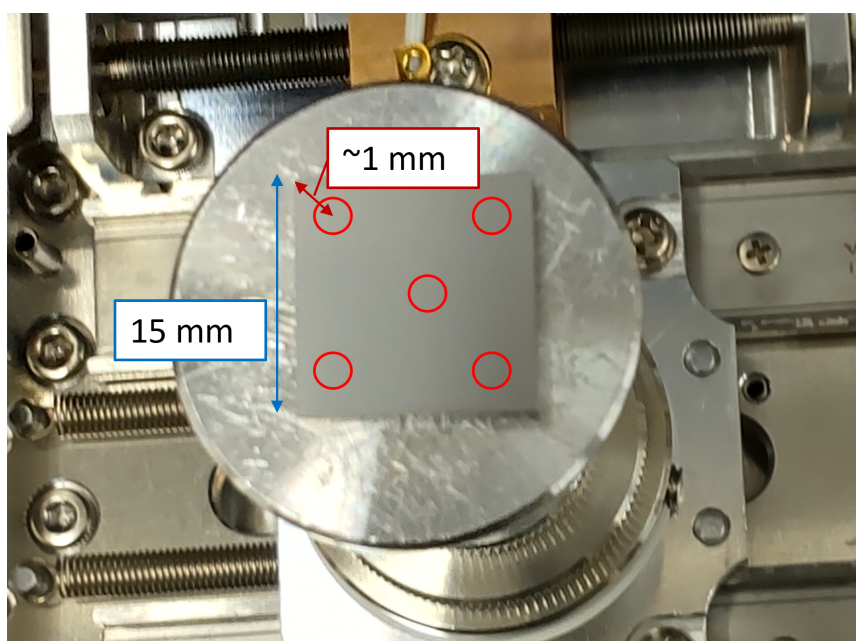
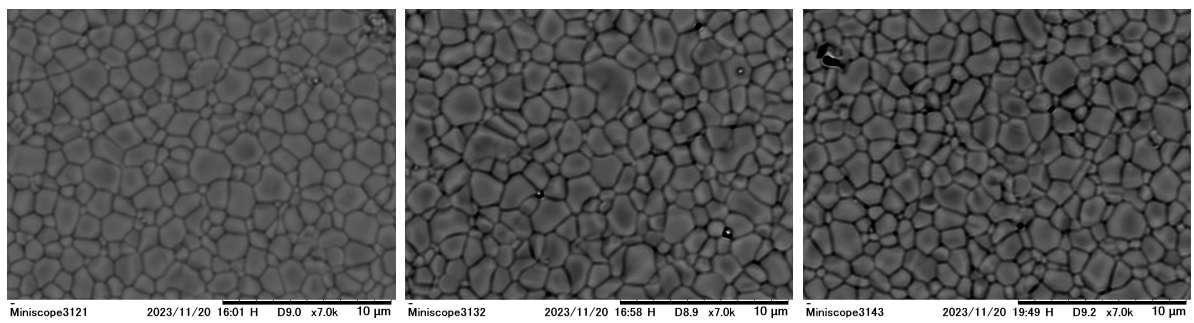


図 5.5: 実際の 17a-B のサンプル。赤い丸は、粒径測定のために撮影した表面のおおよその位置を表している。中心付近とサンプルの四隅（角から 1 mm ほど）の画像を撮影した。

13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B のそれぞれサンプルの表面画像を図 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 に示す。画像が暗いのは粒界を見えやすくし、画像処理を行いやすくするためである。

粒径処理の画像処理には、画像解析ソフト ImageJ[38] を用いた。画像処理の手順は以下の手順で大まかに行った。画像の画素数は約 1280 px \times 950 px である。

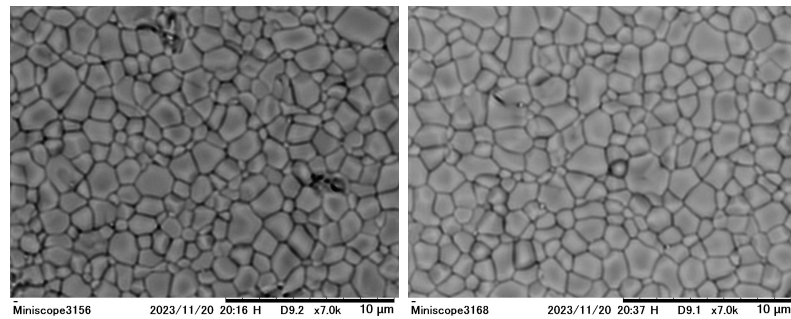
1. 画像の明るさ、コントラストの調整をし、画素のコントラストを強調した。
2. 画像のノイズ除去のための、平均値フィルタ（カーネルの半径：2 px）を適用した。
3. 背景減算を適用した。
4. コントラスト伸長を適用した。
5. 3., 4. を行いながら、分水嶺アルゴリズムを適用し、粒界を決定した。
6. ゴミが乗っている結晶粒や欠けている結晶粒、画像をはみだしている結晶粒の除去をした。



(a) 中心

(b) 左上

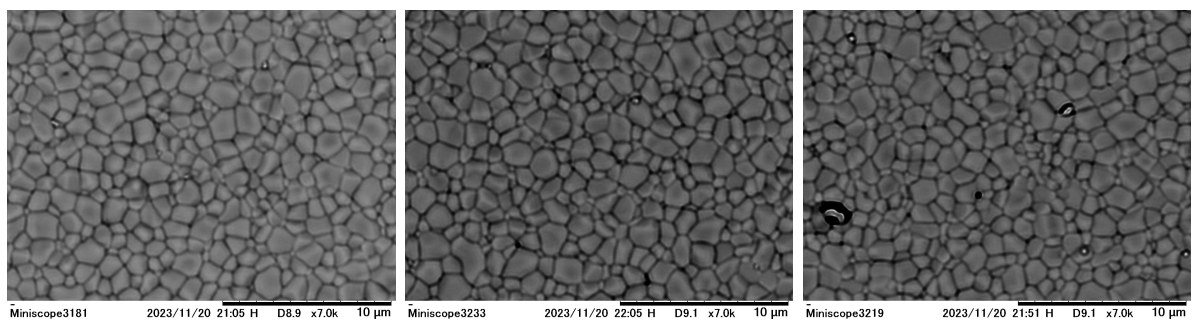
(c) 右上



(d) 右下

(e) 左下

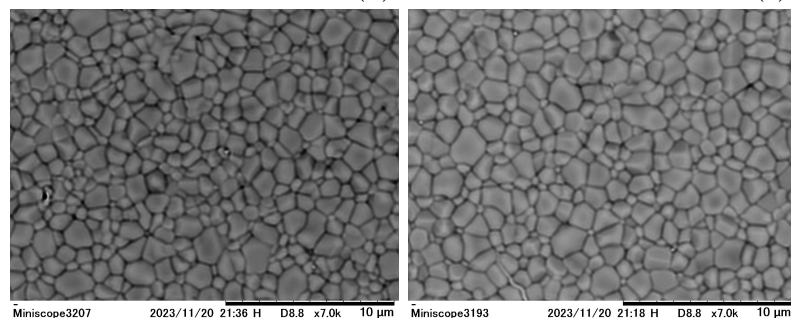
図 5.6: 13a-B の 7000 倍の SEM 像



(a) 中心

(b) 左上

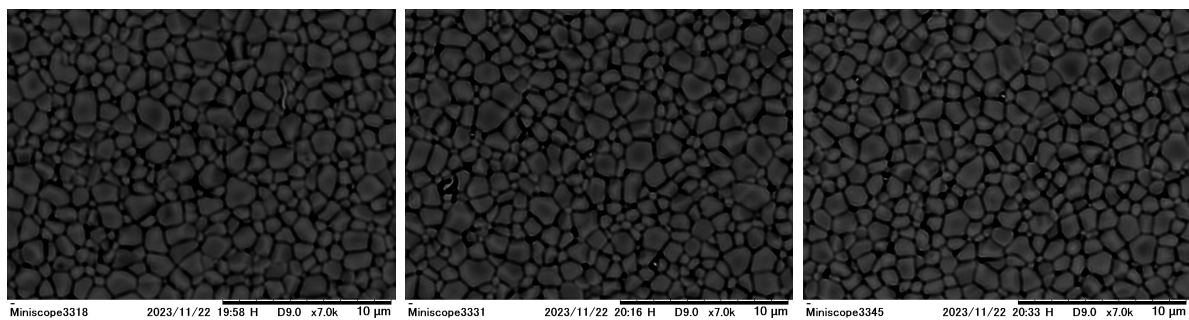
(c) 右上



(d) 右下

(e) 左下

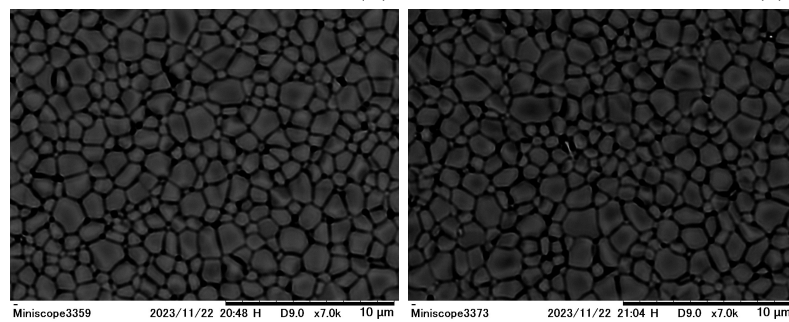
図 5.7: 15a-B の 7000 倍の SEM 像



(a) 中心

(b) 左上

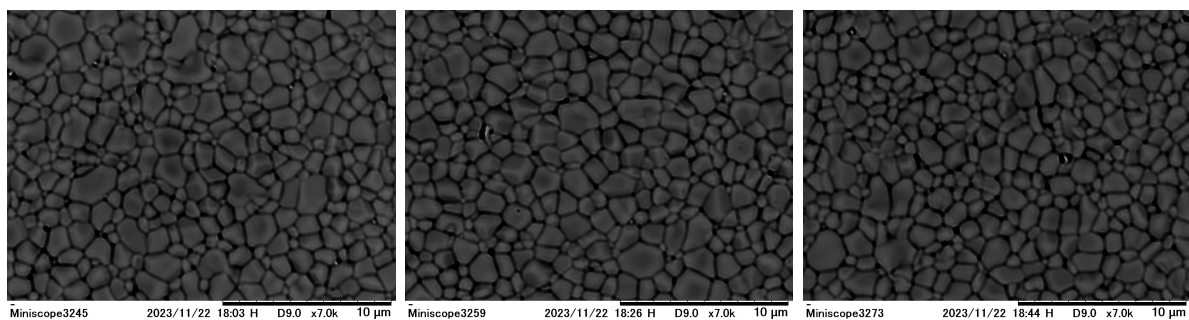
(c) 右上



(d) 右下

(e) 左下

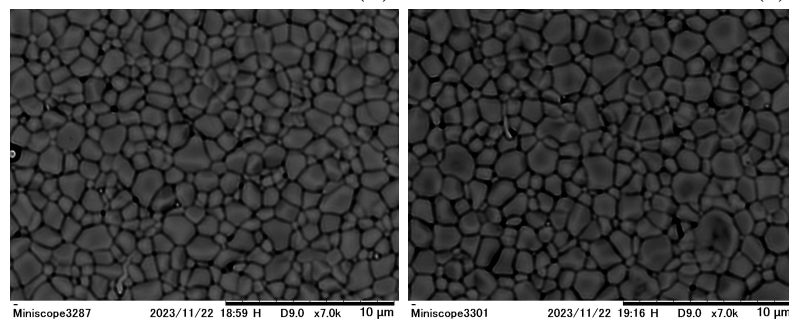
図 5.8: 16a-B の 7000 倍の SEM 像



(a) 中心

(b) 左上

(c) 右上



(d) 右下

(e) 左下

図 5.9: 17a-B の 7000 倍の SEM 像

ここで、3. の背景減算は rolling ball アルゴリズムによって求めた背景の輝度で画像を減算する方法、4. のコントラスト伸長は画像の輝度の最小値と最大値を引き延ばす方法である。5. の分水嶺アルゴリズムは、画像の領域分割に用いられるアルゴリズムで、画像の輝度の大きさを山と谷のように見なして、谷に水を流し込むようにしながら、領域を埋めていき、輪郭を決めていくものである。このアルゴリズムは、Vincent と Soille によって書かれたものである [39]。

これまでに述べた手順で決めた粒界の結果を赤線で図 5.10 から図 5.13 に示す。これらの図は図 5.6 から図 5.9 に対応する SEM 像である。図 5.10 から図 5.13 は、順にサンプル 13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B のものである。粒界には、目視による粒界と比べると、誤検出や検出漏れの粒界も存在する。しかし、1つの画像の結晶粒が 200 個以上あるのに対し、それらの粒界による粒は数個から十数個程度であり、少ない。

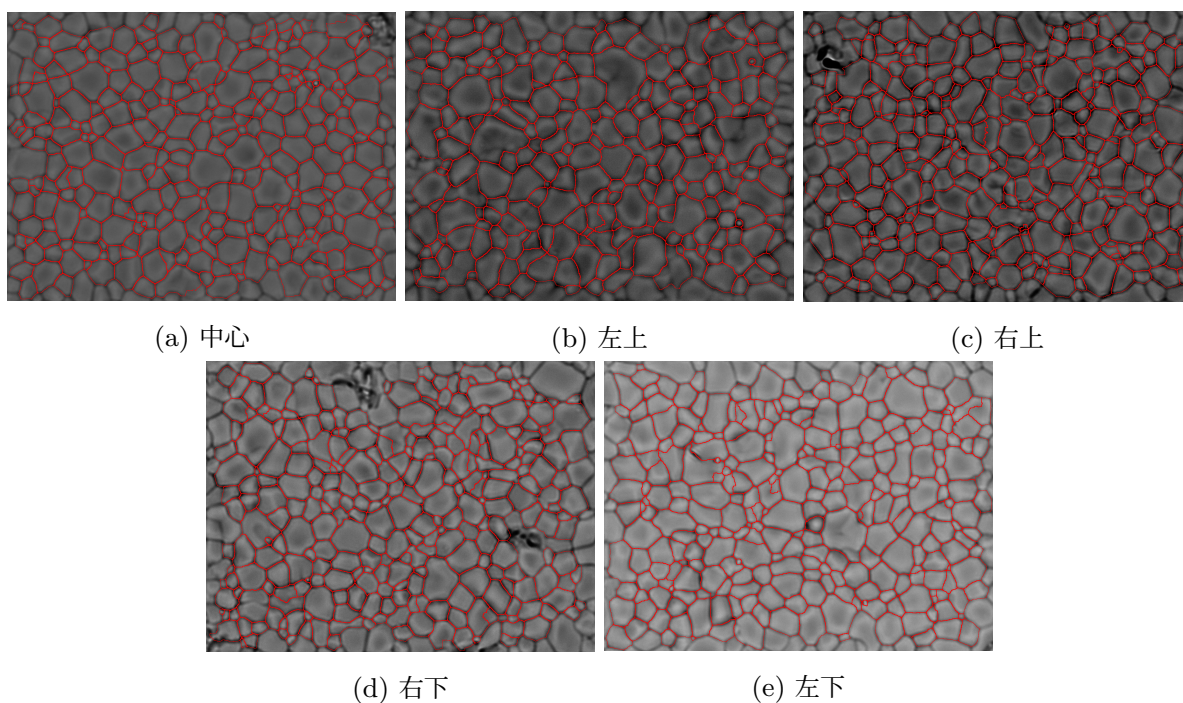


図 5.10: 13a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。

粒径 d は、粒界に囲まれた領域の面積 S から $S = \pi(d/2)^2$ の関係があるとして決めた。

粒径の分布

撮影した SEM 像から分析した各サンプルの粒径の分布を図 5.14 に示す。粒径の平均値と標準偏差は表 5.3 に示す。粒径の平均値はいずれのサンプルも約 $1\mu\text{m}$ である。図 5.14 (a) から、13a-B のサンプルは、ほかのサンプルよりも結晶粒の個数が少ない。また、図 5.10(b) から、13a-B のみ粒径の大きい結晶粒が多く存在している。13a-B のみ結晶粒の個数が少ない理由は、13a-B は比較的粒径が大きく、画像あたりに入る結晶粒の個数が少ないためである。一方、同じモリブデンの箱 (3rd) で成膜した 15a-B, 16a-B, 17a-B 間は、13a-B との比較でみられたような分布の違いが確認されない。

また、図 5.14 (b) の結果を累積分布にすると図 5.15 である。図 5.15 から、確率 (累積) が 0.5 において粒径 $1\mu\text{m}$ を超えているのは 13a-B のみである。このように、この図からも 13a-B はほかのサンプルよりも粒径が大きい傾向にあるといえる。条件番号 13 は、同じ温度と時間で加熱しているが、ほかの条件よりスズの蒸発量が少ない。よって、モリブデンの箱の違いにより成膜時の蒸気圧が高く保たれた可能性がある。これにより、成膜時のスズの供給量が多くなり、13a-B のみ Nb₃Sn 結晶粒が大きくなる。

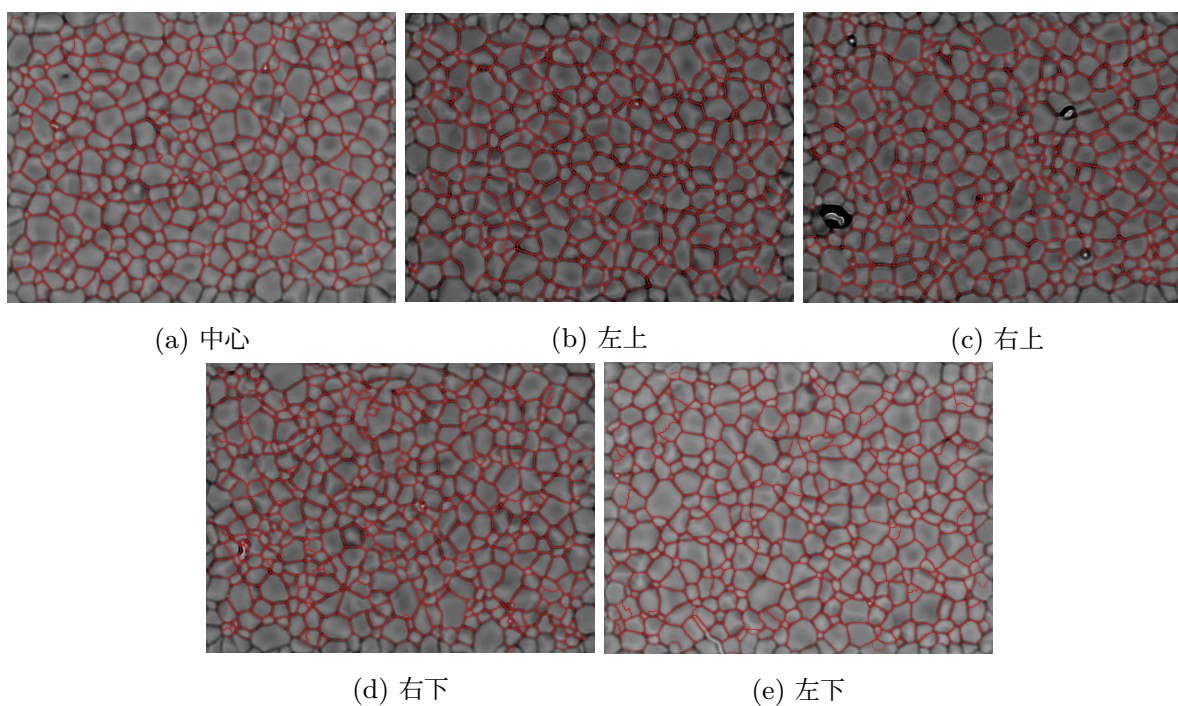


図 5.11: 15a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。

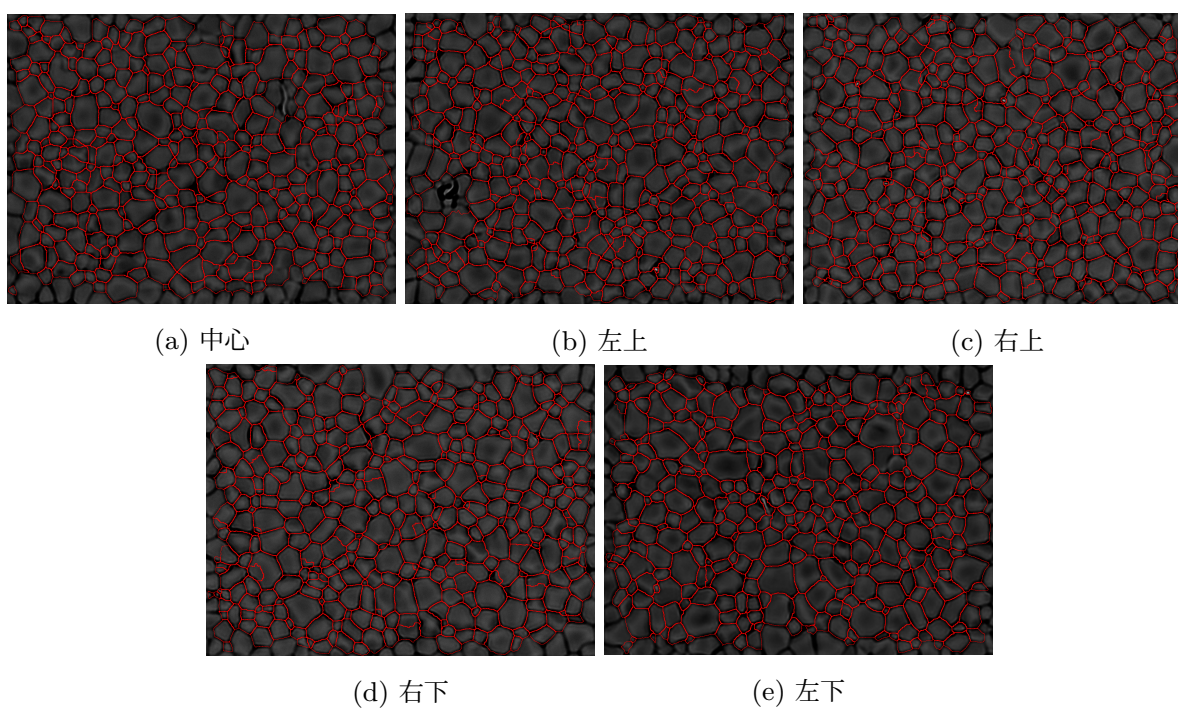


図 5.12: 16a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。

表 5.3: 粒径の平均値と標準偏差

サンプル名	塩化スズ (II)	核生成過程	平均 [μm]	標準偏差 [μm]
13a-B(1st Box)	あり	あり	1.13	0.47
15a-B	あり	なし	0.95	0.38
16a-B	なし	なし	0.98	0.38
17a-B	あり	あり	1.01	0.41

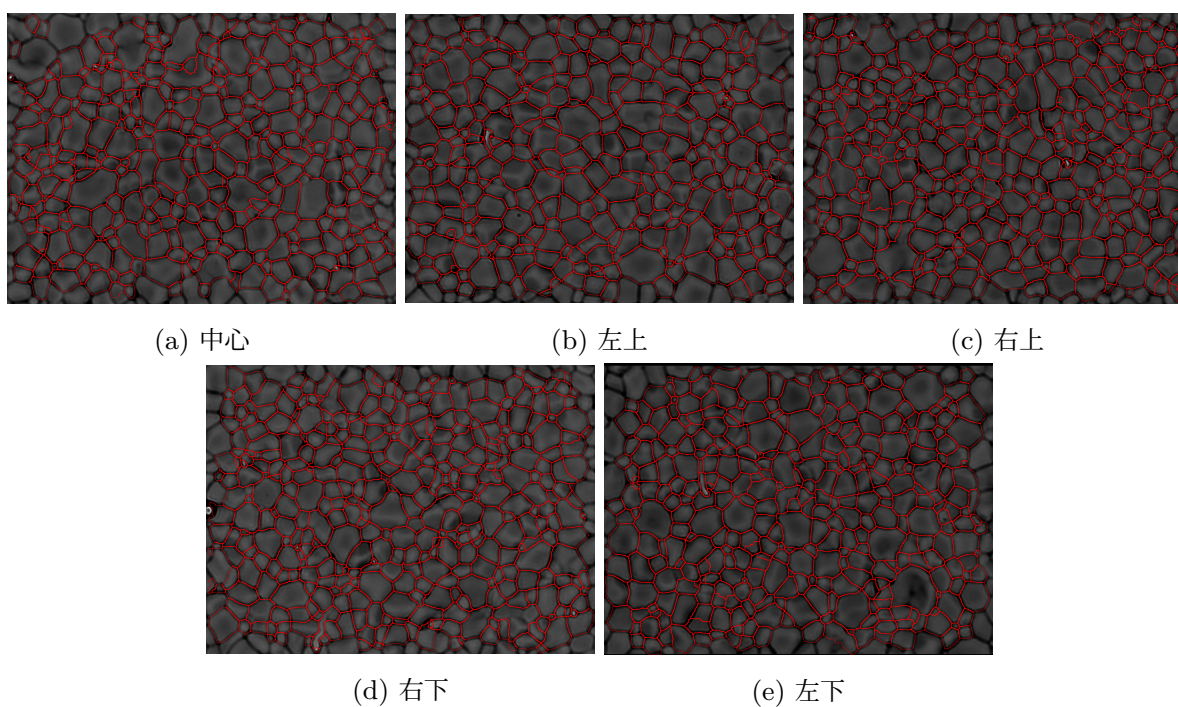


図 5.13: 17a-B の 7000 倍の SEM 像の粒界。

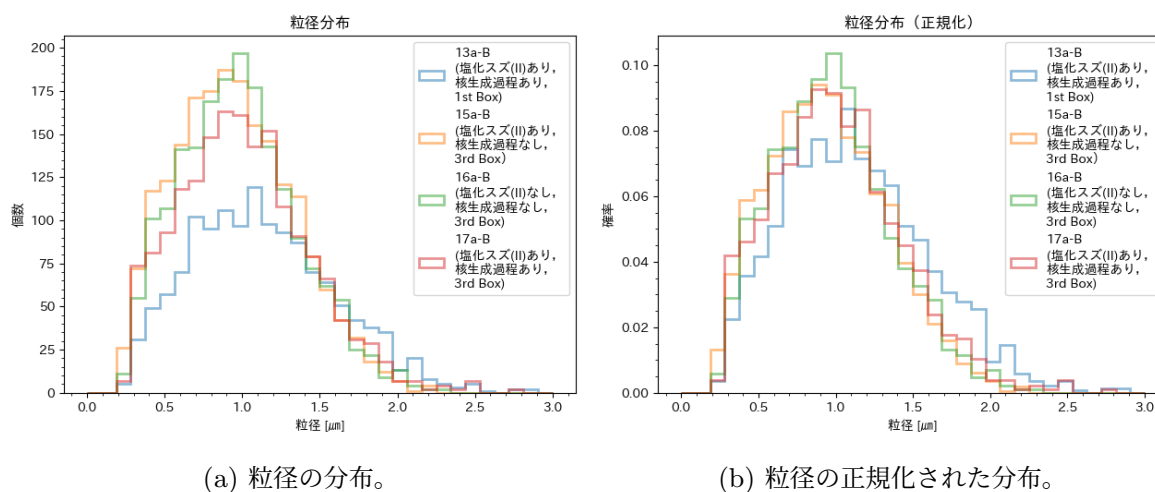


図 5.14: 13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B の粒径分布。

成長したと考えられる。塩化スズ (II) や核生成過程の有無は、箱の違いによる蒸気圧の違いに比べて影響が小さいと考えられる。

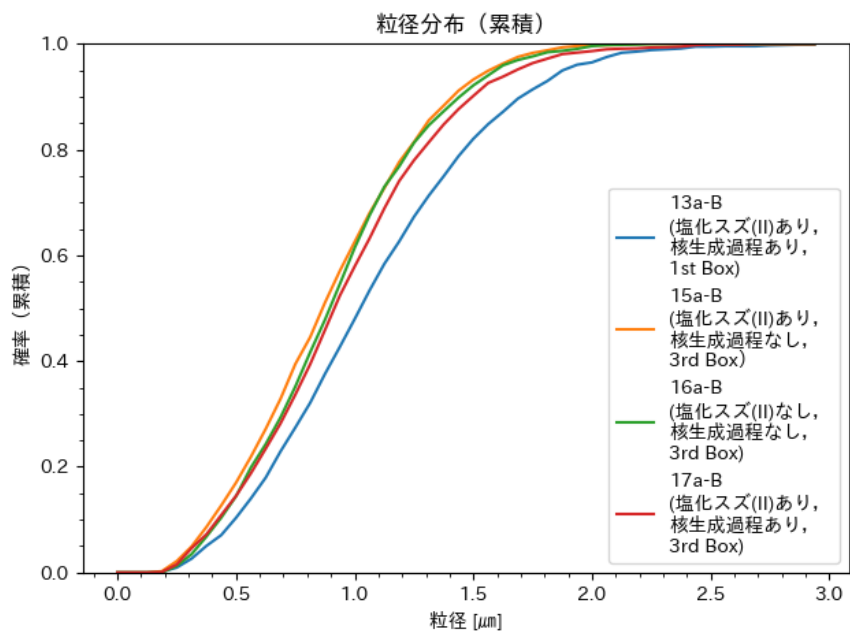


図 5.15: 13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B の粒径の累積分布。

5.3.3 高分解能 SEM による表面観察と EDS 測定

粒径測定を行った表 5.3 のサンプルの表面像の観察には、これまで表面像や元素の分析に用いてきた TM3030 のほかに、電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) の日立ハイテク SU-70 を用いた。EDS の測定は TM3030 以外での表面組成測定のために行った。ここでは、SU-70 を用いた EDS の結果と観察時に見られた残留物について述べる。

測定方法

SU-70 の外観を図 5.16 に示す。SU-70 は、電解放出型の電子顕微鏡であるため、細い電子プローブ径が得られ、TM3030 より高い分解能をもつ。また、EDS : Oxford(AZtec Energy X-Max) も付属しており、EDS による元素分析も行った。加速電圧については、SU-70 の測定も TM3030 の測定と同様の 15 kV で行った。

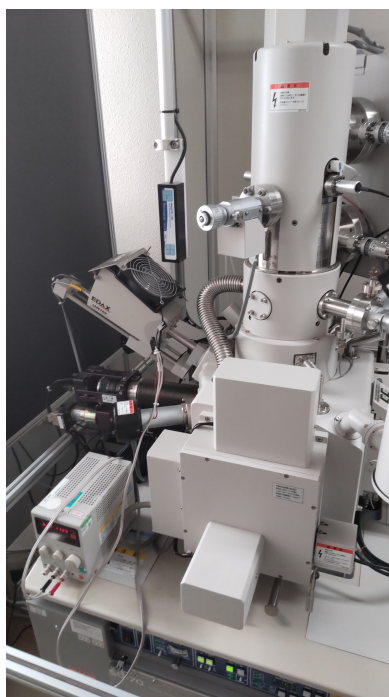


図 5.16: 表面観察や EDS に用いた SU-70。

SU-70 の EDS による表面組成

サンプル表面の元素分析の結果は、100 倍の画像について図 5.17 のようになった。図 5.17 のような分析領域 1 mm 角の元素分析は、サンプル中心や四隅付近から適当に各サンプルで 2 点以上行った。分析領域約 1 mm 角の EDS による測定では、Sn の組成比は、25 % より高い値を示した。図 5.17 の例は、最も組成比が低かった 15a-B の測定結果である。したがって、SU-80 の元素分析の結果からも、表 5.3 すべてのサンプルの Sn の組成比は、25 at% 程度といえる。

表 5.2 の結果よりも、Sn の組成比が高い傾向にあるのは、装置や分析ソフトによる較正の違いが可能性に挙げられる。

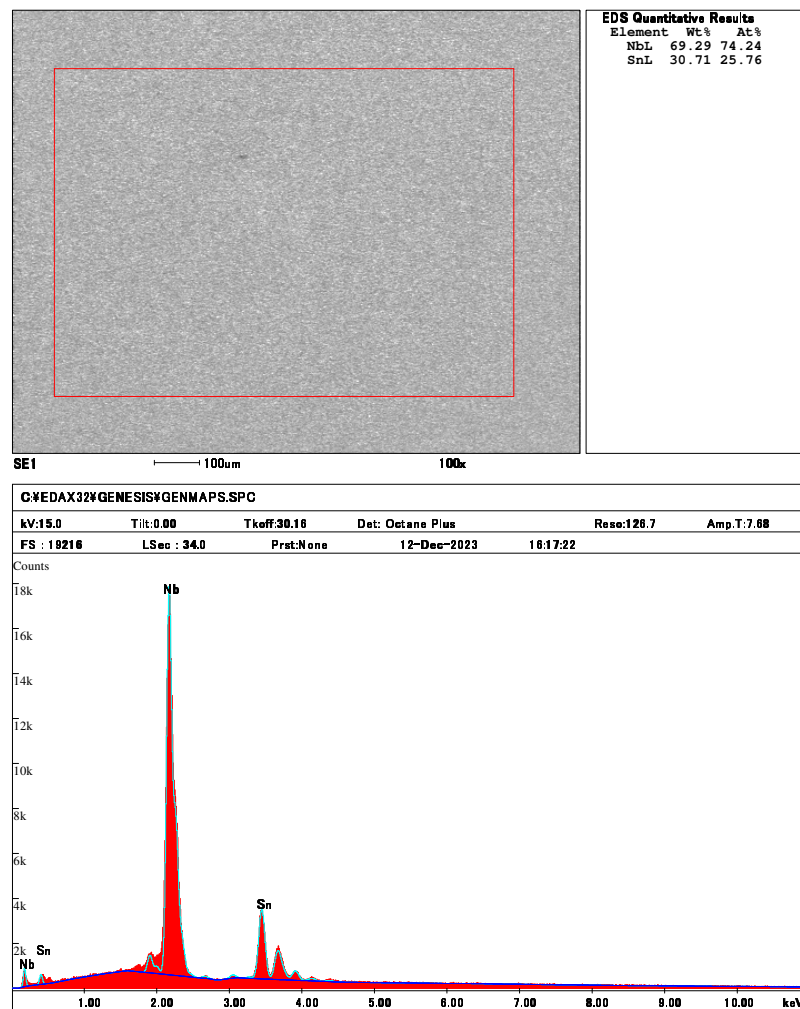


図 5.17: SU-8 による 15a-B の約 1 mm 角（上図の赤線に囲まれた）範囲の元素分析の例。

表面観察で見られた残留物

粒径測定を行った表 5.3 のサンプルを観察したところ、サンプルには、Sn の残留物とみられる直径 10 nm 程の粒がみられた。その例を図 5.18 に示す。この例は、15a-B の 50000 倍の画像の EDS の点分析の結果である。この残留物が乗っている結晶粒の EDS の結果は図 5.19 に示す。残留物の Sn の組成比は、約 30 at% であり、結晶粒の Sn の組成比より 3 % ほど高いことが分析からわかる。このような Sn の組成比が周りと比べて高い残留物は、Q 値の減少を引き起こす原因であることが指摘されている [40]。

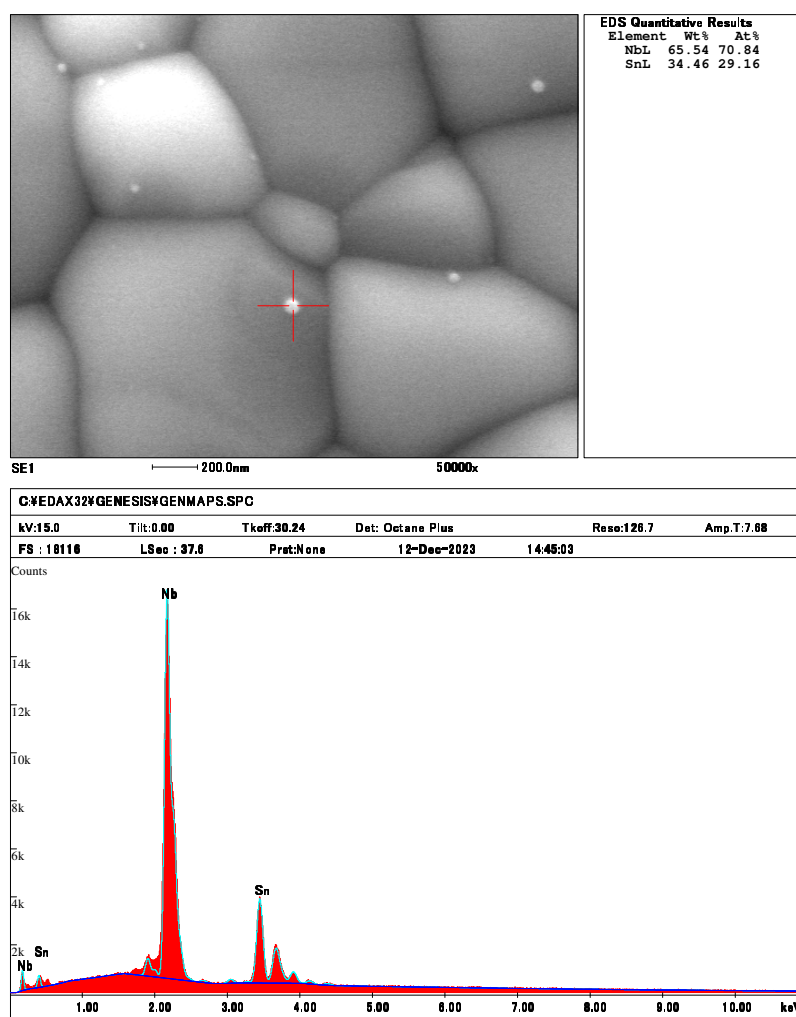


図 5.18: 10 nm の径の残留物を EDS 点分析している様子。Sn の組成比が約 30 at% を示している。

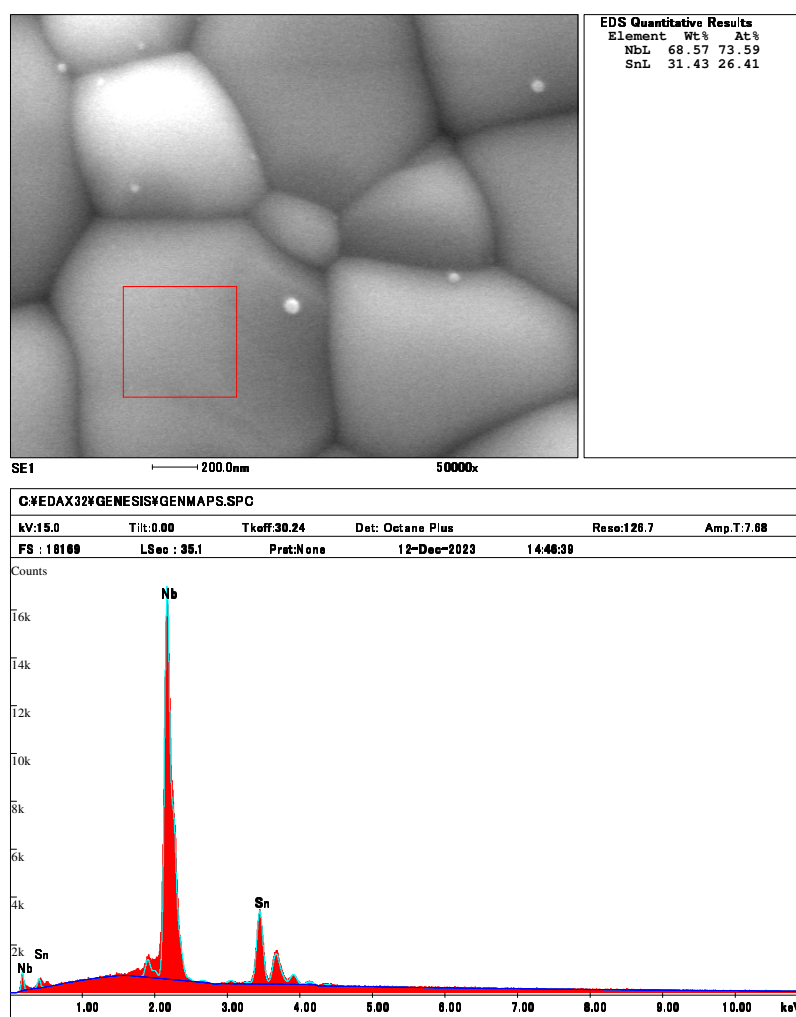


図 5.19: 残留物の乗っている粒を EDS 分析している様子。Sn の組成比が約 30 at% にはなっていない。

5.3.4 表面粗さ

いずれのサンプルでも、粒径は平均約 $1\ \mu\text{m}$ であり、核生成条件や塩化スズ (II) による違いは見られなかった。蒸気拡散法の成膜では、粒径が小さくなるほど、表面粗さが小さくなり、空洞の到達可能な加速勾配が高くなることが指摘されている。核生成過程の違いによる粗さの違いを、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) を用いて調べた。

測定方法

AFM は、一端に固定された弾性的なカンチレバーの先に先鋭な探針を取り付け、探針と試料表面の原子間力によるカンチレバーの応答を測定する装置である [41]。この応答から表面の形状を測定することができる。

本実験で用いた装置は、日本電子の走査型プローブ顕微鏡 JSPM-5410 である。JSPM-5410 の装置と測定の概要を図 5.20 に示す。試料表面の高さの変化によって、探針と試料表面の原子間力から生じたカンチレバーの共振振幅が変化する。この振幅の変化を検知し、振幅が一定になるようにカンチレバーの位置をフィードバックすることで、試料表面の粗さが評価できる。

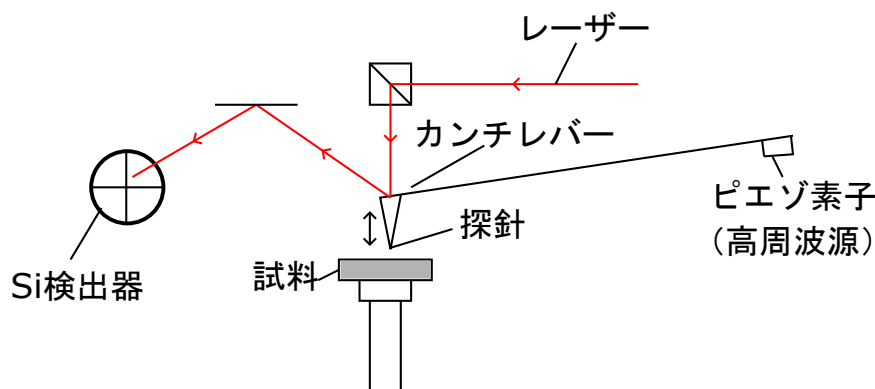


図 5.20: AFM (JSPM-5410) による粗さ測定の概要。表面に近づけた探針と試料表面の原子間力により、振動の振幅が変化する。その変化をカンチレバーにあてたレーザー光の変化を 4 分割された Si 検出器で検出する。

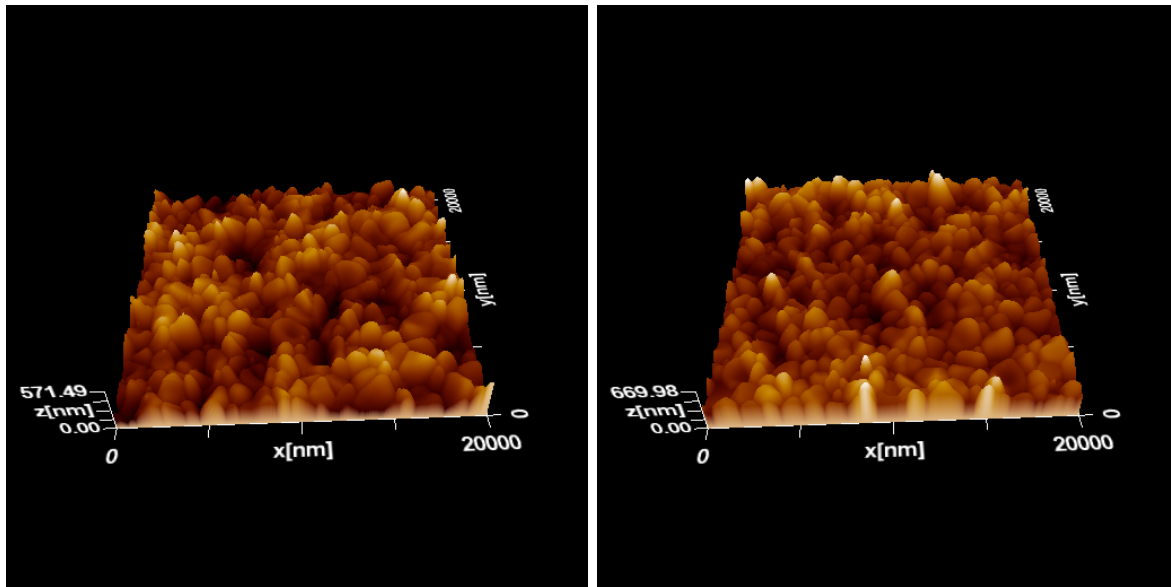
測定結果

表 5.2 のサンプルの表面粗さ R_a の測定結果を表 5.4 に示す。測定はすべてサンプルの中心付近で行った。粗さの測定のために、 $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ を 1 点測定した。図 5.21 に 13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B の表面像を示す。

また、 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の範囲のサンプル 13a-B, 15a-B, 16a-B, 17a-B の AFM による表面像をそれぞれ図 5.22 から図 5.25 に示す。

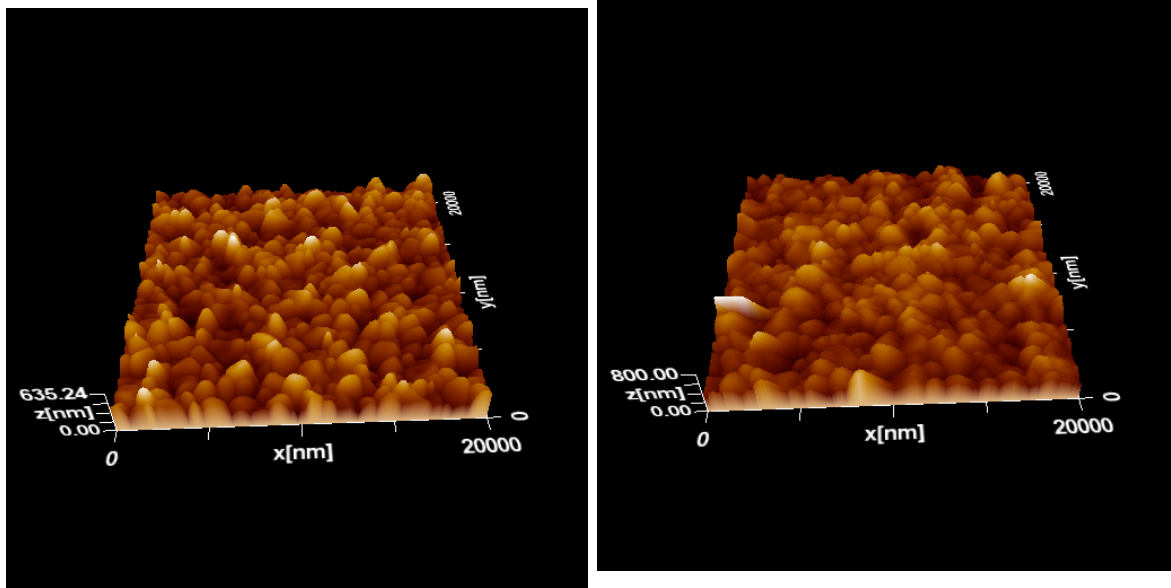
表 5.4 より、すべてのサンプルで粗さ R_a は約 $70\ \text{nm}$ であり、粗さに大きな違いは見られなかった。

表 5.4 には、測定範囲のより狭い、 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の結果も示す。測定範囲が狭いため、狭い測定範囲にある結晶粒による違いが粗さに影響を強く与えてしまうが、この範囲でも、粗さが 2 倍になるような大きな違いはなかった。



(a) 13a-B。

(b) 15a-B。



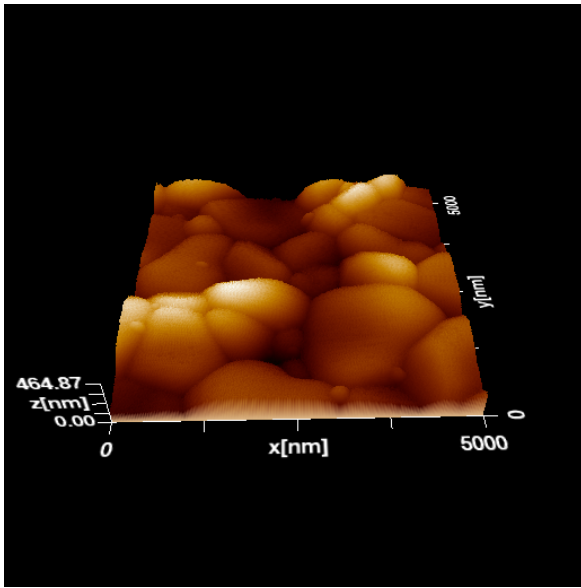
(c) 16a-B。

(d) 17a-B。高さ情報が高い x 方向の線ノイズがあるため、高さ 800 nm でカットオフしている。

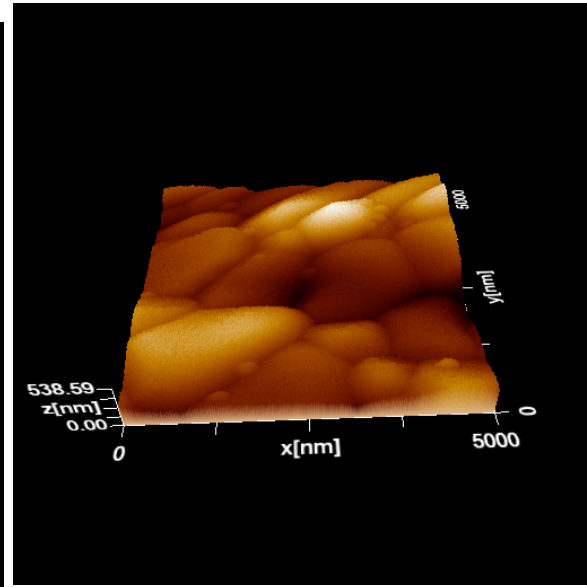
図 5.21: 中心付近の $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ の AFM 表面像。

表 5.4: AFM による粗さ R_a の測定結果。

サンプル名	塩化スズ (II)	核生成過程	測定範囲	測定範囲	
			$5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$	$5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$	
13a-B(1st Box)	あり	あり	61, 71	68	
15a-B	あり	なし	57, 63	72	
16a-B	なし	なし	47, 46, 50	68	
17a-B	あり	あり	69, 67	71	(nm)

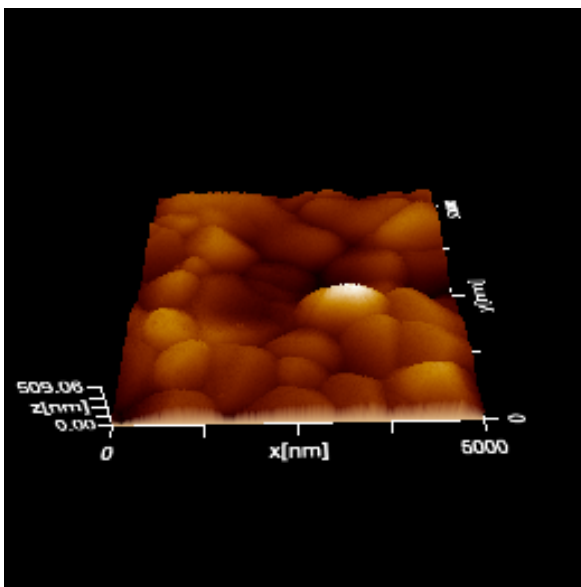


(a) $R_a = 61$ nm。

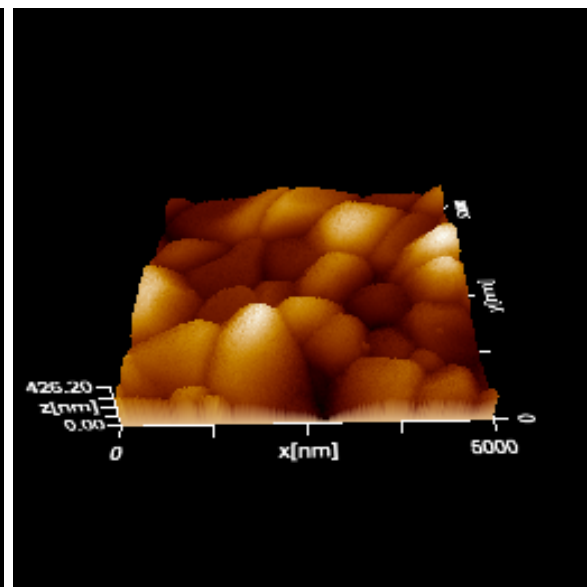


(b) $R_a = 71$ nm。位置ずれがあったため、ドリフト補正を行った。

図 5.22: 13a-B の中心付近の $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の AFM 表面像。

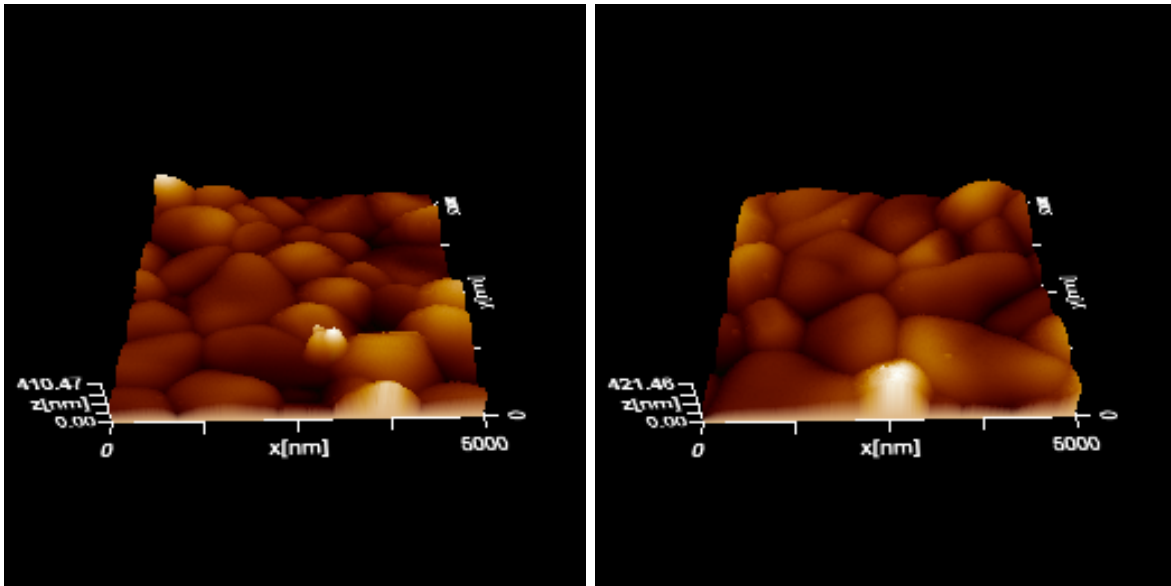


(a) $R_a = 67$ nm。



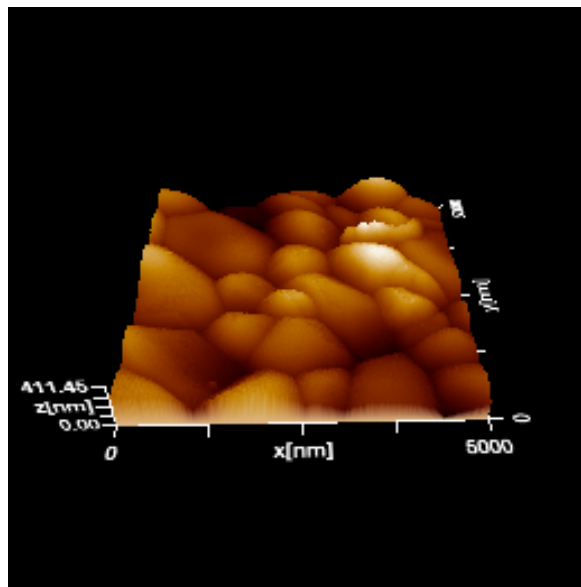
(b) $R_a = 63$ nm。

図 5.23: 15a-B の中心付近の $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の AFM 表面像。



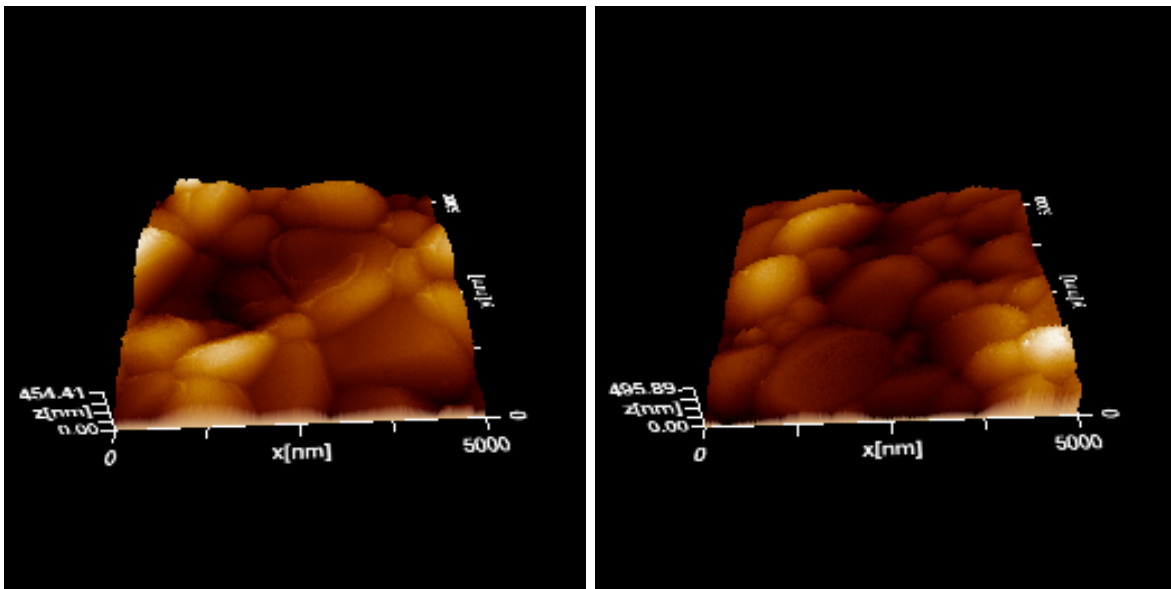
(a) $R_a = 47 \text{ nm}$ 。

(b) $R_a = 46 \text{ nm}$ 。



(c) $R_a = 50 \text{ nm}$ 。

図 5.24: 16a-B の中心付近の $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の AFM 表面像。



(a) $R_a = 69 \text{ nm}$ 。

(b) $R_a = 67 \text{ nm}$ 。

図 5.25: 17a-B の中心付近の $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の AFM 表面像。

5.3.5 転移温度

核生成の違いによるサンプルの最終的な評価のために、サンプルの転移温度測定を行った。サンプルの転移温度を評価することで、 Nb_3Sn が生成されていることの確認や成膜環境によるサンプルの組成の違いを知ることができる。

転移温度測定に用いたサンプルは、16c-C と 17c-C である。改めて成膜条件の違いを表 5.5 にまとめる。16c-C は塩化スズ (II) も核生成過程もない条件で成膜したサンプル、17c-C は塩化スズ (II) も核生成過程もある条件で成膜したサンプルである。

表 5.5: 転移温度の測定に用いたサンプルの成膜条件。16a-c は核生成過程にかかわるパラメータをなくした成膜環境である。

サンプル名	塩化スズ (II)	核生成過程
16c-C	なし	なし
17c-C	あり	あり

本実験では、転移温度の決定には磁化率から転移温度を求める実験（以下、磁化率測定という）と、4端子法によってサンプルの抵抗から転移温度を求める実験（以下、抵抗測定という）を行った。転移温度の測定に用いたのは、Quantum Design 社製の物理特性測定システムの PPMS と、それに付属する交流測定システムの ACMS である。測定に用いた PPMS を図 5.26 に示す。磁化率測定時には ACMS を付属した状態で、抵抗測定時には PPMS のみで実験を行った。



図 5.26: PPMS の外観。PPMS 内の試料は液体ヘリウムで冷却され、ヒーターで昇温される。

磁化率測定の方法

磁化率測定は、サンプルに外部磁場をかけた状態で昇温または降温しながら、サンプルが排斥する磁場を測定しサンプルの磁化率を求める。排斥磁場の測定は、サンプルを移動させながら、磁束の時間変化（時間微分）をサンプル周りにある ACMS の銅コイルの電圧に変換する。これによって得られる電圧の波形から、サンプルの磁化率を求めている [42]。また、温度は、サンプルの近くの銅コイルの近くの温度計で測定している。サンプルを昇温させながら磁化率が 0 になる点を求めることで、温度 T におけるサンプルの上部臨界磁場 H_{c2} がわかる。

図 5.27 に、16c-C の外部磁場 100 Oe (0.01 T) 時の測定手順を示す。本実験では、まず磁場を印加しない状態でサンプルを超伝導転移温度以下に冷却した。その後、磁場を印加し、昇温させ、磁化率の

変化を測定した。図 5.27 にあるように、昇温時に磁化率が 0 となる。この温度を磁場 H での転移温度 $T_c(H)$ とした。

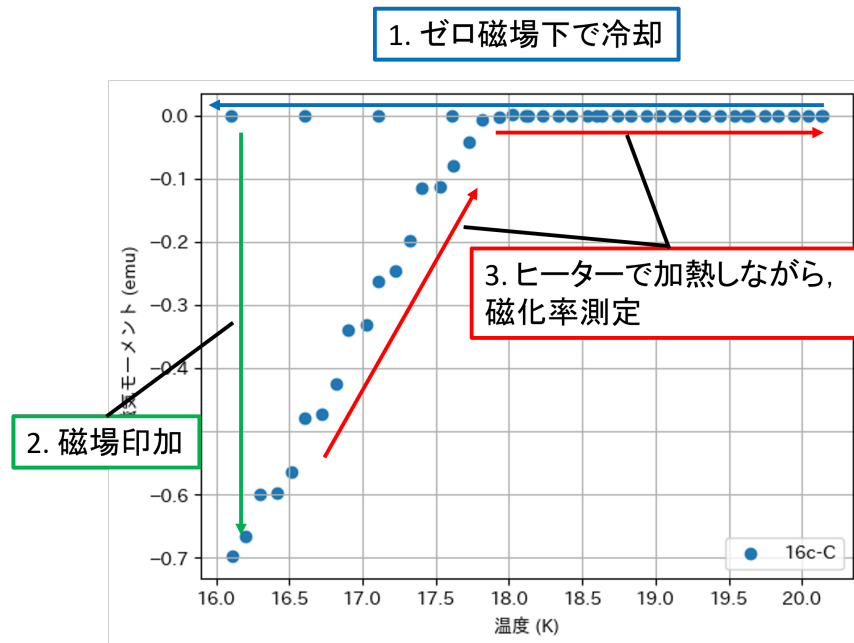


図 5.27: 磁化率測定時の手順。縦軸がサンプルの磁化率、横軸が温度である。ゼロ磁場下でサンプルを冷却後、磁場を印加し、昇温させながらサンプルの磁化率を測定する。

磁化率測定による転移温度

転移温度 T_c の決定は、磁化率と温度に関する関係を 2 つの直線でフィッティングし、それら 2 つの交点を転移温度とした。図 5.28 にサンプル 17c-C の磁化率測定結果（磁場 100 Oe 時）と転移温度の決定結果を示す。図 5.28 の紫色と緑色の範囲を決め、それぞれの範囲で直線フィッティングを行い、その交点（図 5.28 の赤点）を転移温度とした。紫色と緑色の範囲は、 χ^2/ndf ができるだけ小さくなるように設定し、交点付近の非線形な部分はこれらの範囲から除外した。

サンプル 16c-C と 17c-C の磁場と磁化率の関係はそれぞれ図 5.29 と図 5.30 のようになった。

転移温度付近では、上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性は、ギンツブルグ-ランダウ理論より、次のようになる。

$$H_{c2} \sim C \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (5.1)$$

ここで、 T は温度、 C は定数項である。図 5.29 と図 5.30 の結果より得た、16c-C と 17c-C の上部臨界磁場 H_{c2} と転移温度の関係を図 5.31 に示す。転移温度の誤差棒は図 5.29 と図 5.30 の転移温度決定におけるフィッティングパラメータの誤差を誤差伝搬させ、求めた誤差である。式 (5.1) の関係を用いて転移温度と上部臨界磁場 H_{c2} の関係にフィッティングを行ったのが、図 5.31 の橙色と緑色の線である。それぞれの線は、正の臨界磁場の範囲と負の臨界磁場の範囲についてフィッティングしたものである。これら直線の交点を環境磁場の影響を除いたゼロ磁場における転移温度とする。この交点の誤差は、図 5.31 の橙色と緑色の直線のフィッティングパラメータの誤差から求めたものである。この交点の誤差を転移温度の統計誤差とする。この結果より、16c-C と 17c-C の転移温度はそれぞれ 17.97 ± 0.03 K と 17.84 ± 0.01 K であった。

また、16c-C と 17c-C の転移温度の不確かさには、統計誤差のほかに図 5.29 と図 5.30 の紫色の範囲

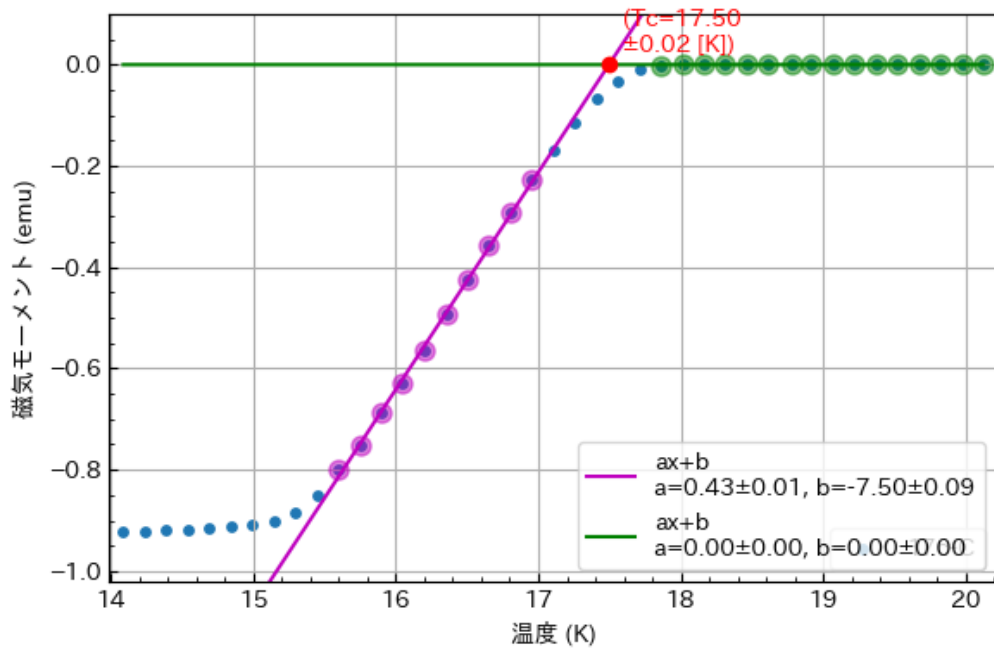
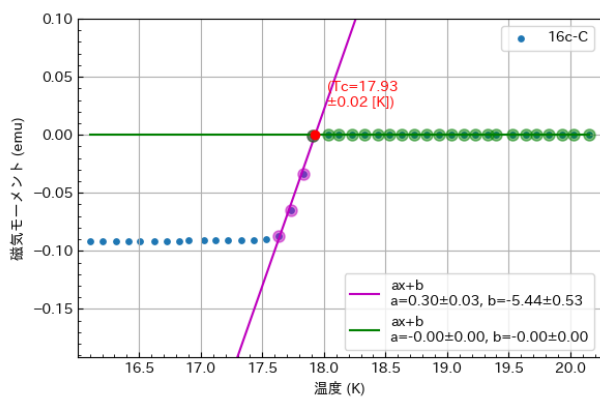
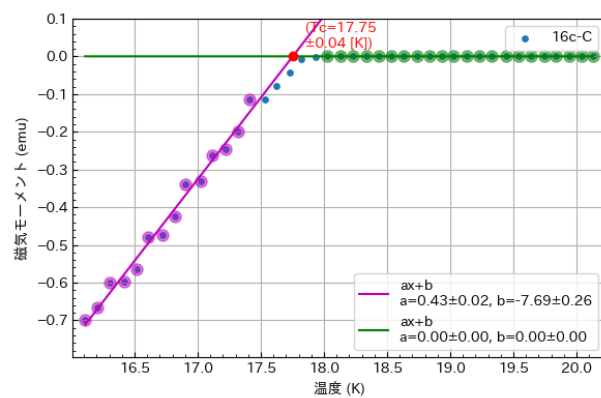


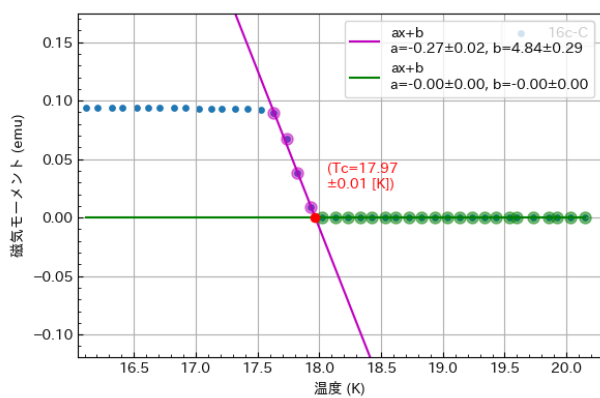
図 5.28: 17c-C の磁場 100 Oe 時の転移温度測定の決めの決め方の例。2 つの直線の交点の赤い点を転移温度とする。



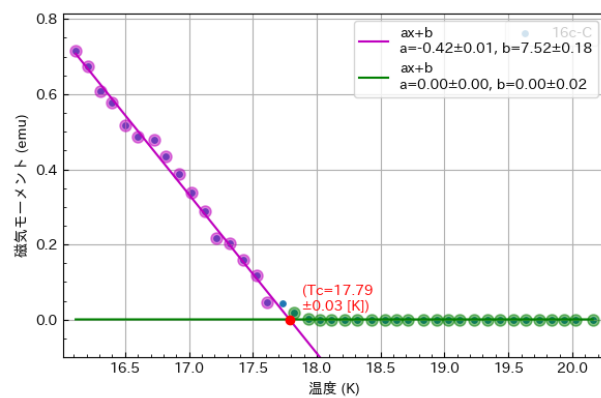
(a) 10 Oe 印加時。



(b) 100 Oe 印加時。

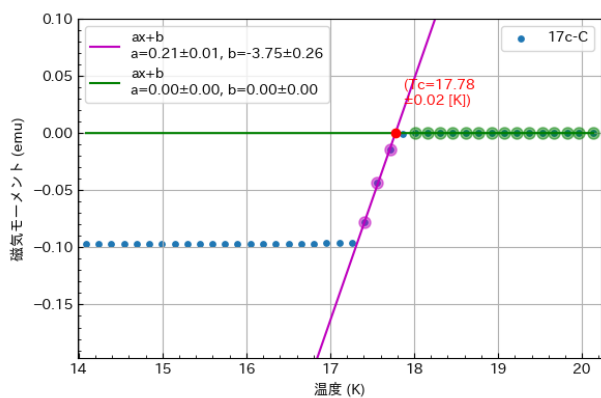


(c) -10 Oe 印加時。

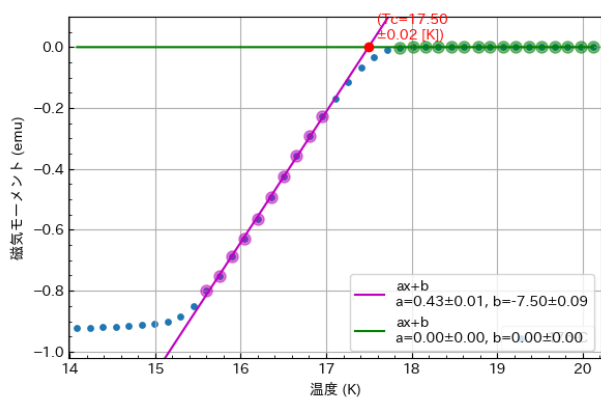


(d) -100 Oe 印加時。

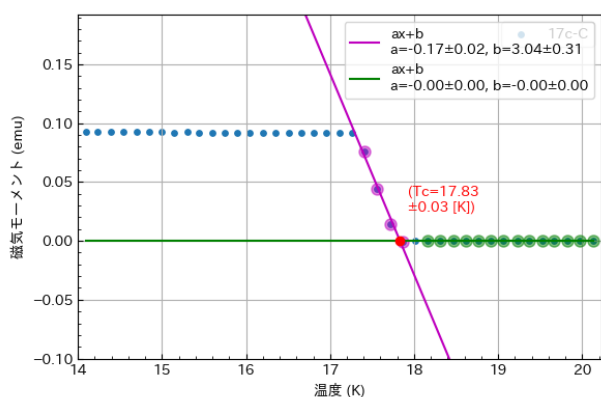
図 5.29: 16c-C の印加磁場と温度に対する磁化率の関係。



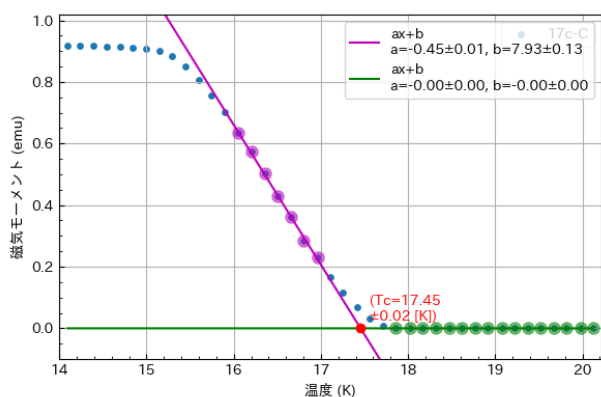
(a) 10 Oe 印加時。



(b) 100 Oe 印加時。

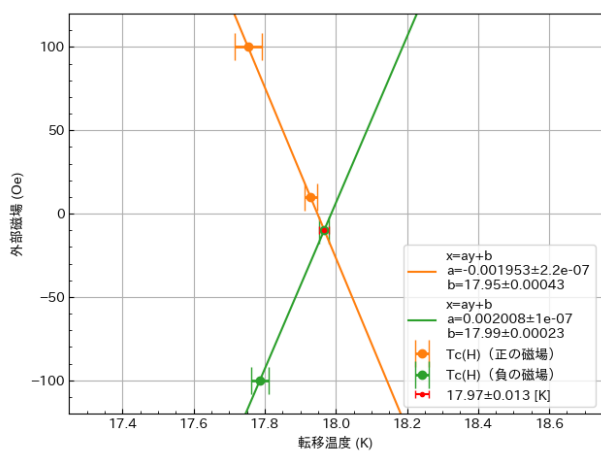


(c) -10 Oe 印加時。

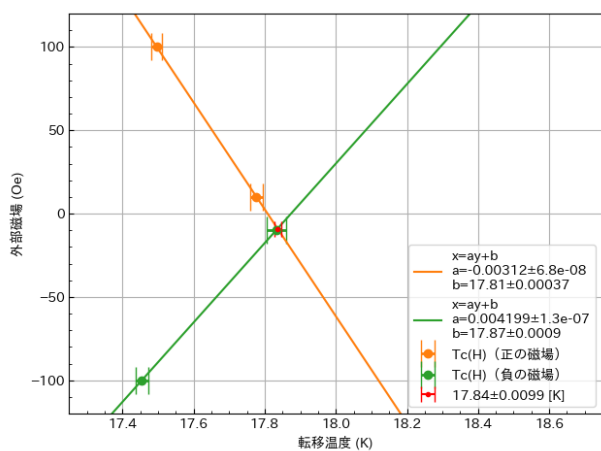


(d) -100 Oe 印加時。

図 5.30: 17c-C の印加磁場と温度に対する磁化率の関係。



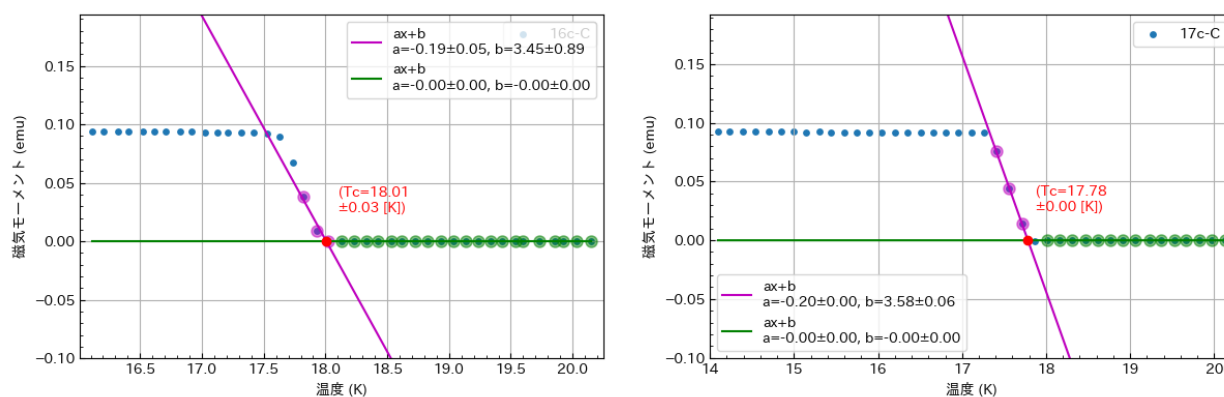
(a) 16c-C の磁場と転移温度の関係。



(b) 17c-C の磁場と転移温度の関係。

図 5.31: 16c-C と 17c-C の磁場と転移温度の関係。橙色と緑色の線は、それぞれ正と負の外部磁場へのフィッティング。

の決め方や温度計の出力などによる系統誤差が含まれる。ここでは、環境磁場の影響を除いたゼロ磁場に近い -10 Oe 印加時における紫色の範囲の決め方から系統誤差を見積もる。紫色の範囲の決め方によって転移温度は最大で 0.1 K ほどずれる。したがって、 $16c-C$ と $17c-C$ の転移温度の系統誤差をともに約 0.1 K とする。 -10 Oe における紫色の範囲が異なるときの転移温度決定の様子を図 5.32 に示す。



(a) $16c-C$ に 10 Oe 印加時。図 5.29 の (c) から紫色の (b) $17c-C$ に 10 Oe 印加時。図 5.30 の (c) から紫色の範囲を変えた。

図 5.32: $16c-C$ と $17c-C$ の -10 Oe 印加時の紫色の範囲を変えたフィッティング。

最終的な転移温度の不確かさ σ_{err} を、統計誤差 $\sigma_{\text{ana}} = 0.03$ K ($16c-C$)、 $\sigma_{\text{ana}} = 0.01$ K ($17c-C$) と系統誤差 $\sigma_{\text{sys}} = 0.1$ K から、次のように求めた。

$$\sigma_{\text{err}} = \sqrt{\sigma_{\text{ana}}^2 + \sigma_{\text{sys}}^2} \quad (5.2)$$

したがって、 $16c-C$ と $17c-C$ の磁化率測定による転移温度はそれぞれ 18.0 ± 0.2 K と 17.8 ± 0.2 K である。

抵抗測定の方法

抵抗測定は、電圧測定の2端子と電流測定の2端子の計4端子をサンプルに接続後、サンプルを2K近くに冷却し昇温しながら抵抗を測定することで、転移温度を求めた。

端子の接続は、PPMS に用いられるサンプルパックへ取り付けることで行った。サンプルパックとサンプルへの端子の取り付けの様子を図 5.33 に示す。サンプルと端子間は金線につながっている。このサンプルパックを PPMS に挿入し、抵抗測定を行った。

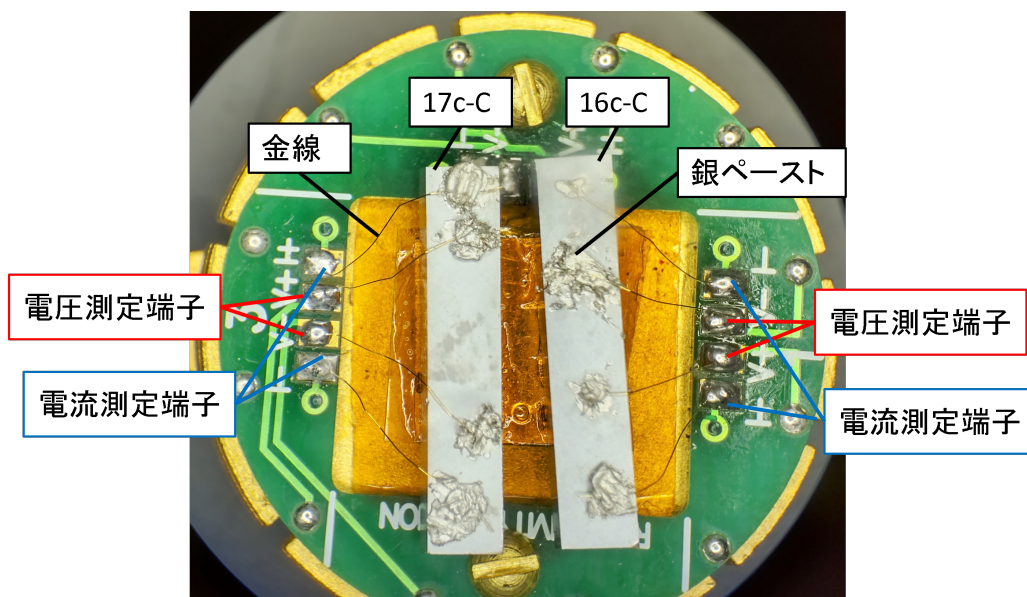


図 5.33: 端子間との接続のためのサンプルパック。端子間とサンプルは金線で接続され、金線は銀ペーストとハンダで固定される。

サンプルパックとその上に乗るサンプル、サンプルの温度を測定する温度計はサンプルパックの銅を介して熱的に接触している [43]。測定時の温度と測定点の関係を図 5.34 に示す。図 5.34 に示したように、0.05 K ごとの抵抗値の測定を行った。測定点は、各温度ごとに 7 点測定した。

抵抗測定による転移温度

抵抗値の結果には、抵抗値のふらつきがみられた。そこで、各温度 7 点ごとの測定結果を平均し、抵抗値を評価した。昇温しながら測定したときの、各温度で平均化した抵抗値を図 5.35 に示す。図 5.35 から、16c-C、17c-C とともに 17.70 K と 17.65 K の間で、抵抗値が急激に小さくなっている。これらの温度の中心値を転移温度の中心値とする。また、測定間隔 0.05 K の半分を転移温度の片側不確かさとする。抵抗値が大きい領域では、17c-C の抵抗値が 16c-C の抵抗値より 2 倍ほど大きくなっている。この原因は、図 5.33 の電流端子間の距離が 17c-C のほうが 2 倍程度大きいことが挙げられる。これらの結果より、両方のサンプルともに、転移温度は $T_c = 17.68 \pm 0.03$ K である。

同様の測定を降温しながらも行った。その結果を図 5.36 に示す。図 5.36 から同様に、両方のサンプルともに、転移温度は $T_c = 17.68 \pm 0.03$ K である。以上の磁化率測定、抵抗測定の結果をまとめると、磁化率測定からの転移温度は、16c-C、17c-C は、 18 ± 3 K と 18 ± 2 K であった。抵抗測定の結果からは、16c-C、17c-C とともに転移温度 $T_c = 17.68 \pm 0.03$ K であった。

磁化率測定と抵抗測定による転移温度 T_c の測定結果をまとめると表 5.6 のように表される。

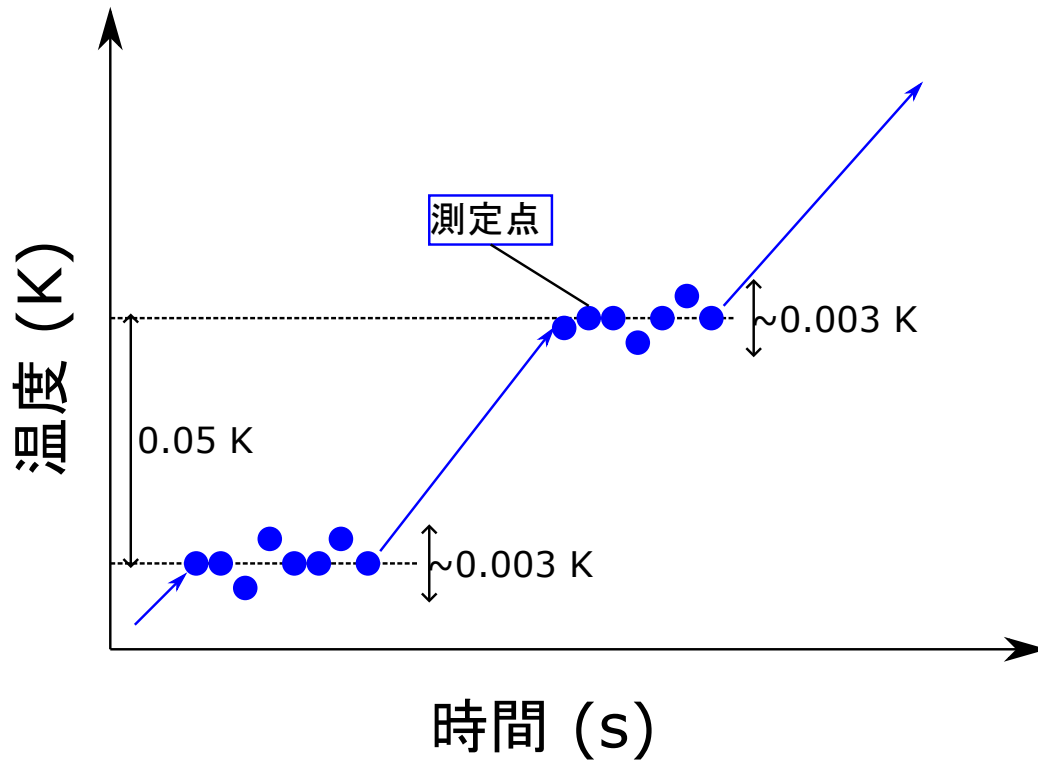


図 5.34: 抵抗測定の方法。昇温や高温を行い、サンプルの抵抗は同じ温度で 7 点測定した。

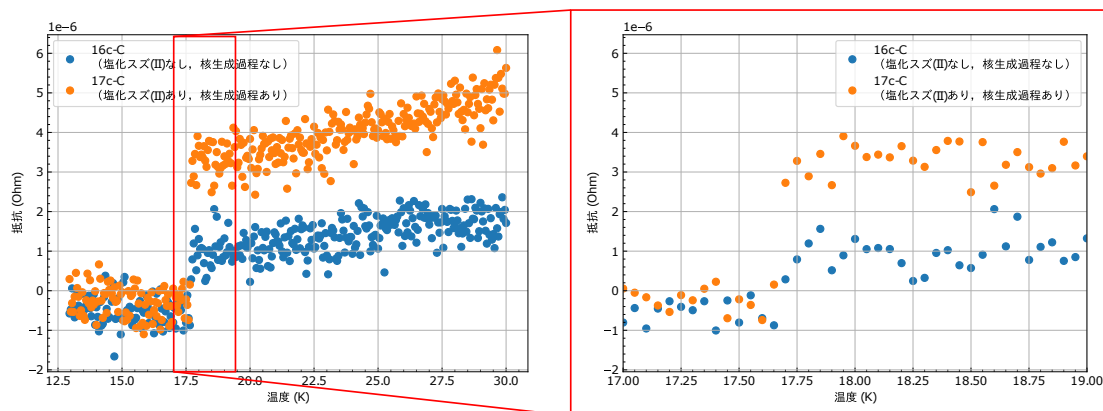


図 5.35: 昇温時の平均化した抵抗値。17 K 付近で抵抗値が急激に低下している。

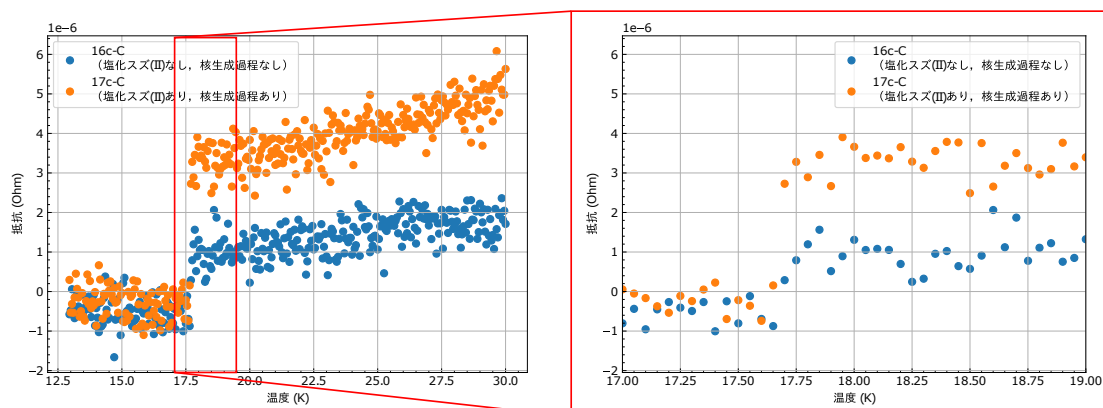


図 5.36: 降温時の平均化した抵抗値。17 K 付近で抵抗値が急激に低下している。

表 5.6: 磁化率測定と抵抗測定による転移温度 T_c の結果。

	塩化スズ (II)	核生成過程	磁化率測定 T_c [K]	抵抗測定 T_c [K]
16c-C	なし	なし	18.0 ± 0.2	17.68 ± 0.03
17c-C	あり	あり	17.8 ± 0.2	17.68 ± 0.03

5.4 核生成過程の条件を変えた成膜実験の結果

以上の核生成過程の条件を変えた実験結果をまとめると、結果は表 5.7 である。核生成過程の条件の変化によって組成比や粒径、表面粗さ、転移温度に違いはなかった。これまでの核生成過程の条件を変えた成膜実験の結果を以下にまとめる。

表 5.7: 核生成過程の条件を変えた実験結果のまとめ。

サンプル名	塩化スズ (II)	核生成過程	モリブデン 箱の序数	Sn の組成比の 中央値 [at%]	Sn の組成比の 最大値 [at%]	Sn の組成比の 最小値 [at%]	粒径の 平均 [μm]	表面粗さ R_a [nm]	転移温度 (磁化率測定) [K]	転移温度 (抵抗測定) [K]
13a-B	あり	あり	1st	24.7	24.9	24.3	1.13	68	-	-
15a-B	あり	なし	3rd	24.9	25.0	21.4	0.95	72	-	-
16a-B	なし	なし	3rd	24.7	25.2	24.2	0.98	68	-	-
16c-C	なし	なし	3rd	23.9	24.2	23.8	-	-	18.0 ± 0.2	17.68 ± 0.03
17a-B	あり	あり	3rd	24.5	24.8	24.5	1.01	71	-	-
17c-C	あり	あり	3rd	24.3	25.8	23.8	-	-	17.8 ± 0.2	17.68 ± 0.03

5.4.1 組成比

塩化スズ (II) の有無や核生成過程の有無を変えることで、核生成の最終成膜結果への影響を探った。サンプルと蒸発源をモリブデンに入れて成膜することで、EDS の結果から Sn の組成比は 25 at% 程度に改善された。塩化スズ (II) の有無や核生成過程の有無による組成比の結果への違いはなかった。

5.4.2 粒径と表面粗さ

粒径については、塩化スズ (II) をなくしたり、核生成過程をなくしたりしても粒径は変わらず、表 5.2 のすべてのサンプルについて粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ であった。表面粗さ R_a については、すべて約 $70\ \mu\text{m}$ であった。粒径や表面粗さともに、核生成条件の差による違いは評価できなかった。一方で、封じ切りがよくスズの蒸気圧が高く保たれたと考えられるモリブデンの箱で成膜すると、粒径が大きくなる傾向にあることが分かった。

5.4.3 転移温度

転移温度 T_c については、磁化率測定では、16c-C と 17c-C はそれぞれ $18.0 \pm 0.2\ \text{K}$ と $17.8 \pm 0.2\ \text{K}$ であった。抵抗測定では $T_c = 17.68 \pm 0.03\ \text{K}$ であるという結果であった。

磁化率測定と抵抗測定で転移温度の最確値に $0.2\ \text{K}$ ほどの違いがみられるのは、温度測定の方法や応答の違いが挙げられる。

温度測定の方法については、前者がサンプル近くのコイル付近で測定しているが、後者はサンプルと熱接触している銅の温度を測定しているという違いがある。

また、応答の違いについては、前者はサンプルの磁場排斥を評価しているのに対し、後者は端子間の超伝導状態になっている経路を電流が通過していることで評価している。磁化率測定の転移温度は、超伝導体に完全に磁場が侵入したときの転移温度を評価している。一方、抵抗測定では、端子間の経路が常伝導になった時を転移温度と評価している。すなわち、サンプルの局所的に高い転移温度は磁化率測定で、サンプルの超伝導特性が悪い部分の転移温度 T_c を見ていると考えられる。そのため、抵抗測定のほうが転移温度が低く出やすいと考えられる。

しかし、同じ測定方法で、塩化スズ (II) の有無や核生成過程の有無による転移温度の差は見られなかった。

5.4.4 Sn の残留物

FE-SEM の観察では、結晶粒上に約 $10\ \text{nm}$ 径の粒が観察された。この粒の Sn の組成比は約 30 at% であった。先行研究 [40] でも空洞成膜で、同一の粒径や組成比を持つ粒が確認されており、これが空洞の Q 値低下を招くと報告されている。

第 6 章

議論

これまでの小型成膜装置の成膜環境の調整や核生成過程の条件を変えた成膜試験の結果から、新たな実験と核生成過程の成膜への影響、実際の空洞製造への影響を議論する。

6.1 小型成膜炉の改良と新たなセットアップ

小型成膜装置を用いた新たな実験の提案をする。

成膜後のサンプル表面には、不純物となる Si が検出されているため、小型成膜装置の改良がさらに必要である。この Si の検出は、ムライトの HB チューブに含まれる Si が原因と考えられる。現在、用いているムライトの HB チューブをより純度の高く、SiO₂ の含有率が少ない、アルミナのチューブに変更し、不純物が検出されないことを確かめることが挙げられる。また、チューブ内面に高融点の金属であるモリブデンなどによる皮膜の形成を行うことで、HB チューブからの Si 混入を防ぐことが考えられる。

本研究の成膜で、直径約 10 nm の Sn の残留物がみられた。Jefferson Lab では、空洞成膜時に同様の Sn の残留物がみられており、これが Q 値の減少を引き起こしている可能性があるという報告がある [22][40]。本研究で構築した小型成膜装置を用いることで、より容易に Sn の残留物を残さない成膜条件探索が可能である。具体的には、蒸発源の量の調整や残留物を残さない過程を成膜過程に追加することである。

また、Felmilab や Jefferson Lab, Cornell 大学では、陽極酸化を前処理にしたサンプルで成膜が行われている [4][44][45]。陽極酸化を行うことで、ニオブ表面に酸化膜ができ成膜時の Nb-Sn 間の反応が抑えられ、過剰な拡散による Sn の枯渇と Sn の組成比の低下を防いでいる。小型成膜装置を用いて、サンプルを陽極酸化したものに変え、陽極酸化したサンプルにおいても、塩化スズ (II) や核生成過程の有無で粒径や表面粗さ、転移温度に違いがないかを確かめることが可能である。

構築した小型成膜装置は、蒸発源とサンプルを独立して温度設定することができない。FelmiLab や Cornell 大学、KEK などで行われている独立した温度設定をサンプル成膜に対して行うためには、小型成膜装置の改良が必要である。

6.2 核生成過程の最終成膜結果への影響

モリブデンの箱を用いた実験では、塩化スズ (II) と核生成条件の有無に関わらず、抵抗測定による転移温度は 17.67 ± 0.03 K であった。図 2.6 の Sn の原子百分率 $\beta \times 100$ [at%] と転移温度 T_c [K] の関係

[13]

$$T_c = -\frac{12.3}{1 + \exp(\frac{\beta-0.22}{0.009})} + 18.3 \quad (6.1)$$

から、Sn の組成比がサンプルの超伝導転移温度の低いところで 24.6 ± 0.1 at% であることが、EDS 以外の結果からも確認できる。また、磁化率測定の結果は、塩化スズ (II) と核生成過程がないときは 18.0 ± 0.2 K、塩化スズ (II) と核生成過程があるときは 17.8 ± 0.2 K であった。これらの転移温度を Sn の組成比にするとそれぞれ 25.3 ± 0.7 at%、 24.8 ± 0.4 at% である。塩化スズ (II) がいないことによる組成比の低下はなかった。

以上の結果から、塩化スズ (II) の有無や核生成過程の有無に関わらず、Sn の原子百分率 24 at% 以上の Nb_3Sn が成膜されたことが最終的に確認できた。成膜過程においてるつぼの温度を上げるなどでスズ蒸気圧が十分高い条件をつくる、もしくは前処理としてニオブ空洞に Sn 膜を形成していれば、核生成過程のパラメータを考慮せず、転移温度の高い Nb_3Sn が形成できる可能性がある。前処理としての Sn 膜は、[24][25] で既に提案されている。

さらに、塩化スズ (II) や核生成過程の有無で、表面粗さ R_a に違いはなかった。したがって、これらの有無が直接粗さに影響をおよぼないと考えられる。粒径や粗さが大きいほど、 Nb_3Sn 薄膜の厚さも大きくなることが知られている。空洞は、粗さが小さく膜厚が $1 \mu\text{m}$ 程度の時、空洞の性能が良くなる。小型成膜装置を用いて、成膜過程が粒径や表面粗さに及ぼす影響を評価することができる。

成膜された Nb_3Sn についてより詳細に議論するためには、イオンビームなどで切り出したサンプル断面を観察することで、 Nb_3Sn 薄膜の組成比や膜厚、粗さ、結晶構造の評価を行う必要がある。

6.3 空洞製造への影響

これまでの実験結果を受けて、空洞製造にどのような影響があるかを議論する。

1つ目は、Sn 組成比が低い場合の改善方法の提案である。ニオブやモリブデンの箱の中に、サンプルと蒸発源を入れて成膜したところ、Sn の組成比は 25 at% 程度に改善された。したがって、Sn の組成比が 25 at% 程度より低い場合には、箱や蓋などを用いてスズ蒸気がサンプルのそばから逃げにくいようにすることで、組成比が改善する。そのため、空洞成膜においても Sn の組成比が少ないときは、スズを入れた空洞をふたなどで閉じることで、組成比が大きく改善される可能性がある。

2つ目は、粒径と粗さのコントロールの方法の提案である。蒸気圧を高く保てる箱の中で成膜したほうが図 5.15 の粒径の累積分布にあるように、粒径が大きい傾向があった。成膜温度や成膜時間のほかに、スズ蒸気の逃げやすさをコントロールすることで、粒径もコントロールできる可能性がある。

加えて、塩化スズ (II) の有無で成膜結果に違いがなかった。空洞成膜時、塩素を含む塩化スズ (II) は空洞性能を下げる不純物になりうる。一方、塩化スズ (II) が存在しない場合、加速空洞への成膜後の結果が不均一になる例が報告されている [46]。したがって、空洞成膜時に塩化スズ (II) の量を減らしながら調整することが考えられる。組成比の塩化スズ (II) を減らした空洞成膜が空洞性能を向上させる可能性があると考えられる。

第7章

結論

Nb₃Sn 超伝導加速空洞の製造技術は発展途上であり、ニオブ空洞の加速勾配に到達しておらず、成膜条件や薄膜生成過程の最適化が必要である。Nb₃Sn の超伝導加速空洞への応用のために、サンプルによる Nb₃Sn 薄膜生成や蒸気拡散法による Nb₃Sn 薄膜成膜の最適化を行うことを目的とした実験装置の立ち上げとサンプルによる成膜実験を行った。

ムライトの HB チューブと管状炉からなる最大常用温度 1400 °C, 到達真空度約 5×10^{-4} Pa に到達する小型成膜装置を構築した。

次に、転移温度が高い Nb₃Sn 薄膜ができる条件で実験を行うために、電子顕微鏡による表面像や蛍光 X 線による組成分析を通じて、小型成膜装置の成膜環境の最適化を行った。その結果、蒸発源であるスズや塩化スズ (II) とサンプルをニオブやモリブデンの箱の中で成膜すると、Nb₃Sn 成膜後の薄膜の Sn の組成比が 25 at% 程度に改善することが確かめられた。

さらに、核生成に関する条件の最終成膜結果への影響を評価するため、核生成条件を変えながら表面粗さや粒径の小さい Nb₃Sn 薄膜を目指す実験を行った。変えた条件は核生成過程に関係のある塩化スズ (II) の有無、核生成過程自体の有無である。結果は、小型成膜装置のセットアップでは、核生成過程に関する条件が最終的な表面の状態に直接大きな影響を与えないというものであった。表面像による粒径や原子間力顕微鏡による粗さ測定において、大きな違いはなかった。その結果、塩化スズ (II) の有無や核生成過程の有無が、最終的な表面状態に直接影響を与えないことが明らかになった。

粒径測定より、核生成過程の条件よりも封じ切りの程度の差による蒸気圧の差のほうが最終的な粒径に影響を及ぼす可能性があることを示した。

また、小型成膜装置の Nb₃Sn の薄膜生成の確認のために、サンプルの転移温度を測定した。抵抗測定の転移温度の値が 17.67 ± 0.03 K であることから、構築した小型成膜装置で、Sn の組成比がサンプルの超伝導転移温度の低いところで 24.7 at% 程度であることが、EDS 以外の結果からも確認できた。磁化率測定の結果から、塩化スズ (II) と核生成過程があるときとないときのサンプルの転移温度が良いところの組成は、それぞれ 25.3 ± 0.7 at%, 24.8 ± 0.4 at% であった。核生成の条件の異なるサンプル間の直流電流や磁場に対する転移温度の違いは確認できなかった。そのため、スズが十分に供給されていれば、核生成条件は転移温度や組成比に影響を与えないことが確認された。

小型成膜装置のセットアップ下で、核生成条件を変えたが表面状態の違いは見られなかった。違いがないことをより確かめるためには、サンプルの表面状態の分析だけではなく、サンプル断面を観察する必要がある。また、構築した小型成膜装置は、蒸発源とサンプルを独立して温度設定することができない。独立した温度設定をサンプル成膜に対して行うためには、新たなヒーターの追加による小型成膜装置の構築が必要である。

以上の結果より、 Nb_3Sn 空洞成膜に対して次のことが提案できる。

空洞での蒸気拡散法による成膜でも、スズの組成比が 25 at% より小さい場合には、空洞に蓋などをし、その中で蒸発源を拡散させることで、スズの組成比が改善される可能性がある。また、核生成過程のパラメータを考慮しなくてもよい可能性がある。

塩化スズ (II) なしの成膜時も組成比が 25 at% 程度の成膜が実現しているため、不純物になりうる塩化スズ (II) を減らした空洞製造が行える可能性がある。

付録 A

補足資料

A.1 サンプルリスト

この節では、本文中で述べたサンプルを含む小型成膜装置で処理したすべてのサンプルを処理した時系列を表 A.1 に示す。本文中の第 4 章の成膜環境の調整のための成膜試験や第 5 章の核生成過程を変えた実験のほかに、チューブの焼き出しやチューブの交換、核生成過程までの熱処理、温度を変えた成膜を行った。表 A.1 には、小型成膜装置の加熱温度、昇温時間と EDS による Sn の組成比を示す。サンプルの処理間に行ったムライトチューブの表面からスズやその他不純物を除くための焼きだしの履歴も表 A.1 に示す。焼きだしの条件番号は、B である。また、条件番号 C はチューブ交換である。

各条件番号における代表的なサンプル画像は補足資料 A.2 に示す。

表 A.1: 小型成膜装置で処理したサンプル

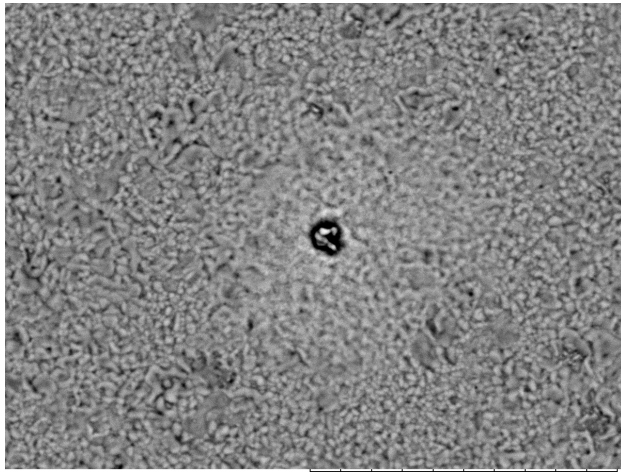
条件番号	サンプル名	脱ガス過程 温度 時間	昇温過程 時間	核生成過程 温度 時間	昇温過程 時間	成膜過程 温度 時間	スズの 蒸発量 [g]	塩化スズ (II) の 蒸発量 [g]	Sn/(Nb + Sn) の中央値 [at%]	モリブデン箱 の序数	備考
1	1a-A	-	1 hour	600 °C 1 hour	1 hour	1100 °C 3 hour	0.037	0.103	24.1	-	-
2	2a	-	-	-	2 hour	950 °C 3 hour	-	-	-	-	Nb/Sn スパッタサンプル
3	3a	-	-	-	2 hour	950 °C 3 hour	-	-	-	-	Sn-precoating サンプル
4	-	-	-	-	2 hour	1100 °C 3 hour	0.040	-	-	-	-
5	5a-A	-	-	-	2 hour	950 °C 3 hour	-	-	2.8	-	-
6	6a-A	-	-	-	2 hour	1100 °C 3 hour	0.040	-	14.7	-	スズの蒸発量を増やすことを目的に スズをつぶした。
7	7a-A	-	-	-	4.75 hour	950 °C 3 hour	-	-	0.2	-	異なる真空炉 (窒素インフュージョン炉) での成膜。
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1200 °C, 3 hour の焼きだし
8	8a-A	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.173	0.106	21.1	-	-
8	8b-A	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.173	0.106	13.1	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1250 °C, 3 hour の焼きだし
9	9a-A	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.174	0.107	22.1	-	-
9	9b-A	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.174	0.107	13.1	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1250 °C, 3 hour の焼きだし
10	10a-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	-	-	24.9	-	ニオブ箔の箱の中に 蒸発源とサンプルを置いた。 塩化スズ (II) をこぼした。 位置が 2cm ほど排気方向と 反対側にずれている。
10	10b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	-	-	27.1	-	上に同じ。
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1250 °C, 3 hour の焼きだし
11	11a-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	-	-	0.000	0.105	3.1	-	-
11	11b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	-	-	0.000	0.105	2.1	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	チューブ交換
12	12a-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	-	-	0.1	-	-
12	12b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	-	-	0.1	-	-
13	13a-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.138	0.103	24.7	1st	-
13	13b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.138	0.103	24.2	1st	-
14	14a-B	120 °C 12 hour	1 hour	590 °C 1.5 hour	1 hour	1245 °C 3 hour	0.210	0.103	21.5	2nd	Sn は蒸発しきった。 蓋の長さが 5 mm ほど大きかった。
14	14b-B	120 °C 12 hour	1 hour	590 °C 1.5 hour	1 hour	1245 °C 3 hour	0.210	0.103	14.3	2nd	上に同じ。
15	15a-B	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.181	0.102	24.9	3rd	-
15	15b-B	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.181	0.102	23.7	3rd	-
16	16a-B	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.183	-	24.7	3rd	-
16	16b-B	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.183	-	24.3	3rd	-
16	16c-C	120 °C 12 hour	-	-	2 hour	1200 °C 3 hour	0.183	-	23.9	3rd	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1250 °C, 3 hour の焼きだし

表 A.1: 小型成膜装置で処理したサンプル

条件番号	サンプル名	脱ガス過程 温度 時間	昇温過程 時間	核生成過程 温度 時間	昇温過程 時間	成膜過程 温度 時間	スズの 蒸発量 [g]	塩化スズ (II) の 蒸発量 [g]	Sn/(Nb + Sn) の中央値 [at%]	モリブデン箱 の序数	備考
17	17a-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.192	0.100	24.5	3rd	-
17	17b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.192	0.100	21.4	3rd	-
17	17c-C	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	1 hour	1200 °C 3 hour	0.192	0.100	24.3	3rd	-
18	18a-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	-	-	0.000	0.102	5.9	4th	スズが入れた時より, 0.007 g 重くなっていた。 入れた塩化スズ (II) と蒸発量は 同じとしている。
18	18b-B	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	-	-	0.000	0.102	5.2	4th	上に同じ。
18	18c-C	120 °C 12 hour	1 hour	550 °C 1.5 hour	-	-	0.000	0.102	4.3	4th	上に同じ。

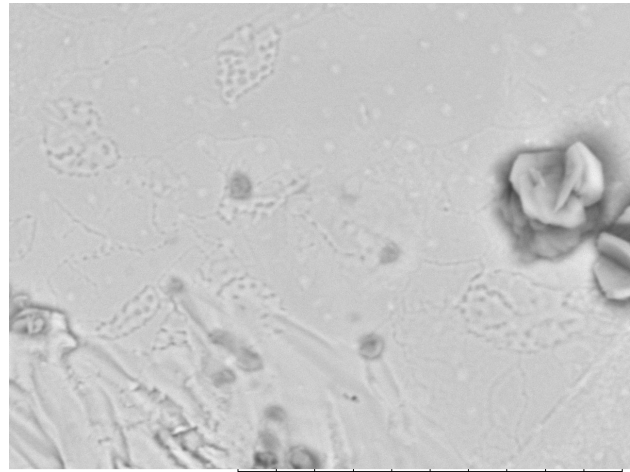
A.2 サンプルの表面 SEM 画像

図 A.1 から図 A.3 に各実験条件におけるサンプル表面を示す。条件 11, 13, 15, 16, 17, 18 は SU-70 で観察しており、その他のサンプルは TM3030 で観察を行った。



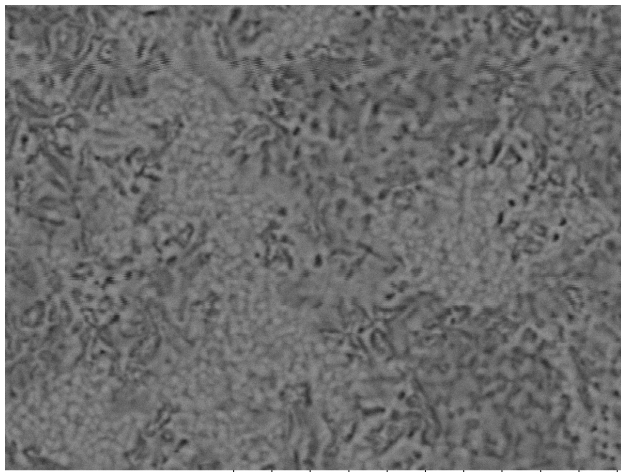
Miniscope2550 2023/07/14 12:13 H D7.6 x4.0k 20 μm

(a) サンプル 1a-a。



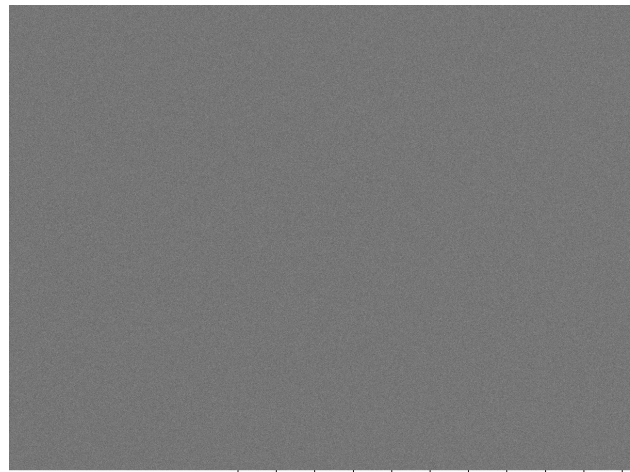
Miniscope2682 2023/09/07 18:08 HL D8.4 x5.0k 20 μm

(b) サンプル 5a-a。



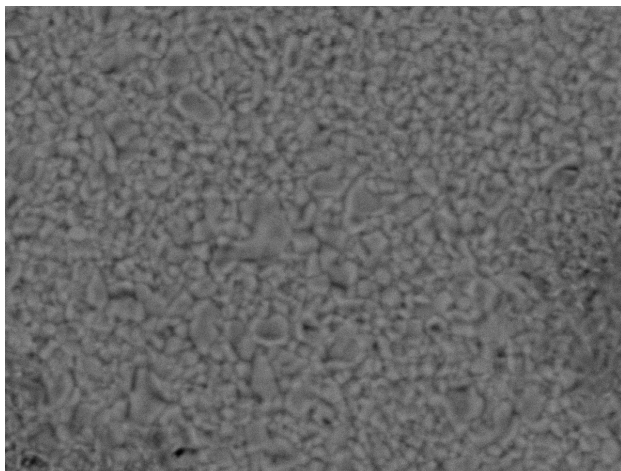
Miniscope2700 2023/09/19 17:12 HL D9.1 x5.0k 20 μm

(c) サンプル 6a-a。



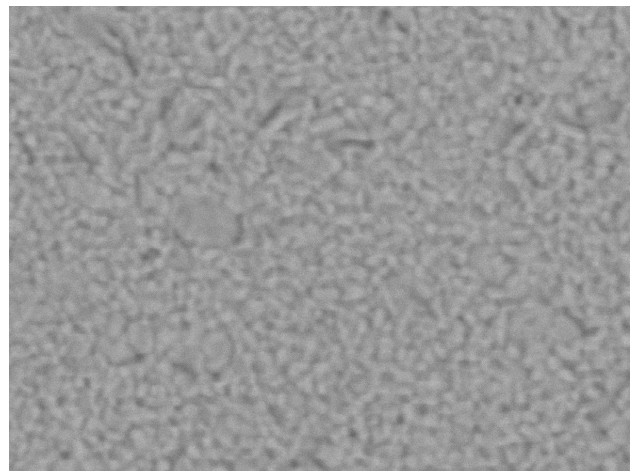
Miniscope2738 2023/09/22 15:10 HL D9.0 x5.0k 20 μm

(d) サンプル 7a-a。



Miniscope2746 2023/09/28 18:29 HL D9.0 x5.0k 20 μm

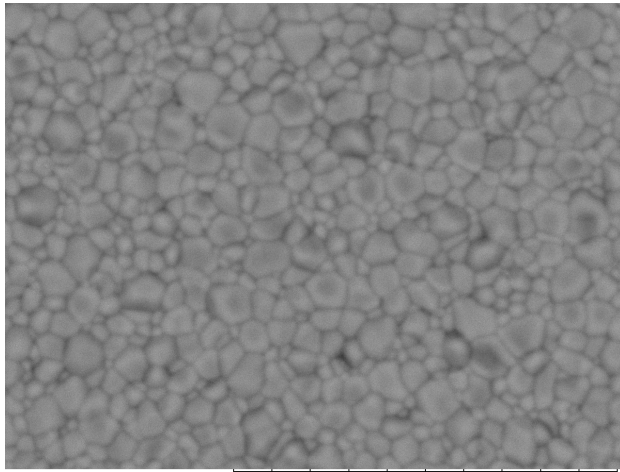
(e) サンプ 8a-a。



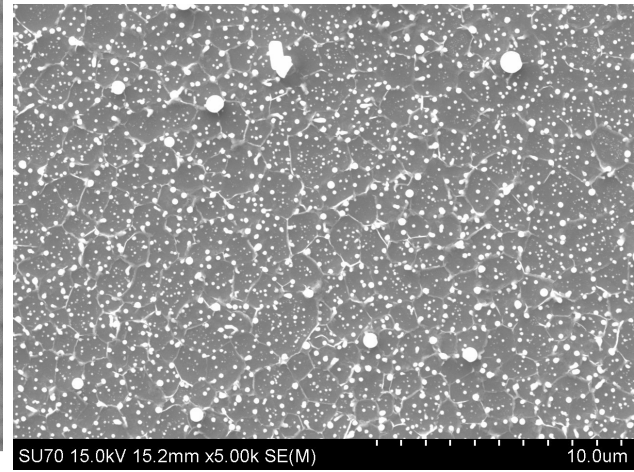
Miniscope2778 2023/10/06 15:08 HL D9.1 x5.0k 20 μm

(f) サンプル 9a-a。

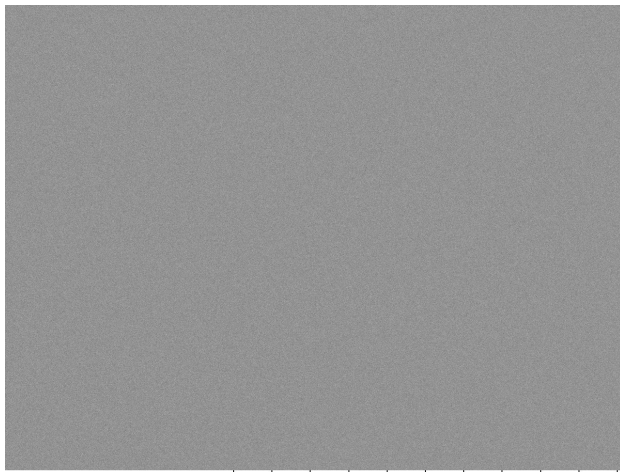
図 A.1: 各サンプルの表面 (条件 1, 5, 6, 7, 8, 9)。



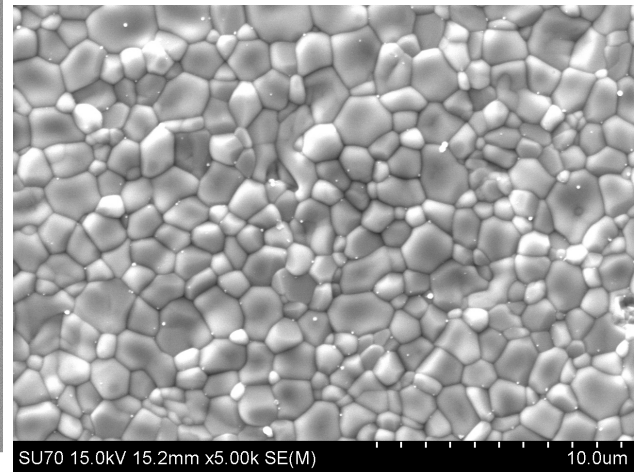
(a) サンプル 10a-B。



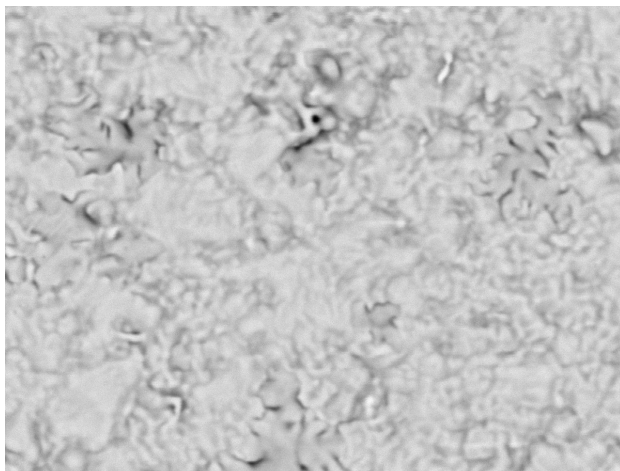
(b) サンプ 11a-B。



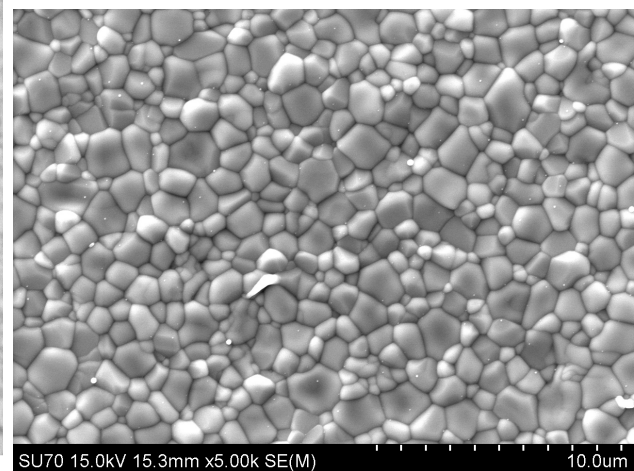
(c) サンプル 12a-B。



(d) サンプル 13a-B。

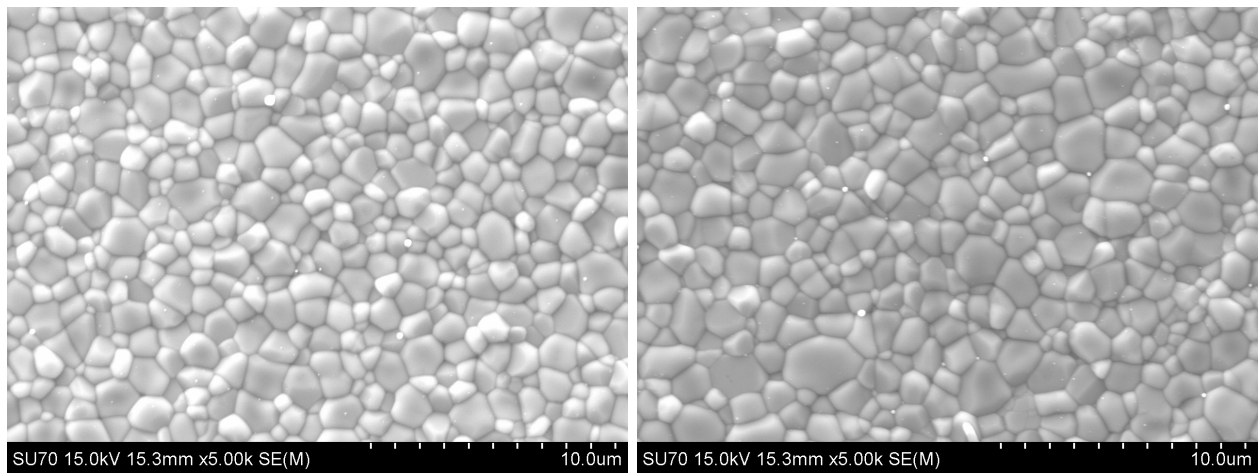


(e) サンプ 14a-B。



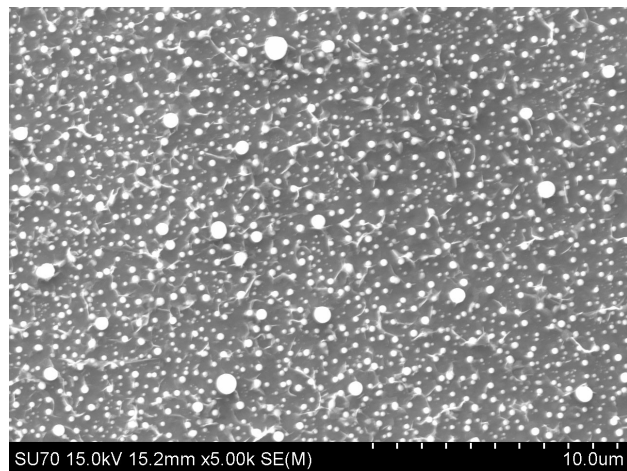
(f) サンプル 15a-B。

図 A.2: 各サンプルの表面 (条件 10, 11, 12, 13, 14, 15)。



(a) サンプル 16a-B。

(b) サンプル 17a-B。



(c) サンプル 18a-B。

図 A.3: 各サンプルの表面 (条件 16, 17, 18)。

参考文献

- [1] Ulf Zastra, Karen Appel, Carsten Baehtz, Oliver Baehr, Lewis Batchelor, Andreas Berghäuser, Mohammadreza Banjafar, Erik Brambrink, Valerio Cerantola, Thomas E Cowan, et al. The high energy density scientific instrument at the european xfel. *Journal of synchrotron radiation*, Vol. 28, No. 5, pp. 1393–1416, 2021.
- [2] Axel Brachmann, M Dunham, and JF Schmerge. Lcls-ii-status and upgrades. Technical report, SLAC National Accelerator Lab., Menlo Park, CA (United States), 2019.
- [3] Hasan Padamsee. Ilc upgrades to 3 tev, 2021.
- [4] S Posen, J Lee, D N Seidman, A Romanenko, B Tennis, O S Melnychuk, and D A Sergatskov. Advances in nb₃sn superconducting radiofrequency cavities towards first practical accelerator applications. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 34, No. 2, p. 025007, jan 2021.
- [5] 片山領. 7. 超伝導空洞, 高エネルギー加速器セミナー oho, 2021. http://accwww2.kek.jp/oho/OH0txt/OH0-2021/07_Katayama_Ryo.pdf.
- [6] Hasan Padamsee, Tom Hays, and Jens Knobloch. *RF superconductivity for accelerators*. Wiley series in beam physics and accelerator technology. Wiley, New York, NY, 1998.
- [7] S Posen and D L Hall. Nb₃sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 30, No. 3, p. 033004, jan 2017.
- [8] 基礎の固体物理学. 培風館, 2007.
- [9] Jatinder Vir Yakhmi. *Superconducting Materials and Their Applications*. 2053-2563. IOP Publishing, 2021.
- [10] Danilo B Liarte, Sam Posen, Mark K Transtrum, Gianluigi Catelani, Matthias Liepe, and James P Sethna. Theoretical estimates of maximum fields in superconducting resonant radio frequency cavities: stability theory, disorder, and laminates. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 30, No. 3, p. 033002, January 2017.
- [11] Ryan Douglas Porter. *Advancing the maximum accelerating gradient of niobium-3 tin superconducting radiofrequency accelerator cavities: RF measurements, dynamic temperature mapping, and material growth*. PhD thesis, Cornell University, 2021.
- [12] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit. Superconductivity of nb₃sn. *Phys. Rev.*, Vol. 95, pp. 1435–1435, Sep 1954.
- [13] A Godeke. A review of the properties of nb₃sn and their variation with a15 composition, morphology and strain state. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 19, No. 8, p. R68, jun 2006.
- [14] Samuel Posen. Understanding and overcoming limitation mechanisms in nb₃sn superconduct-

- ing rf cavities. 2015.
- [15] Jixun Ding, Daniel Leslie Hall, and Matthias Liepe. Simulations of rf field-induced thermal feedback in niobium and nb₃sn cavities, 2017.
- [16] Yibin Xu, Masayoshi Yamazaki, and Pierre Villars. Inorganic materials database for exploring the nature of material. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, No. 11S, p. 11RH02, nov 2011.
- [17] M. Baier, R. Wordel, F.E. Wagner, T.E. Antonova, and V.E. Antonov. Mössbauer study of the hydrides of nb₃me with a15 structure. *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 172-174, pp. 358–365, 1991.
- [18] JP Charlesworth, I Macphail, and PE Madsen. Experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies. *Journal of Materials Science*, Vol. 5, pp. 580–603, 1970.
- [19] R Flükiger. Martensitic transformations and their effects on superconductivity in a15 superconductors. *Le Journal de Physique Colloques*, Vol. 43, No. C4, pp. C4-357, 1982.
- [20] 高橋光太郎. 高効率 nb₃sn 超伝導空洞にむけた成膜装置構築および空洞性能評価試験, 2021.
- [21] J.P. Charlesworth. The superconducting transition temperatures of nb₆sn₅ and nbsn₂. *Physics Letters*, Vol. 21, No. 5, pp. 501–502, 1966.
- [22] U Pudasaini, CE Reece, and JK Tiskumara. Managing sn-supply to tune surface characteristics of vapor-diffusion coating of nb₃sn. Technical report, Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA ..., 2022.
- [23] Jaeyel Lee, Sam Posen, Zugang Mao, Yulia Trenikhina, Kai He, Daniel L Hall, Matthias Liepe, and David N Seidman. Atomic-scale analyses of nb₃sn on nb prepared by vapor diffusion for superconducting radiofrequency cavity applications: a correlative study. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 32, No. 2, p. 024001, dec 2018.
- [24] 井藤隼人. 科研費 - nb₃sn 薄膜超伝導加速空洞のための革新的 nb₃sn 成膜技術の確立, 2022. <https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-22K18130/>.
- [25] Uttar Pudasaini, Michael Kelley, Eric Lechner, Charles Reece, Olga Trofimova, and Anne-Marie Valente-Feliciano. Surface Roughness Reduction and Performance of Vapor-Diffusion Coating of Nb₃Sn Film for SRF Application. *JACoW*, Vol. SRF2023, p. WEIAA03, 2023.
- [26] 株式会社ニッカトー. セラミックスチューブ.
- [27] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann. Structure and properties of mullite—a review. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, No. 2, pp. 329–344, 2008. Papers Presented at the International Workshop Mullite 2006. Hartmut Schneider: An Appreciation.
- [28] Howard A. Jones, Irving Langmuir, and G. M. J. Mackay. The rates of evaporation and the vapor pressures of tungsten, molybdenum, platinum, nickel, iron, copper and silver. *Phys. Rev.*, Vol. 30, pp. 201–214, Aug 1927.
- [29] Philip Lubin, Gary B. Hughes, J. J. Bible, Jesse Bublitz, Josh Arriola, Caio Motta, Jon Suen, Isabella Johansson, Jordan Riley, Nilou Sarvian, Deborah Clayton-Warwick, Jane Wu, Andrew Milich, Mitch Oleson, Mark Pryor, Peter Krogen, and Miikka Kangas. Directed energy planetary defense. In Edward W. Taylor and David A. Cardimona, editors, *Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments VII*, Vol. 8876, p. 887602. International Society

- for Optics and Photonics, SPIE, 2013.
- [30] Dong Yeong Kim, Thomas J. Smart, Lena Majer, Sander Smink, Jochen Mannhart, and Wolfgang Braun. Thermal laser evaporation of elemental metal sources in oxygen. *Journal of Applied Physics*, Vol. 132, No. 24, p. 245110, 12 2022.
- [31] PFEIFFER. *Operating Instructions*.
- [32] Waldemar Singer, Alexey Ermakov, and Xenia Singer. Rrr-measurement techniques on high purity niobium. *TTC report*, Vol. 2, , 2010.
- [33] V. P. Itkin C. B. Alcock and M. K. Horrigan. Vapour pressure equations for the metallic elements: 298 – 2500k. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 23, No. 3, pp. 309–313, 1984.
- [34] The Molecular Materials Resource Center Beckman Institute. Vapor pressures and melting points of metals. <https://mmrc.caltech.edu/PVD/manuals/Metals%20Vapor%20pressure.pdf>.
- [35] S.A Mucklejohn and N.W O'Brien. The vapour pressure of tin(ii) chloride and the standard molar gibbs free energy change for formation of $\text{sncl}_2(\text{g})$ from $\text{sn}(\text{g})$ and $\text{cl}_2(\text{g})$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 19, No. 10, pp. 1079–1085, 1987.
- [36] 俊明鈴木, 光也本橋. 実践 SEM セミナー : 走査電子顕微鏡を使いこなす. 裳華房, 2022.
- [37] 神田公生. <https://www.vector.co.jp/vpack/browse/person/an012519.html>.
- [38] Caroline A Schneider, Wayne S Rasband, and Kevin W Eliceiri. Nih image to imagej: 25 years of image analysis. *Nat Meth*, Vol. 9, No. 7, pp. 671–675, July 2012.
- [39] L. Vincent and P. Soille. Watersheds in digital spaces: an efficient algorithm based on immersion simulations. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, Vol. 13, No. 6, pp. 583–598, 1991.
- [40] U Pudasaini, G Ereemeev, C Reece, M Kelley, Gianluigi Ciovati, Ishwari Parajuli, and Md. Nizam Sayeed. Recent results from nb3sn single cell cavities coated at jefferson lab. 07 2019.
- [41] 日本表面科学会. ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡. 表面分析技術選書. 丸善出版, 2002.
- [42] Quantun Design. *Physical Property Measurement System AC Measurement System (ACMS) Option User's Manual Part Number 1084-100 C-1*.
- [43] Quantun Design. *Physical Property Measurement System Hardware Manual Part Number 1070-150, B5*.
- [44] Uttar Pudasaini, Grigory V Ereemeev, Charles E Reece, James Tuggle, and Michael J Kelley. Initial growth of tin on niobium for vapor diffusion coating of nb3sn. *Superconductor Science and Technology*, Vol. 32, No. 4, p. 045008, mar 2019.
- [45] Daniel Leslie Hall. *New insights into the limitations on the efficiency and achievable gradients in Nb 3 Sn SRF cavities*. Cornell University, 2017.
- [46] Uttar Pudasaini, MJ Kelley, JW Angle, J Tuggle, GV Ereemeev, and CE Reece. Nb3sn films for srf cavities: genesis and rf properties. Technical report, Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA ..., 2019.

謝辞

本論文の執筆および本研究を行うにあたり、東北大学素粒子実験（加速器）研究室の方々だけではなく、研究機関の方々や企業の方々に多くのご協力やご指導をいただきました。

佐貫さんには、研究についての相談と議論を多くしていただきました。特に、解析の方法やデータの解釈、見せ方については、様々な手法を提案していただきました。また、時には激励の言葉をかけていただいたり、鋭い指摘をしてくださったりしました。おかげで研究を続けることができました。ILCの実現に一歩でも近づくことを期待しています。市川さんや中村さんにはミュオンモニターの研究で大変お世話になりました。研究テーマを変えることになりましたが、研究の面白さを伝えてもらいました。Lukasさんには、ゼミでコンピューティングについて指導していただきました。また、研究室の同期の内山君と若林君とは、雑談を通じて研究の合間のいいリフレッシュになりました。

高エネルギー加速器研究機構（KEK）の超伝導空洞グループの方々には、特別共同利用研究員として受け入れてくださり、手厚い指導を受けながら、研究活動を行うことができました。生活についてもサポートしてくださり、大変お世話になりました。特に、研究の議論や毎週の進捗報告の打ち合わせでは、梅森教授、阪井教授、井藤助教、山田助教に大変お世話になりました。梅森さんには、本論文の添削や議論の時間を多く作ってくださいました。阪井さんには打ち合わせ時に次に行くことを一緒に議論してください、今後の方針を決める大きな助けになりました。井藤さんには、特に多くの気を使ってくださいました。本論文の添削、実験方法や結果の議論をしたり、成膜や実際の作業に必要な知識を教えたりしていただきました。山田さんには、結果の解釈や資料の作り方について多くのアドバイスをいただきました。環境安全管理室の石田さんには、塩酸処理やXRDの測定で大変お世話になりました。物質構造科学研究所の本田さんには、PPMSの転移温度測定にご協力いただきました。

AFMの測定や転移温度測定の相談には、物質・材料研究機構（NIMS）の菊池さんや立木さんにお世話になりました。立木さんとは、AFM測定時に多くの物性測定や物理の話題についてお話しできて非常に楽しかったです。

その他、坂口電熱や、アサヒ理化、NAT、ディエムオリジンといった企業の方々にも大変お世話になりました。この場を借りて深くお礼を申し上げます。

最後に、陰ながらこれまで学生生活や研究生活を支えてくれた家族に感謝します。

至らないところがたくさんあったかと思えます。これからも一緒に取り組むことがありましたらよろしくお願ひします。