

次世代超伝導加速空洞にむけた Nb_3Sn 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

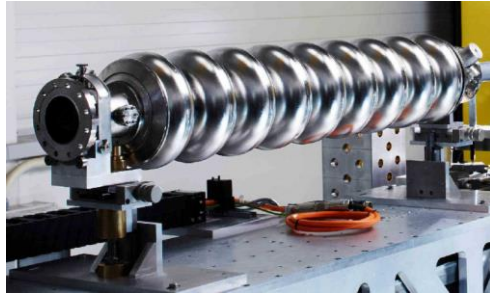
目次

- イントロダクション
- 研究目的
- 研究内容
 - 小型成膜装置の立ち上げ
 - 成膜環境の検討
 - 核生成過程の条件を変えた実験
 - 薄膜の評価
- 考察とまとめ

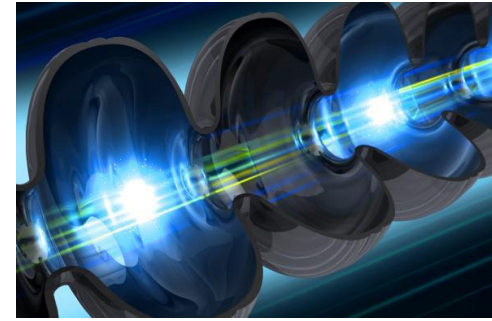
イントロダクション

超伝導空洞

- 超伝導空洞には、転移温度約9 KのNbが用いられる。



European XFEL (X線自由電子レーザー)
Development and optimization of mechanical polishing process
for superconducting accelerating cavities - Scientific Figure on
ResearchGate



LCLS-II(X線レーザー)
<https://www6.slac.stanford.edu/media/lcls-ii-accelerator-cavity.jpg>

- 長所1: 表面抵抗は、常伝導空洞より超伝導空洞のほうが5~6桁小さい。
 - CW(連続)運転ができる。長いパルス運転(約1 ms)などにも適する。
- 長所2: 常伝導空洞より低い周波数でも高い加速電場が得られる。

超伝導空洞を用いた加速器は常伝導加速器に比べ、**大電流・大強度**の利点がある。

しかし、**液体ヘリウムを用いて、2 Kまで冷却する必要がある。**

- 液体ヘリウムの大規模な冷却装置が必要。

Nb₃Sn

- Nb₃Snは、Nbの約2倍の転移温度 T_c と過熱臨界磁場* H_{sh} を持つ。

*渦糸の侵入しない準安定状態をとらうる最大の磁場

	Nb	Nb ₃ Sn
T_c [K]	9.2	18.3
H_{sh} [T]	0.25	0.42

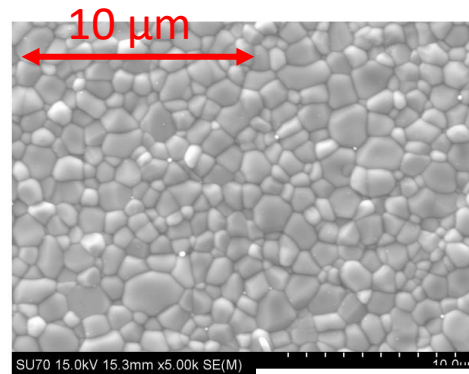
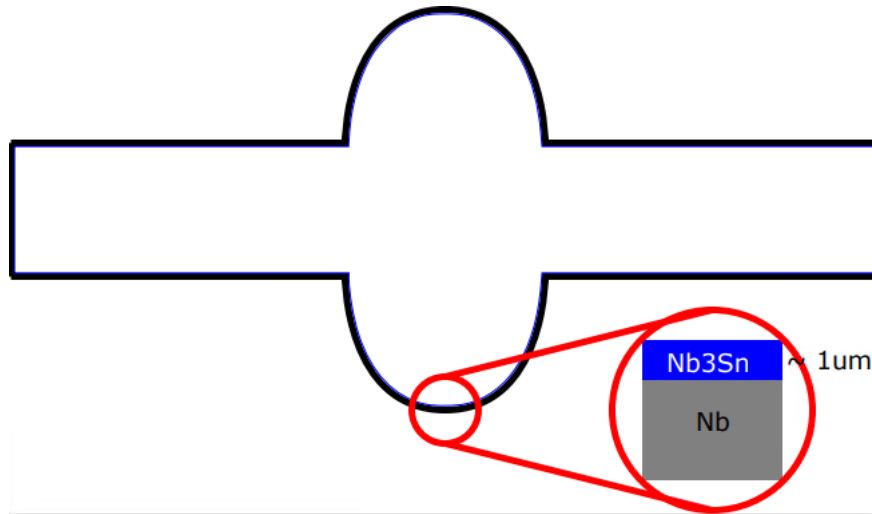
Danilo B Liarte *et al.*, Theoretical estimates of maximum fields in superconducting resonant radio frequency cavities
Samuel E. Posen, Understanding and Overcoming Limitation Mechanisms in NB3SN Superconducting RF Cavities

- Nbの約2倍の T_c
 - 4 K運転でNb空洞と同等のQ値
 $Q \propto 1/\text{表面抵抗}$
 - 液体ヘリウムを用いない小型冷凍機による4K運転
- Nbの約2倍の H_{sh}
 - Nb空洞の約2倍の加速勾配
 - より高いエネルギーに到達できる加速器

Nb₃Sn空洞

- Nb₃Snの特性
 - 機械的にもろい。
 - 熱伝導率が低い。

Nb空洞内面に厚さ約数 μmの薄膜を成膜する。



Nb₃Sn表面

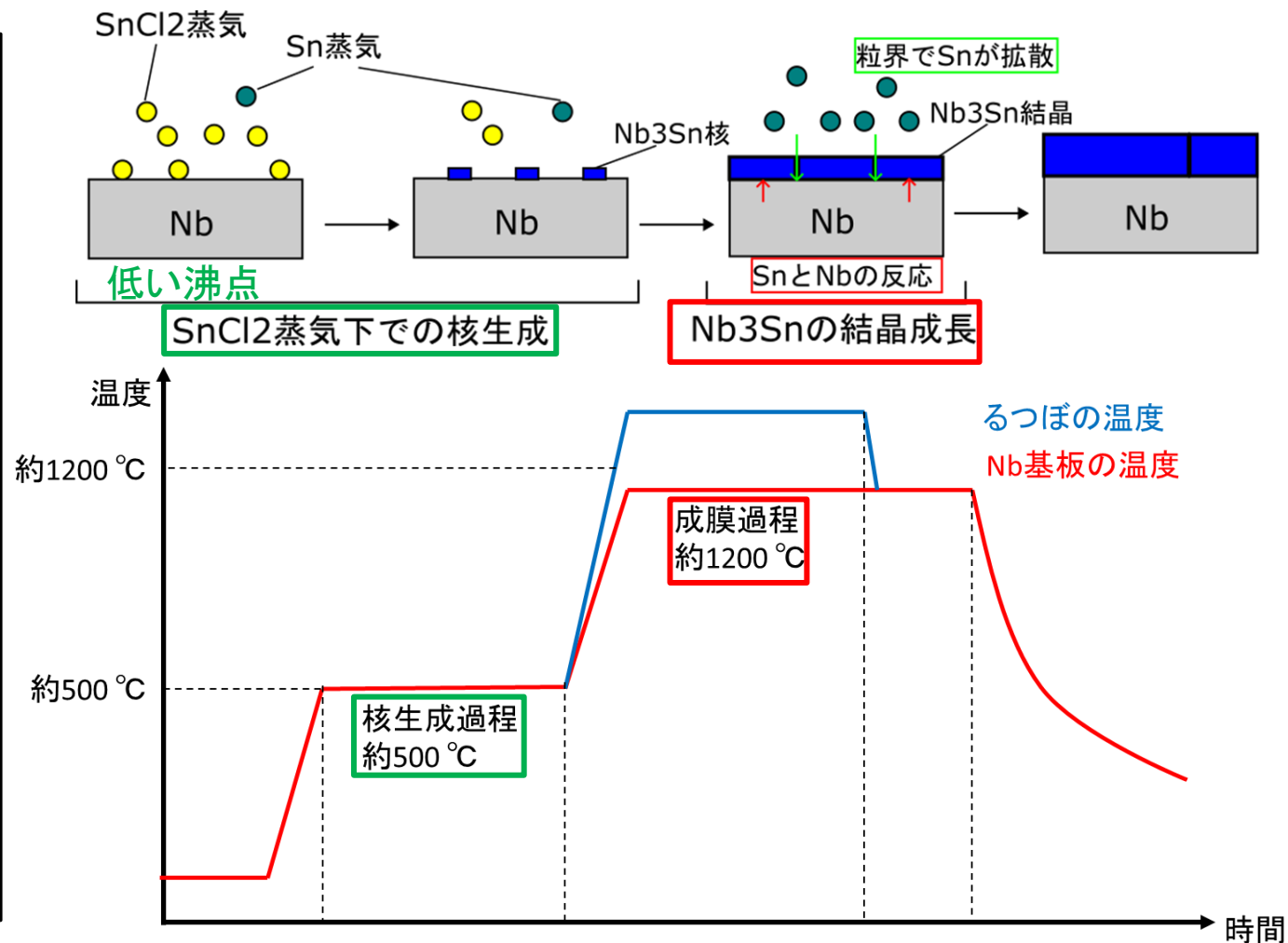
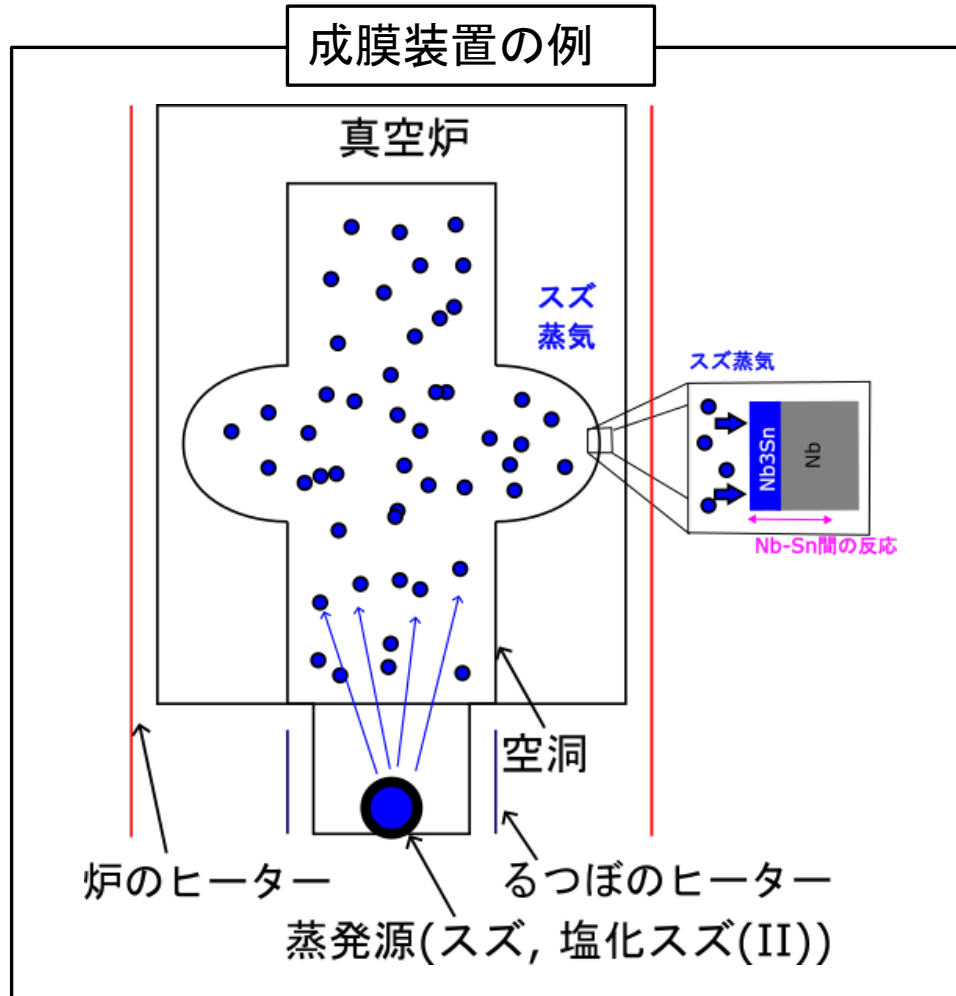


蒸気拡散法 (Vapor diffusion method)

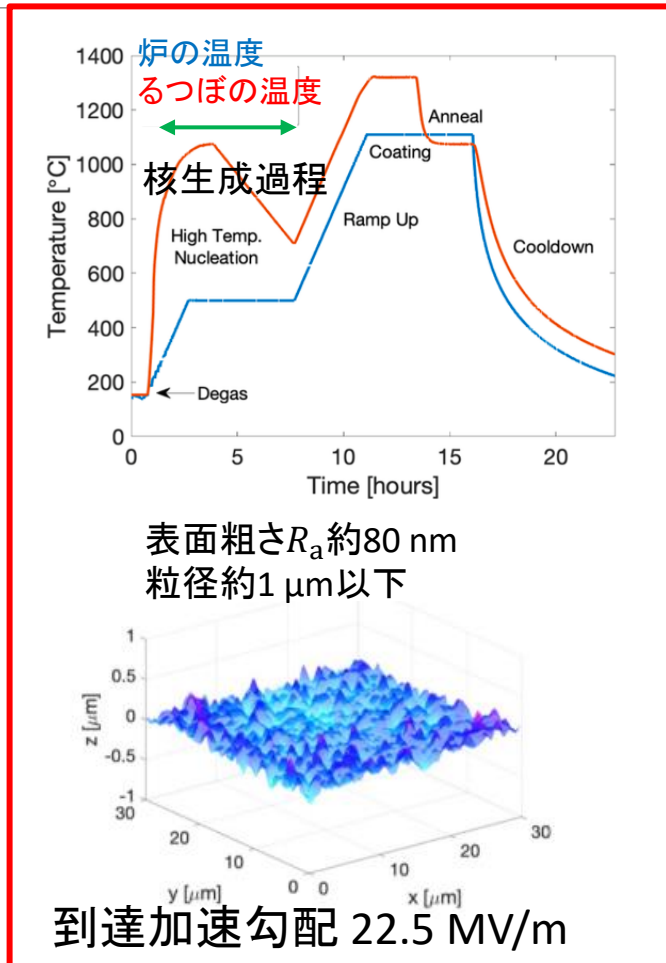
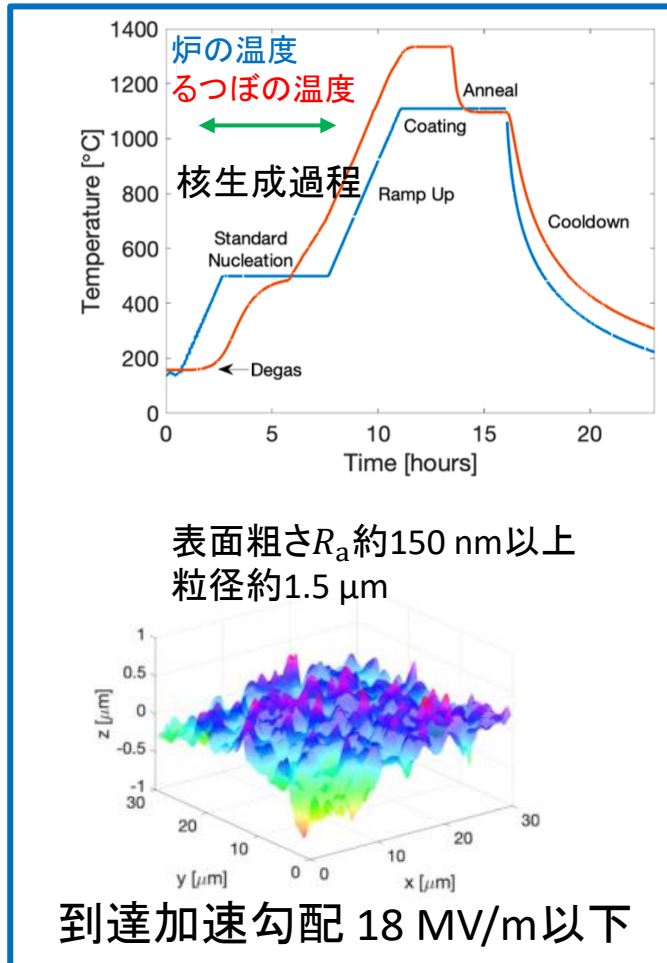
他に、化学気相成長 (CVD) 法やスズ浸漬法、多層スパッタリング法、メッキ法、ブロンズ法

蒸気拡散法による成膜

高温のNb空洞にスズ蒸気を拡散させ、成膜する手法。



空洞製造時の温度と空洞性能 (@FNAL)



空洞製造時にるつぼの温度を高くすると、

- 表面粗さが小さくなった。
- 粒径が小さくなった。

その結果、到達加速勾配が向上した。

空洞性能を向上させるためには、
SnCl₂を用いた核生成過程が重要であると考えられる。

S Posen et al 2021 Supercond. Sci. Technol. 34 025007 (addition)

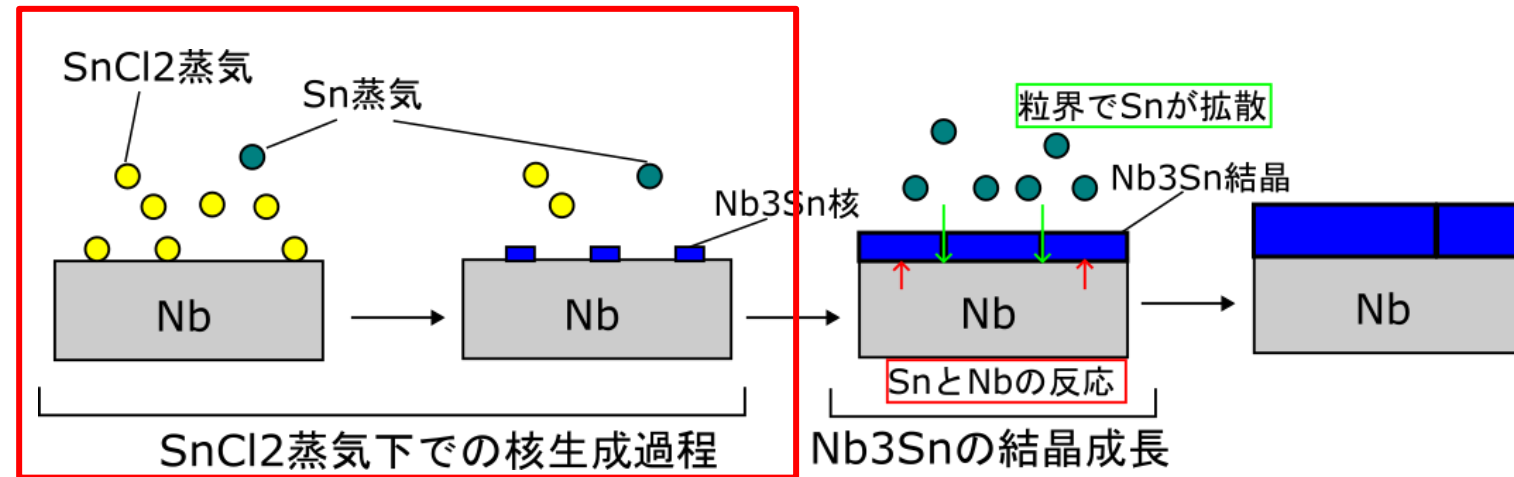
KEKでは、到達加速勾配約10 MV/m, 粒径約2 μm

高橋光太郎, 修士論文 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.

研究目的

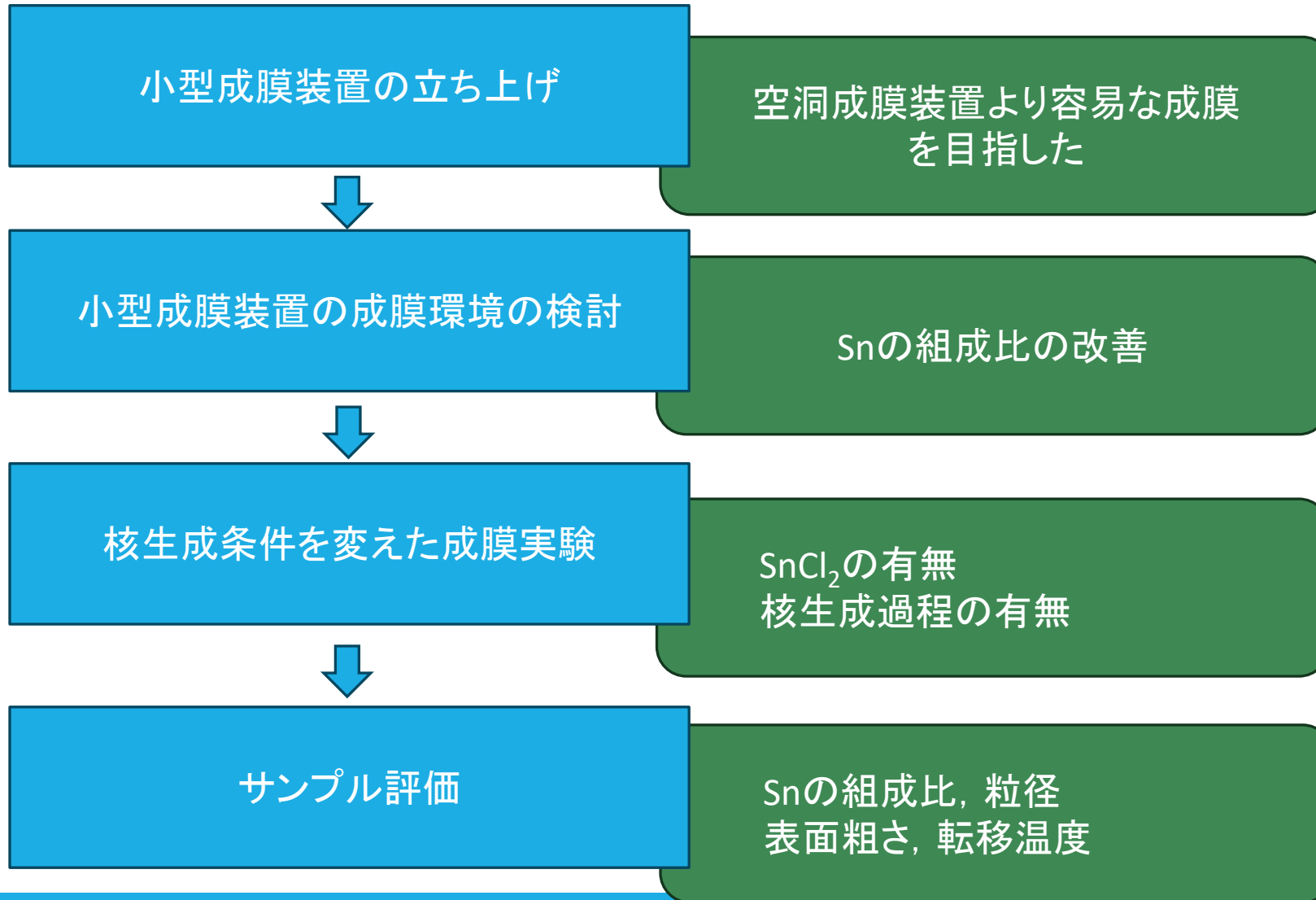
研究目的

表面粗さや粒径の小さいNb₃Sn薄膜生成を目指して、核生成過程と最終成膜結果の関係を評価する。



研究内容

本研究の流れ



小型成膜装置の立ち上げ

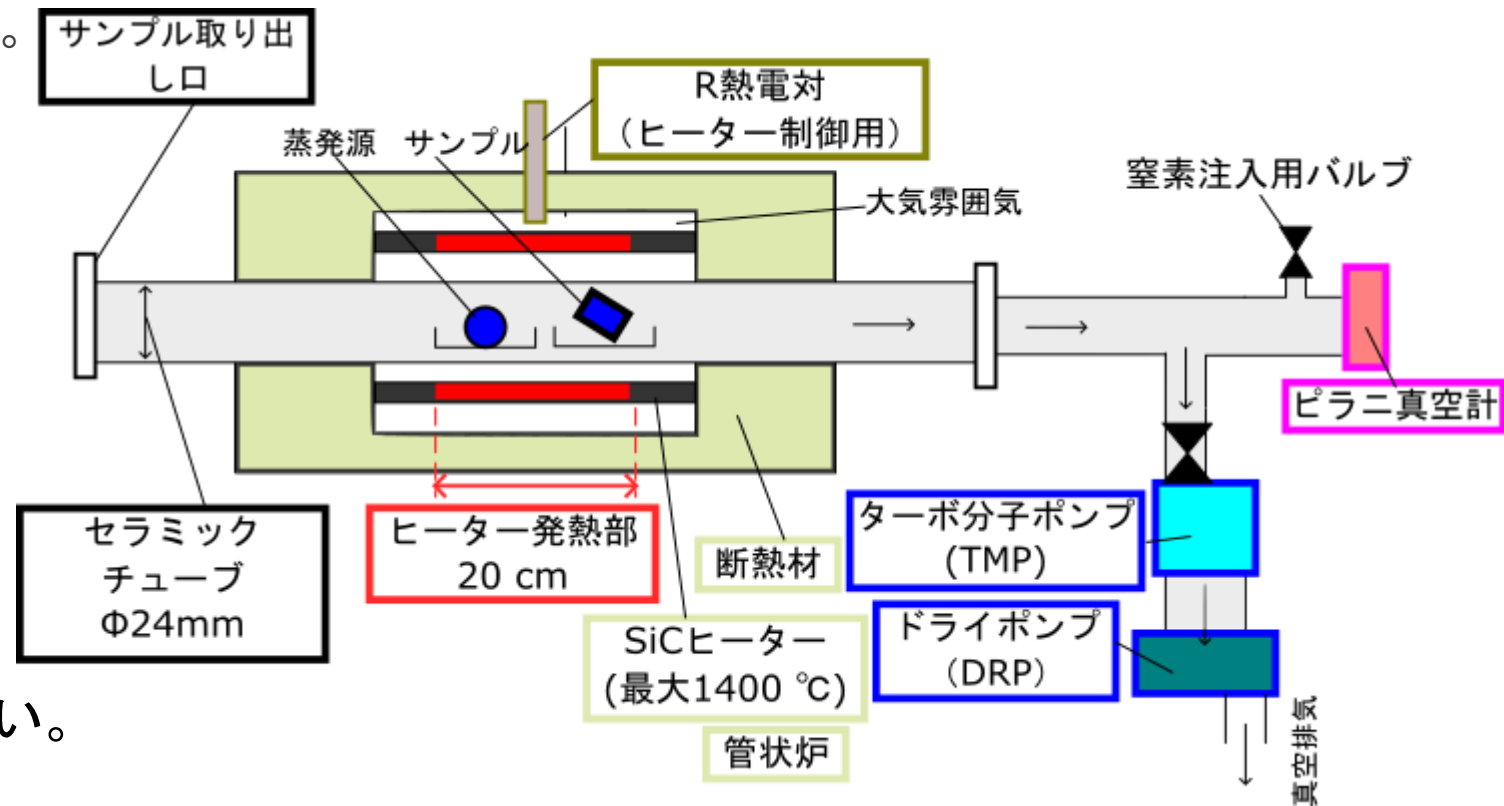
小型成膜装置

- 目的
 - 空洞成膜装置より容易に実験を行う。

- サンプル(Φ22, □15)による蒸気拡散法実験

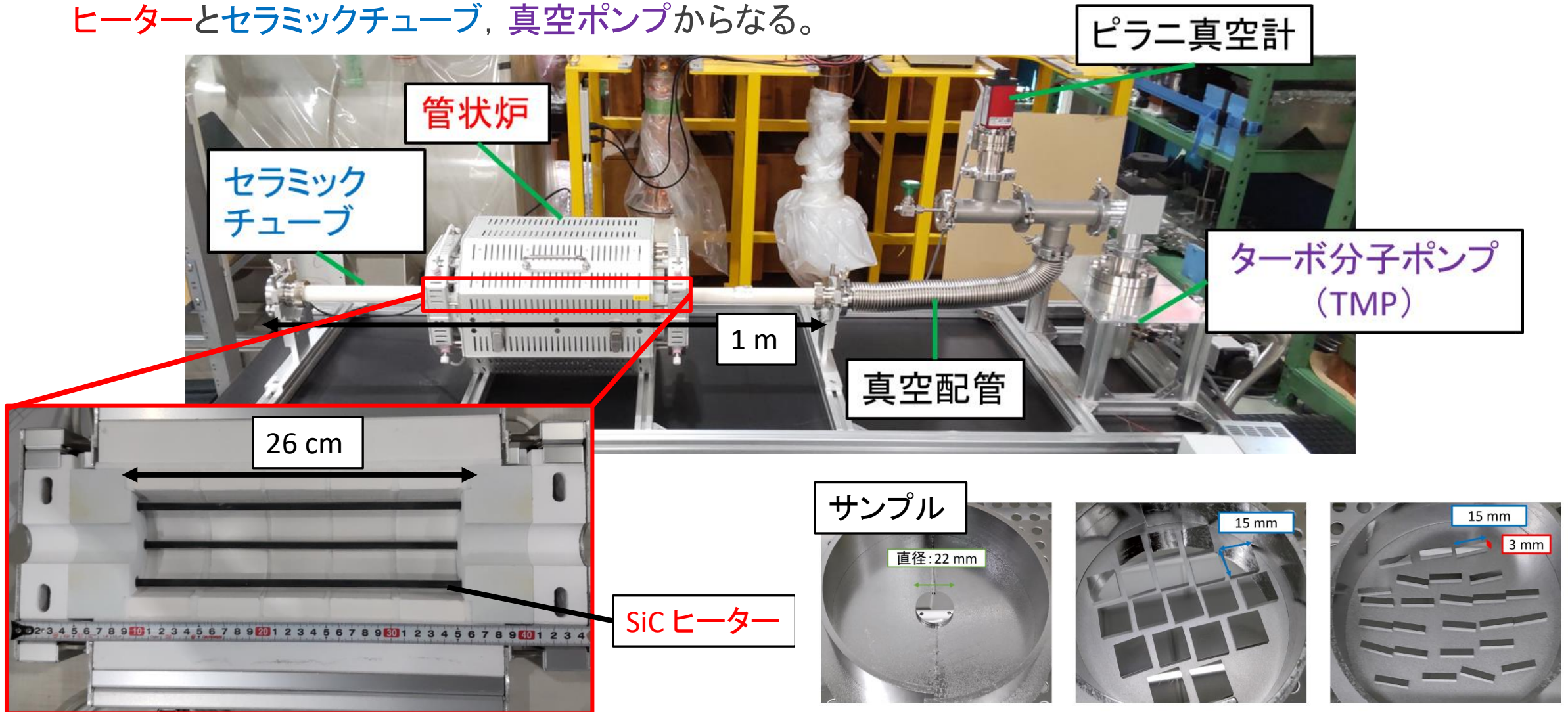
- 最高温度 1400°C
- 成膜時温度 1200°C
- 到達真空度 約 5×10^{-4} Pa

- るつぼの温度を独立に調整できない。



小型成膜装置の構成

ヒーターとセラミックチューブ, 真空ポンプからなる。



成膜環境の検討

蒸発源とサンプル

蒸発源

- スズ (Sn) 約0.2 g
- 塩化スズ(II) (SnCl_2) 約0.1 g

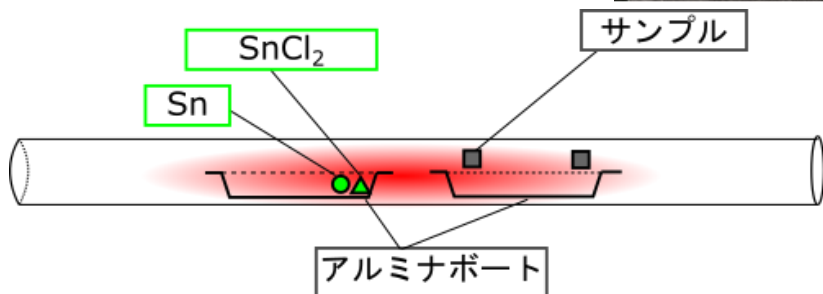
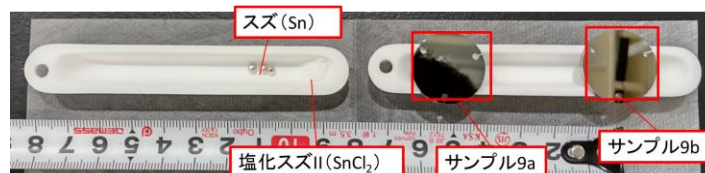
Nbサンプル

- 表面粗さ R_a 約0.8 nm (鏡面研磨)

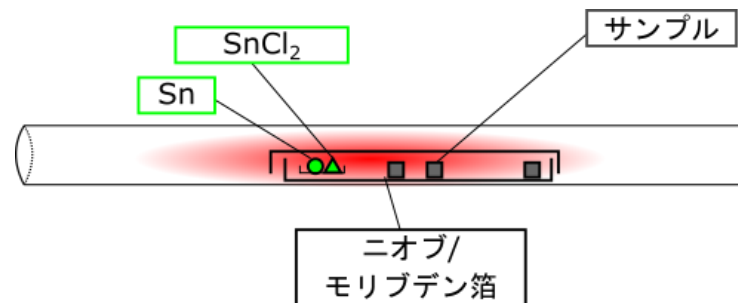
蒸発源とサンプルの設置

- アルミナボートやニオブの箱, モリブデンの箱を使って, Sn組成比の比較を行った。

アルミナボート



ニオブやモリブデンの箱

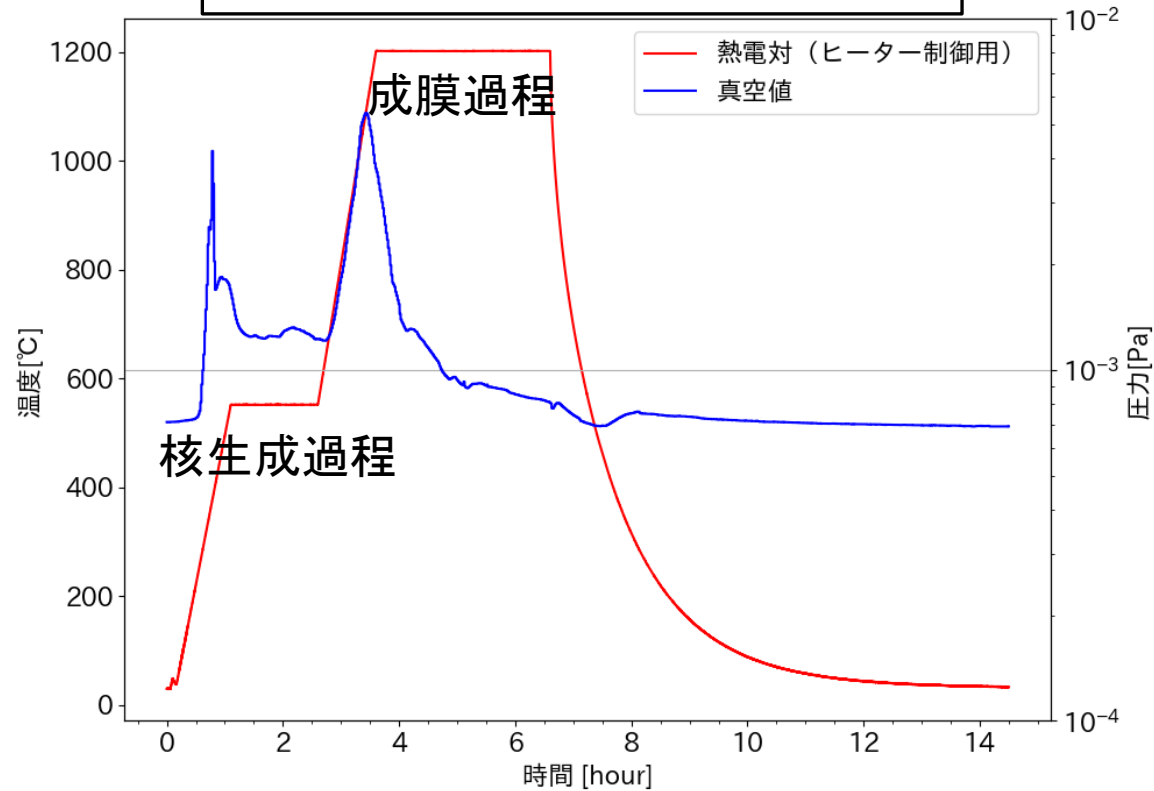


成膜時の温度と真空

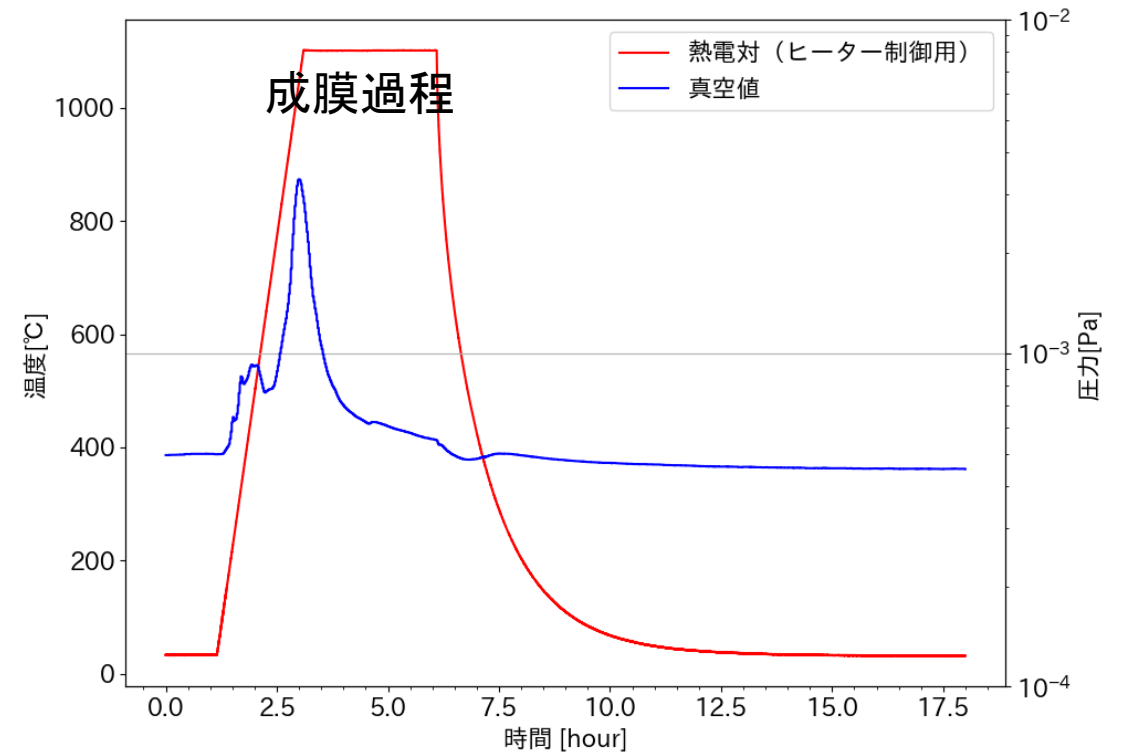
真空値約 5×10^{-4} Paで成膜開始した。

核生成過程約 550°C → 成膜過程約 1200°C

成膜時の温度例(核生成過程あり)



成膜時の温度例(核生成過程なし)

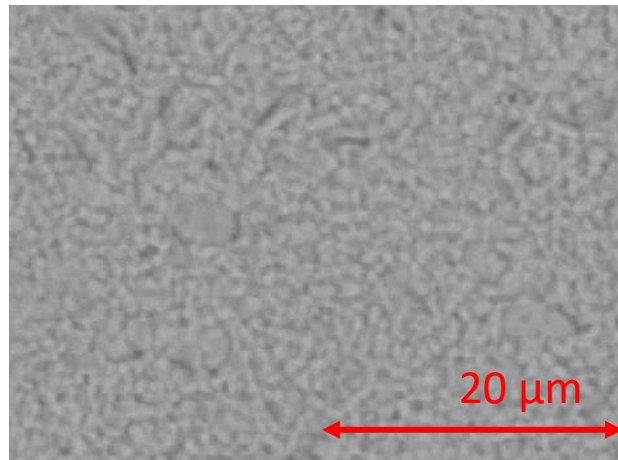


成膜後のNb₃Sn膜の評価方法

表面観察

- 主に、走査電子顕微鏡 (SEM) のTM3030

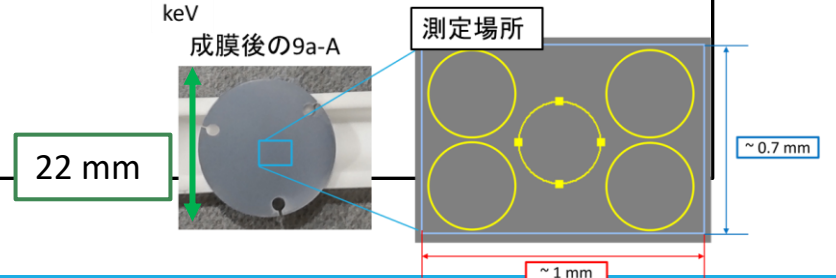
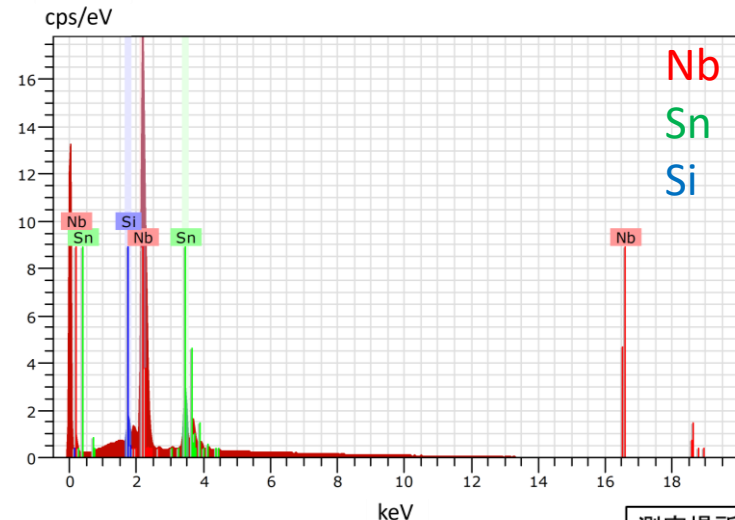
SEM像の例(9a-A)



組成比Sn/(Nb+Sn) [at%]の測定

- エネルギー分散型X線分光法(EDS)
- サンプル中心付近で評価

X線計数のスペクトラムの例(9a-A)



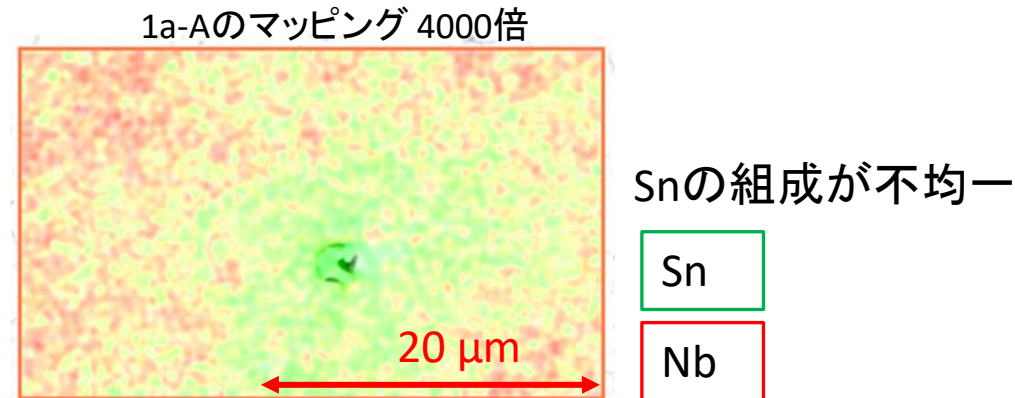
アルミナボートを用いた時のSnの組成比

Nb_3Sn は、Nb:Sn=3:1, Snの組成比25 at%の成膜が望ましい。

Snの組成比 [at%]の例

サンプル名	中央値	最大値	最小値	核生成温度	成膜温度
1a-A	24.1	29.0	19.4	600 °C	1100 °C
9a-A	22.1	23.1	20.3	550 °C	1200 °C

均一性の悪い例



上の2つのサンプルのほかにも、温度を調整して成膜したが、アルミナボートでは、Snの組成比やその均一性は改善しなかった。

ニオブの箱を用いた時のSnの組成比

目的

- 成膜中のスズの蒸気圧を上げて、組成比を改善する。
- Si混入を防ぐ。

Nbの箱



Snの組成比 [at%]

サンプル名	中央値	最大値	最小値	核生成温度	成膜温度
1a-A	24.1	29.0	19.4	600 °C	1100 °C
9a-A	22.1	23.1	20.3	550 °C	1200 °C
10a-A	24.9	25.8	24.4	550 °C	1200 °C

Snの組成比が改善。
組成比のばらつきも小さい。

- Snの蒸気圧が高い状態で成膜できたと考えられる。
- 空洞成膜時にも、ふたなどで閉じることで組成比が改善する可能性がある。
- Snの組成比が高い条件でパラメータを変えた成膜が可能となった。
 - 以降の実験では、モリブデンの箱を用いた。

核生成過程の条件を変えた実験

核生成過程の条件

目的

- 核生成過程の条件が最終的な成膜結果に影響を及ぼすかを評価した。

実験の条件

- 核生成過程の有無の変更
- SnCl₂の有無の変更

実験の条件

条件番号	核生成過程(550 °C)	SnCl ₂ (約0.1 g)	Sn蒸発量 [g]	モリブデンの箱	成膜温度
13	あり	あり	0.138	1st	1200 °C
15	なし	あり	0.181	3rd	1200 °C
16	なし	なし	0.183	3rd	1200 °C
17	あり	あり	0.192	3rd	1200 °C

成膜後の評価項目

サンプルの表面状態や組成を以下の4つの項目で評価した。

評価項目	Snの組成比	粒径	表面粗さ R_a	転移温度 T_c
評価方法	走査型電子顕微鏡/ エネルギー分散型X 線分光法 TM3030/Quantux70	走査型電子顕微鏡 TM3030	原子間力顕微鏡 (AFM) JSPM-5410	物理特性測定シス テム PPMS/ACMS
				

転移温度 T_c は、磁化率と抵抗の2つの測定から求めた。

評價結果

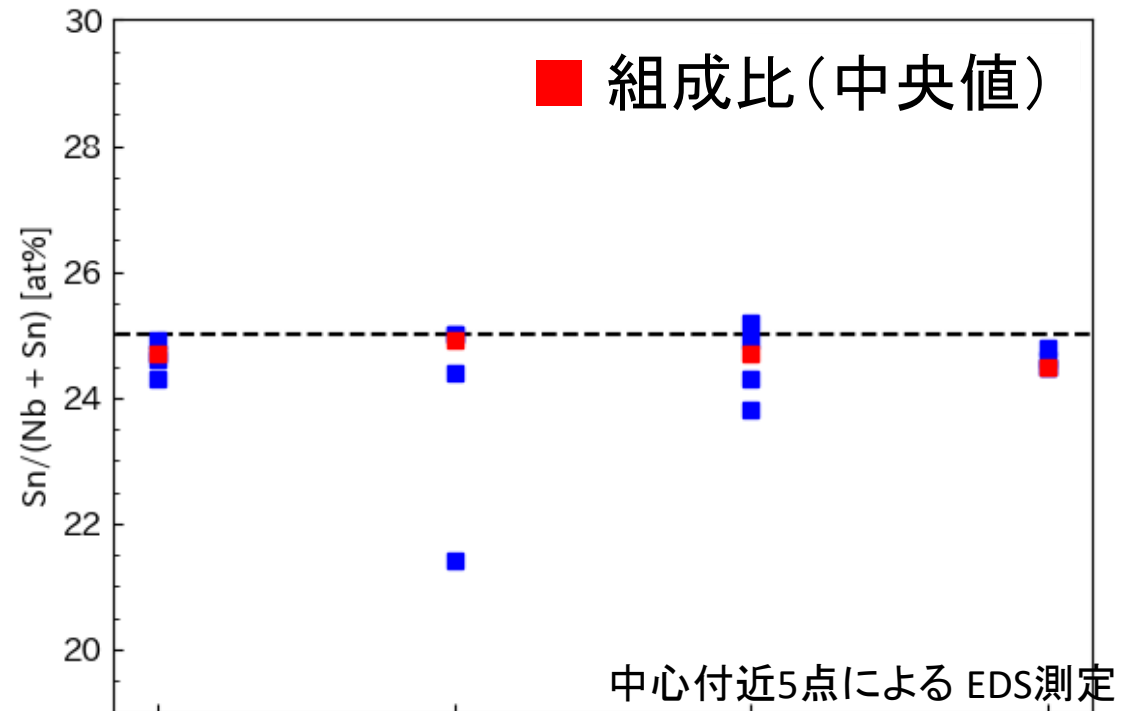
Snの組成比

各サンプルのSnの組成比を測定した。
Snの組成比は25 at%程度であった。

Snの組成比

	13a-B	15a-B	16a-B	17a-B
SnCl ₂	あり	あり	なし	あり
核生成過程	あり	なし	なし	あり
モリブデンの箱	1st	3rd	3rd	3rd

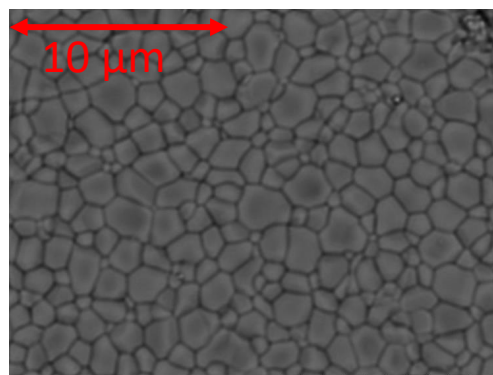
核生成過程の有無やSnCl₂の有無は、Snの組成比に影響を及ぼさなかった。



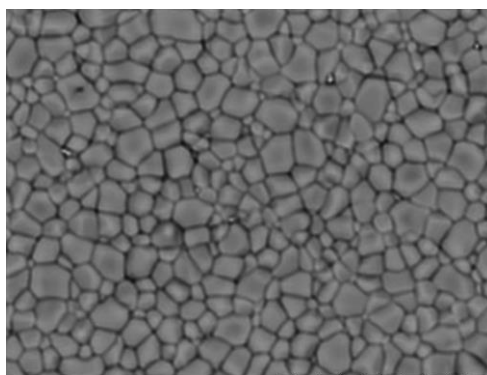
Nb₃Sn結晶粒径

各サンプルの中心付近の表面像

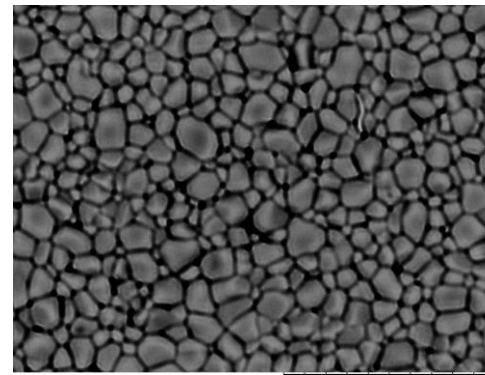
	13a-B	15a-B	16a-B	17a-B
SnCl ₂	あり	あり	なし	あり
核生成過程	あり	なし	なし	あり
モリブデンの箱	1st	3rd	3rd	3rd



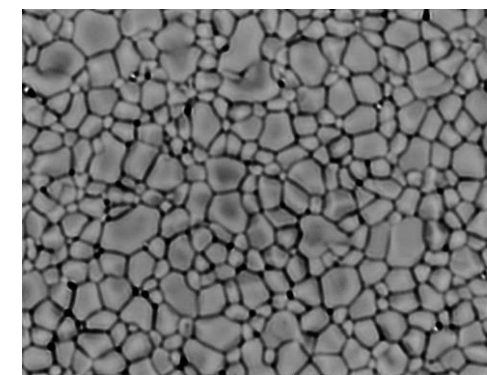
Miniscope3121 2023/11/20 16:01 H D9.0 x7.0k 10 μm



Miniscope3181 2023/11/20 21:05 H D8.9 x7.0k 10 μm

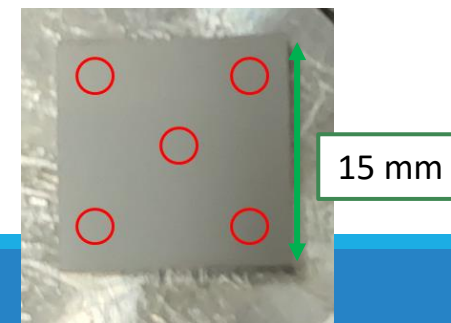


Miniscope3318 2023/11/22 19:58 H D9.0 x7.0k 10 μm



Miniscope3245 2023/11/22 18:03 H D9.0 x7.0k 10 μm

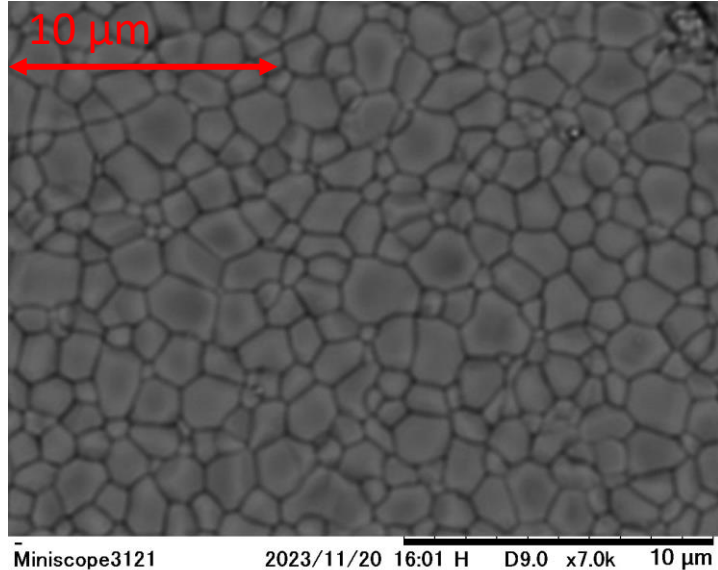
粒径に明確な違いは見えない。
より定量的に粒径を評価する。



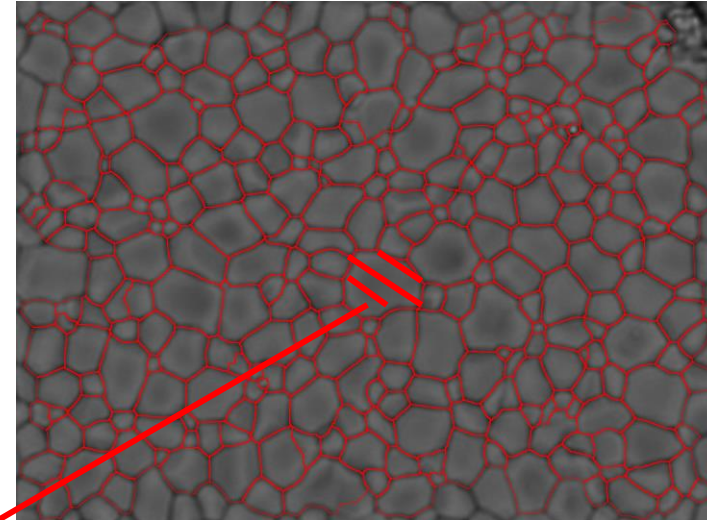
粒径の求め方

画像処理をして、粒界(右図の赤線)を決定した。

画像処理前



画像処理後(粒界検出後)

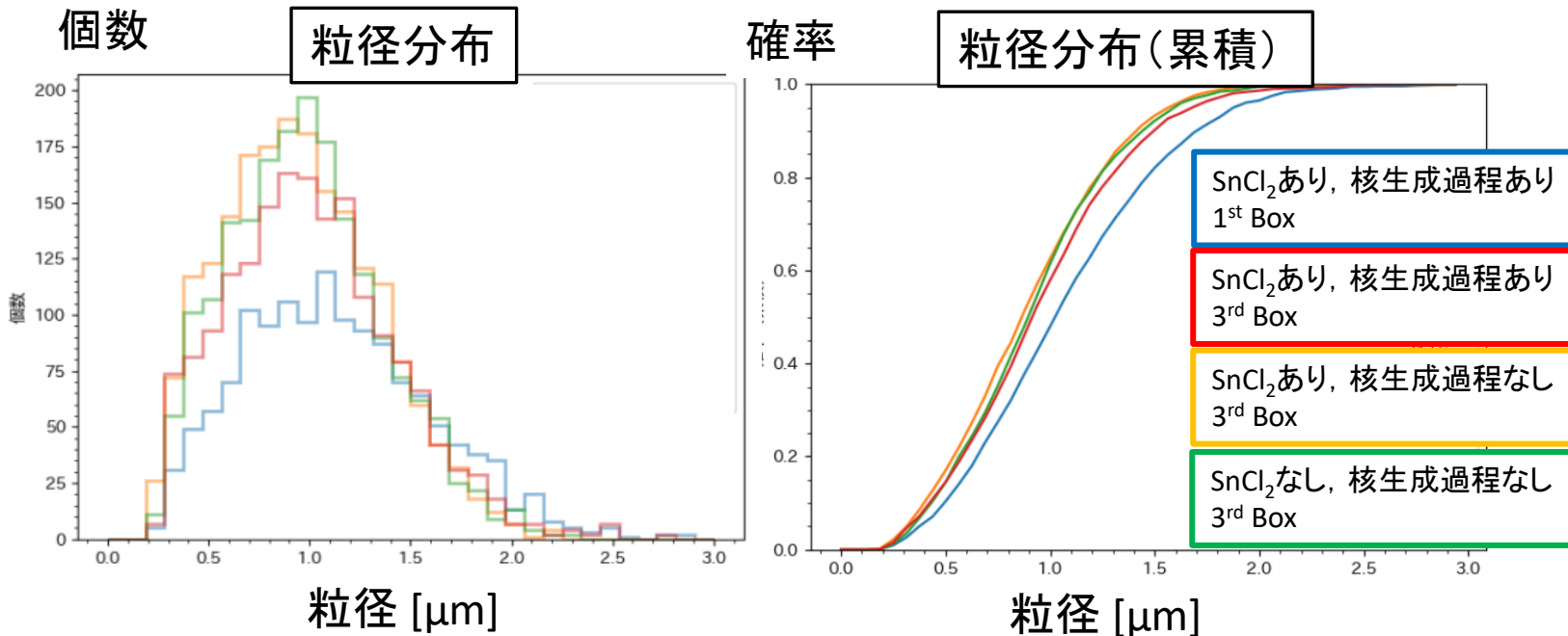


粒界に囲まれた部分(斜線部)の面積 S を求めた。

$$S = \pi(d/2)^2$$

の関係から、粒径 d を求めた。

粒径分布



粒径の平均値と標準偏差

塩化スズ (II)	核生成過程	平均 [μm]	標準偏差 [μm]
あり	あり	1.13	0.47
あり	なし	0.95	0.38
なし	なし	0.98	0.38
あり	あり	1.01	0.41

13a-B (青) のみ粒径が大きい。

- モリブデンの箱が異なる。
- Snの蒸発量が他に比べて少ない。

→ Snの蒸気圧が高い可能性

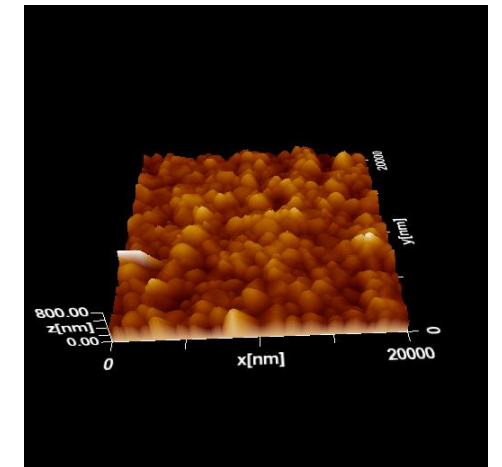
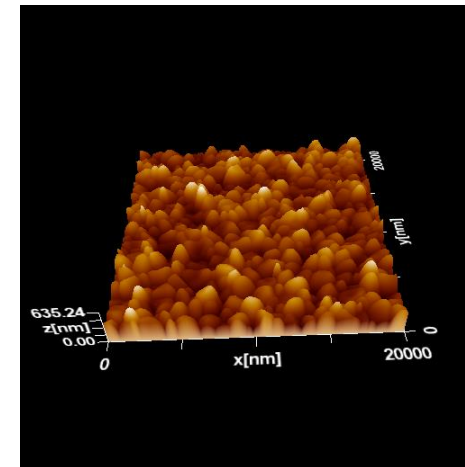
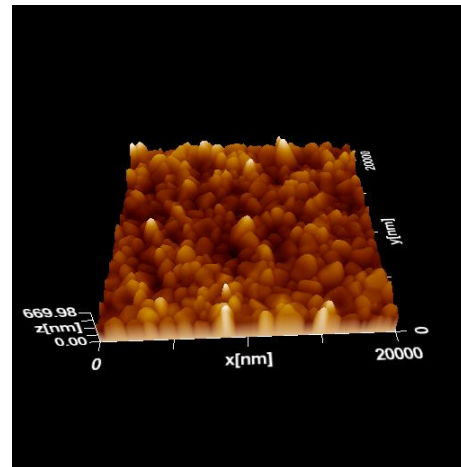
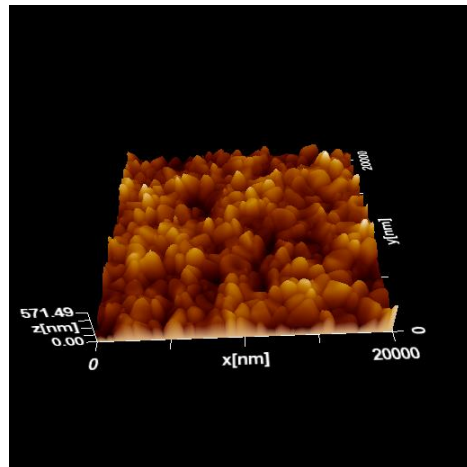
蒸気圧の差が粒径に影響を及ぼしている可能性がある。

核生成過程の有無やSnCl₂の有無による

粒径の分布の差は確認できなかった。

表面粗さ R_a

	13a-B	15a-B	16a-B	17a-B
SnCl ₂	あり	あり	なし	あり
核生成過程	あり	なし	なし	あり
モリブデンの箱	1st	3rd	3rd	3rd
Ra (nm)	68	72	68	71



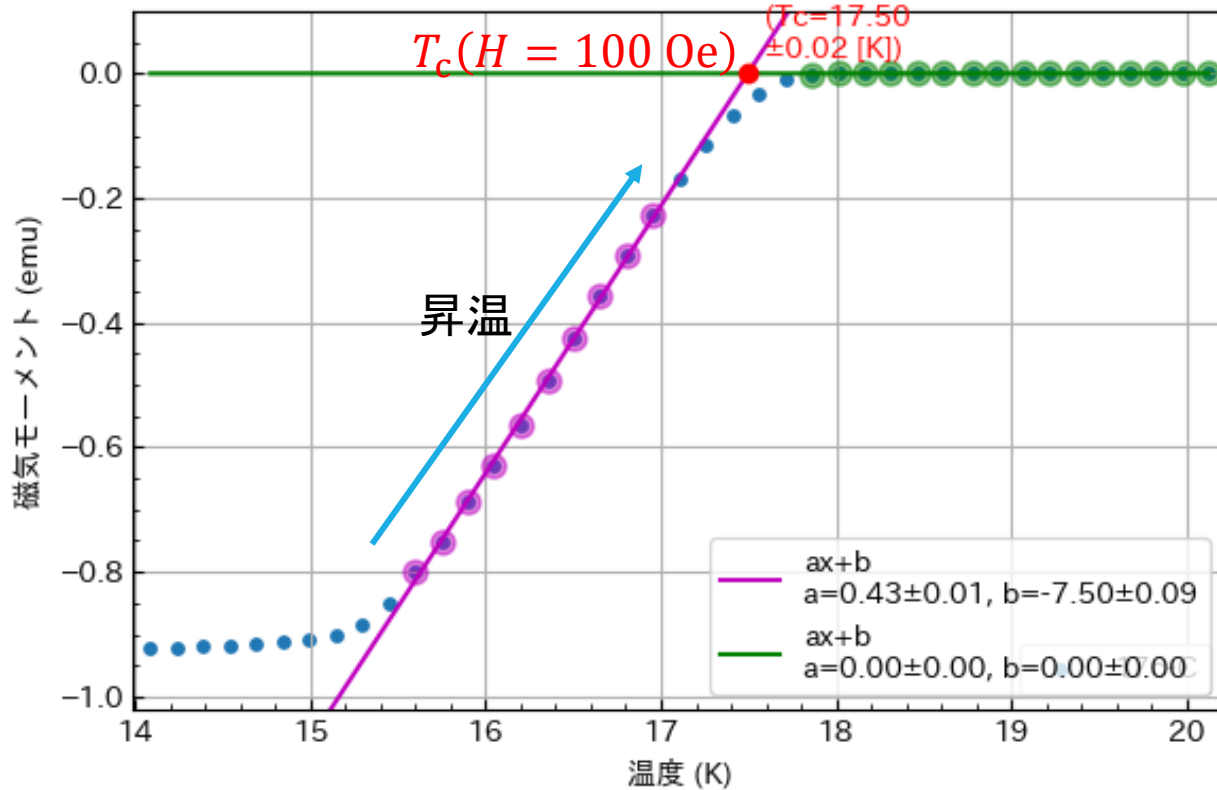
20 μm x 20 μm

すべてのサンプルで、 R_a は約70 nm。

核生成過程の有無やSnCl₂の有無は、表面粗さに影響を及ぼさなかった。

磁化率と転移温度

外部磁場100 Oe時の温度と磁化率の関係



転移温度の決定の方法

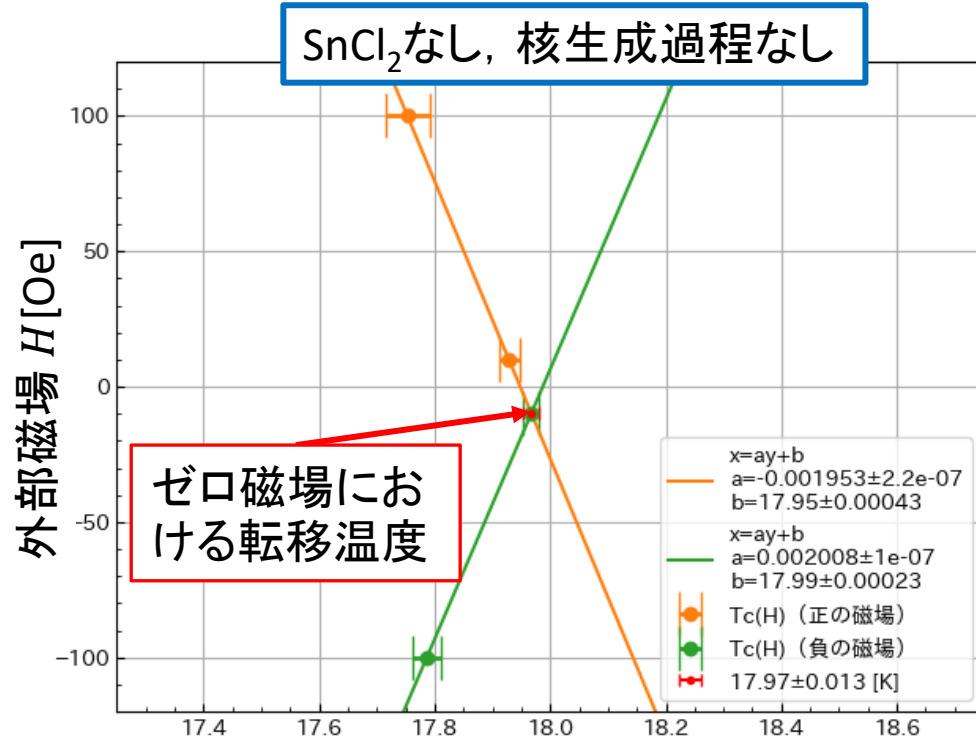
- ゼロ磁場で降温後、外部磁場を印加した。
- 昇温しながら、ある温度におけるサンプルの磁化率を測定した。
- 右図の緑と紫の線の交点を磁気モーメントが0になる転移温度とした。

赤点が
外部磁場 $H = 100 \text{ Oe}$ (0.01 T) 時の
転移温度 $T_c(H = 100 \text{ Oe})$

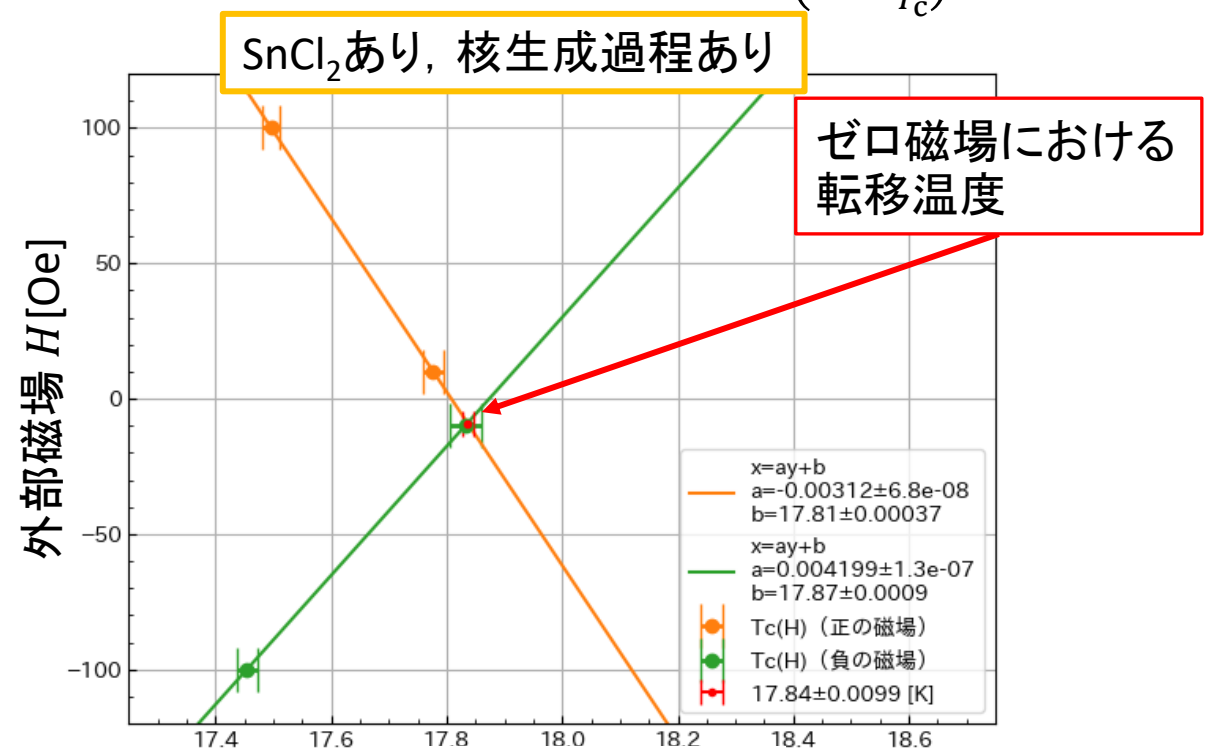
上部臨界磁場 H_{c2} と転移温度 T_c の関係
が求まる。

転移温度 (磁化率測定)

転移温度と外部磁場の関係 正負の外部磁場それぞれに直線フィッティング: $H_{c2} \sim C \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$



転移温度 T_c [K]
 SnCl₂なし, 核生成過程なし
 転移温度が 18.0 ± 0.2 K



転移温度 T_c [K]
 SnCl₂あり, 核生成過程あり
 転移温度が 17.8 ± 0.2 K

核生成過程の有無やSnCl₂の有無が, 転移温度に影響を及ぼさなかった。

転移温度(抵抗測定)

16c-C(SnCl₂なし, 核生成過程なし),
17c-C(SnCl₂あり, 核生成過程あり)

転移温度 T_c は,

16c-C(SnCl₂なし, 核生成過程なし)

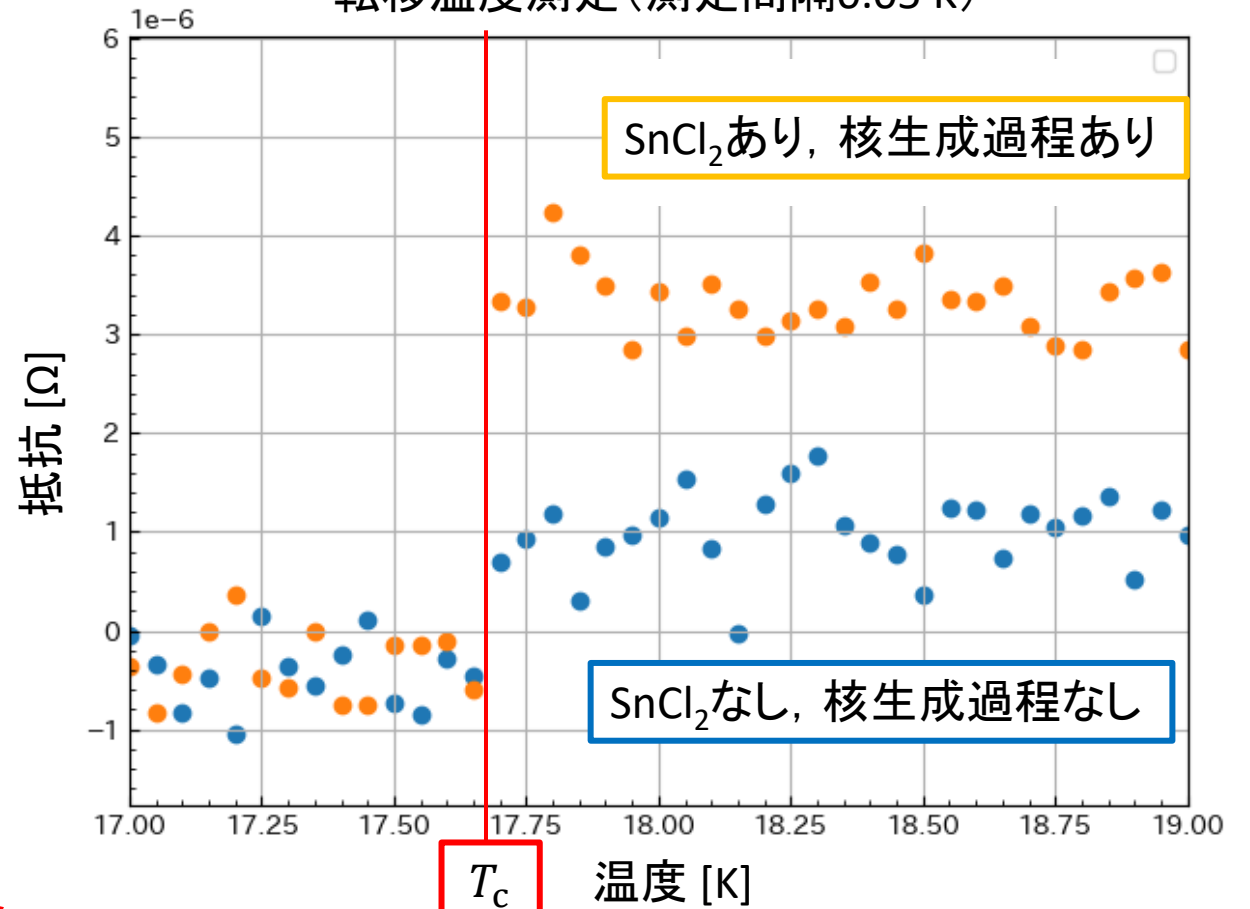
$$T_c = 17.68 \pm 0.03 \text{ K}$$

17c-C(SnCl₂あり, 核生成過程あり)

$$T_c = 17.68 \pm 0.03 \text{ K}$$

核生成過程の有無やSnCl₂の有無が、
転移温度(抵抗測定)に影響を及ぼさなかった。

転移温度測定(測定間隔0.05 K)



SnCl₂なし, 核生成過程なしの方が抵抗値が小さいのは, 端子間距離が短かったためである。

SnCl₂あり, 核生成過程なしのサンプルは, 用意できなかった。

核生成過程の条件を変えた成膜結果

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%]	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]
あり	あり	1st	24.7	1.13	68	-	-
あり	なし	3rd	24.9	0.95	72	-	-
なし	なし	3rd	24.7	0.98	68	-	-
なし	なし	3rd	23.9	-	-	18.0 \pm 0.2	17.68 \pm 0.03
あり	あり	3rd	24.5	1.01	71	-	-
あり	あり	3rd	24.3	-	-	17.8 \pm 0.2	17.68 \pm 0.03

- 核生成過程の条件を変えても組成比, 粒径, 表面粗さ, 転移温度に差は見られなかった。
- 箱の異なるサンプルで, 粒径が小さくなった。

核生成過程は, Snの組成比や粒径, 表面粗さ, 転移温度に影響を及ぼさなかった。
Snの蒸気圧が高い条件では, 粒径が大きくなる可能性がある。

考察とまとめ

考察

核生成過程の最終成膜結果への影響

- SnCl_2 の有無や核生成過程の有無で、組成や粒径、粗さ、転移温度に違いがなかった。

転移温度による組成比とEDSの組成比

- SnCl_2 がなくても、Snの原子百分率25 at%程度であった。

核生成過程や SnCl_2 がなくても、転移温度の高い Nb_3Sn 成膜が可能となる可能性がある。

より詳細な評価を行うために、サンプルと蒸発源で独立した温度制御による成膜が必要である。

実際の空洞製造への影響

- 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影響を及ぼす可能性がある。
- ふたなどを使って空洞を閉じると、Snの組成比が改善する可能性がある。
- スズ蒸気の逃げやすさをコントロールすることで、粒径や粗さもコントロールできる可能性がある。
- SnCl_2 を用いない成膜を行える可能性がある。

まとめ

Nb₃Sn空洞は、Nbに代わる超伝導加速空洞として期待される。

小型成膜装置の立ち上げ

- 最大温度1400°C, 到達真空度約 5×10^{-4} Paに達する小型成膜装置を立ち上げた。

成膜環境の検討

- ニオブやモリブデンの箱の中で成膜すると, Snの組成比が改善された。

核生成過程の条件を変えた実験

- Snの蒸気圧が高い条件では, 粒径が大きくなる可能性がある。
- Snの組成比, 粒径, 表面粗さ, 転移温度に違いはなかった。

SnCl₂を減らした空洞製造が行える可能性がある。

より詳細な評価を行うために, サンプルと蒸発源で独立した温度制御による成膜が必要である。

実際の加速空洞成膜時にも, ふたなどを用いて閉じた環境で成膜すると, Snの組成比が改善する可能性がある。また, 蒸気の逃げやすさを変え, 粒径を調整できる可能性がある。

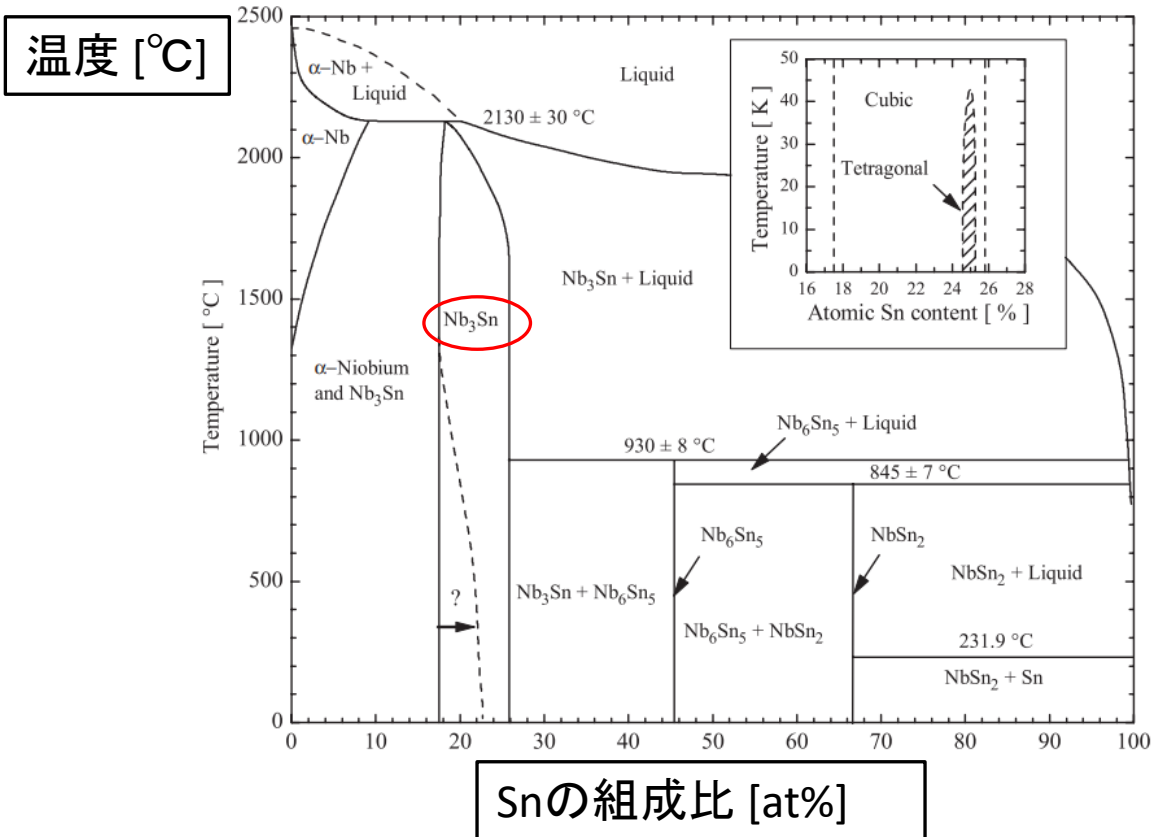
Backup

Snの組成比

Nb₃Snの組成比は, Snが17 – 26 at%をとる。

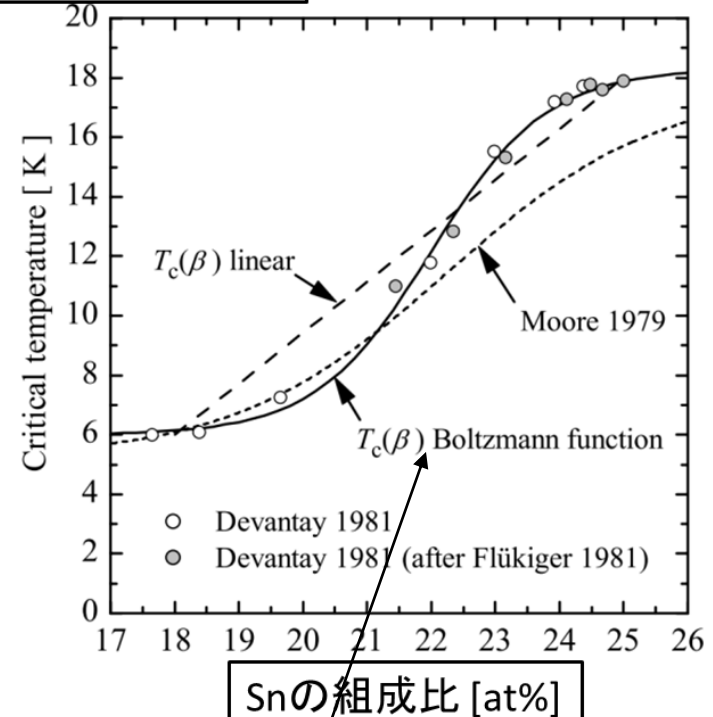
Snの組成比が25 at%に近いと転移温度が高い。

Nb-Sn相図



A Godeke 2006 Supercond. Sci. Technol. 19 R68

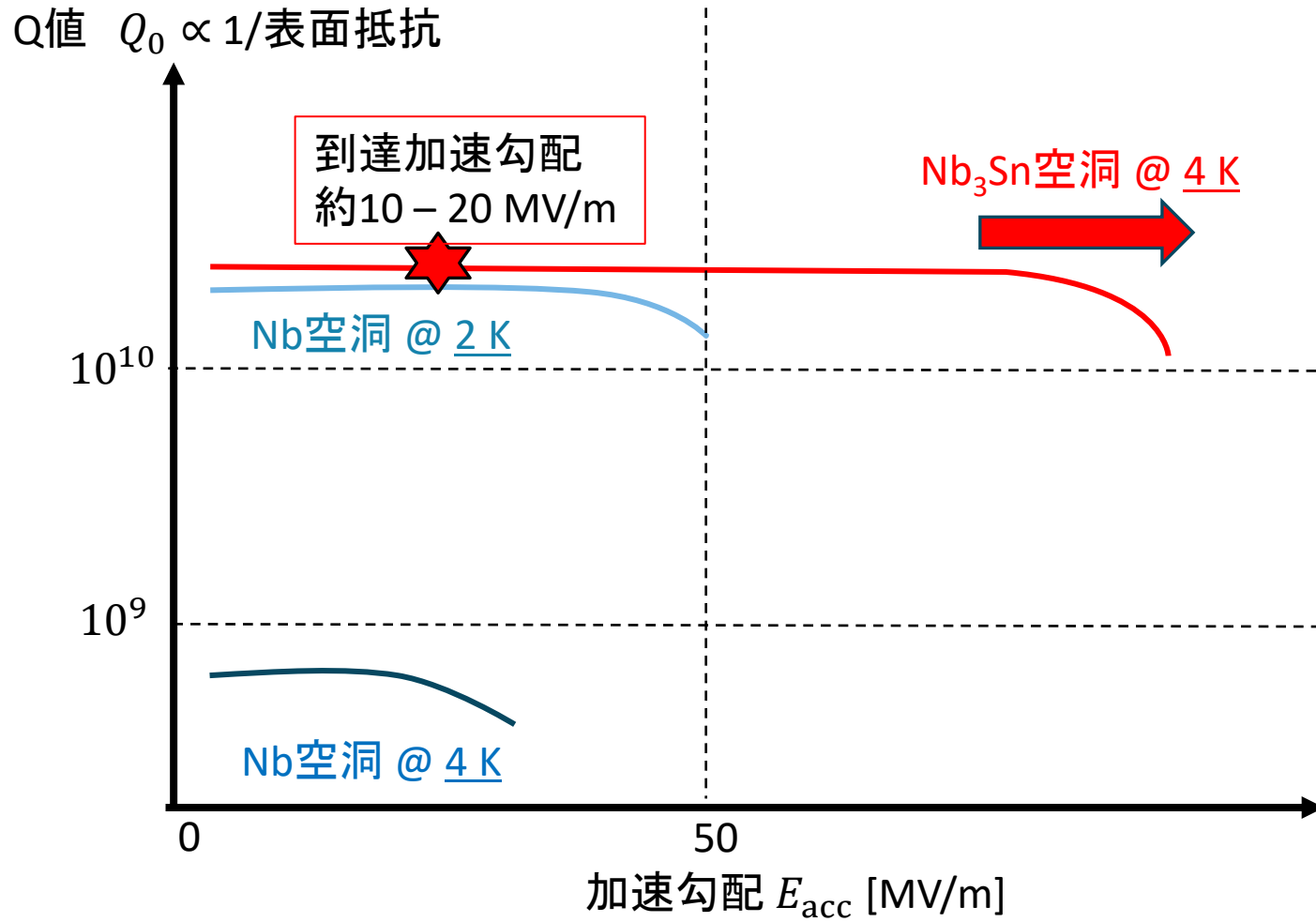
転移温度 T_c [K]



A Godeke. "A review of the properties of nb3sn and their variation with a15 composition, morphology and strain state"

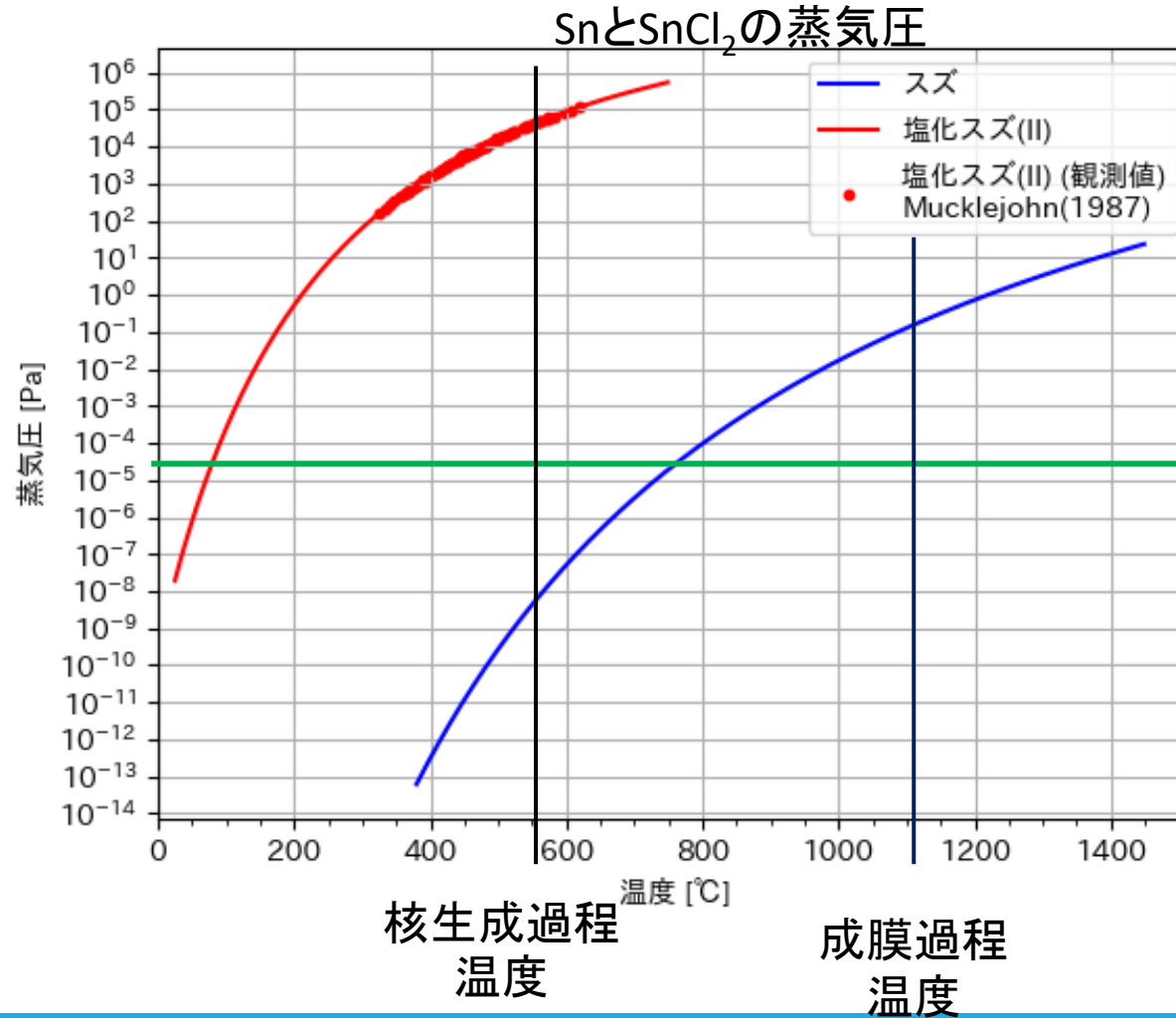
$$T_c(\beta) = \frac{-12.3}{1 + \exp\left(\frac{\beta - 0.22}{0.009}\right)} + 18.3. \quad \text{Nb}_{1-\beta}\text{Sn}_\beta$$

E_{acc} vs Q



SnとSnCl₂の蒸気圧

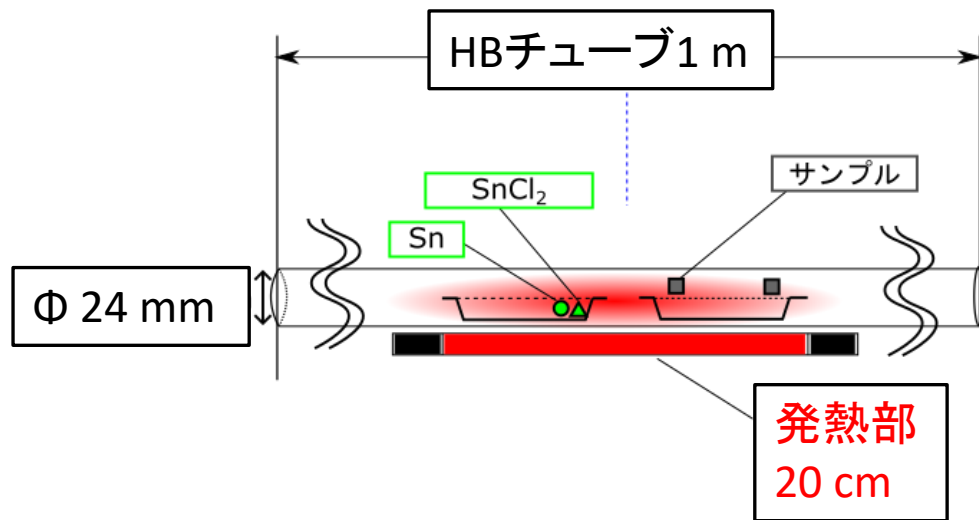
SnやSnCl₂の蒸気圧は、到達真空度より3桁以上高い。



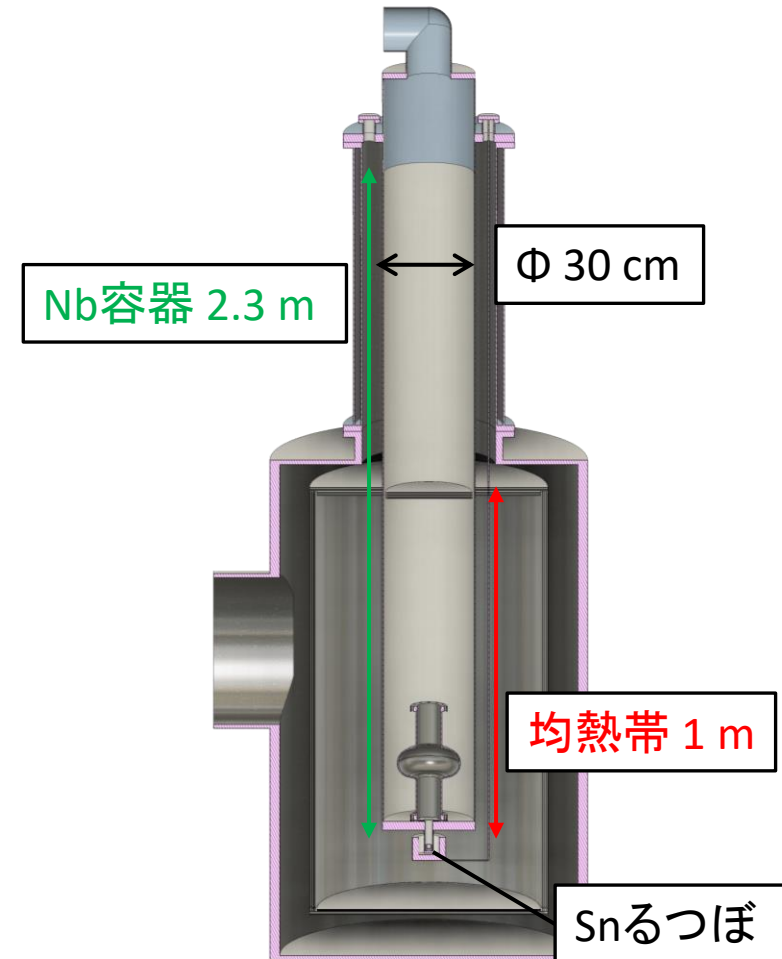
小型成膜装置の
到達真空度
 5×10^{-4} Pa

成膜装置

Nb₃Sn小型成膜装置@KEK



Nb₃Sn空洞成膜装置@KEK



降温時の抵抗測定

16c-C (SnCl₂なし, 核生成過程なし),
17c-C (SnCl₂あり, 核生成過程あり)

転移温度 T_c は,

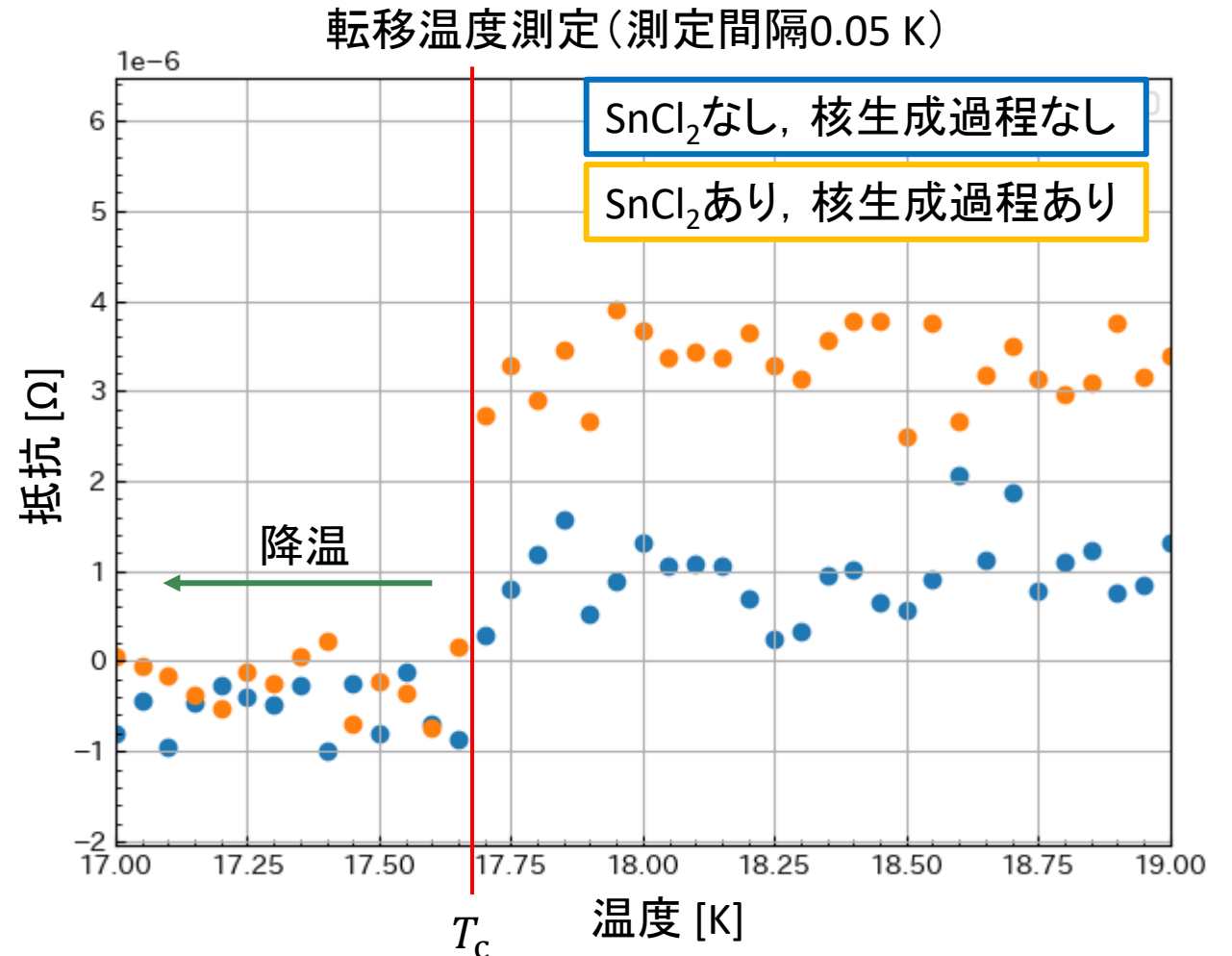
16c-C (SnCl₂なし, 核生成過程なし)

$$T_c = 17.68 \pm 0.03 \text{ K}$$

17c-C (SnCl₂あり, 核生成過程あり)

$$T_c = 17.68 \pm 0.03 \text{ K}$$

昇温時と同様の結果であった。



SnCl₂あり, 核生成過程なしのサンプルに転移温度を測定できるものはなかった。

Nb₃Sn薄膜の断面の例

- Jefferson Labで成膜された膜の断面の画像。
 - 電子後方散乱回折法(EBSD)法
 - 色の違いは配向の違いを表している。
 - 粒径に比べ、厚さは大きい。

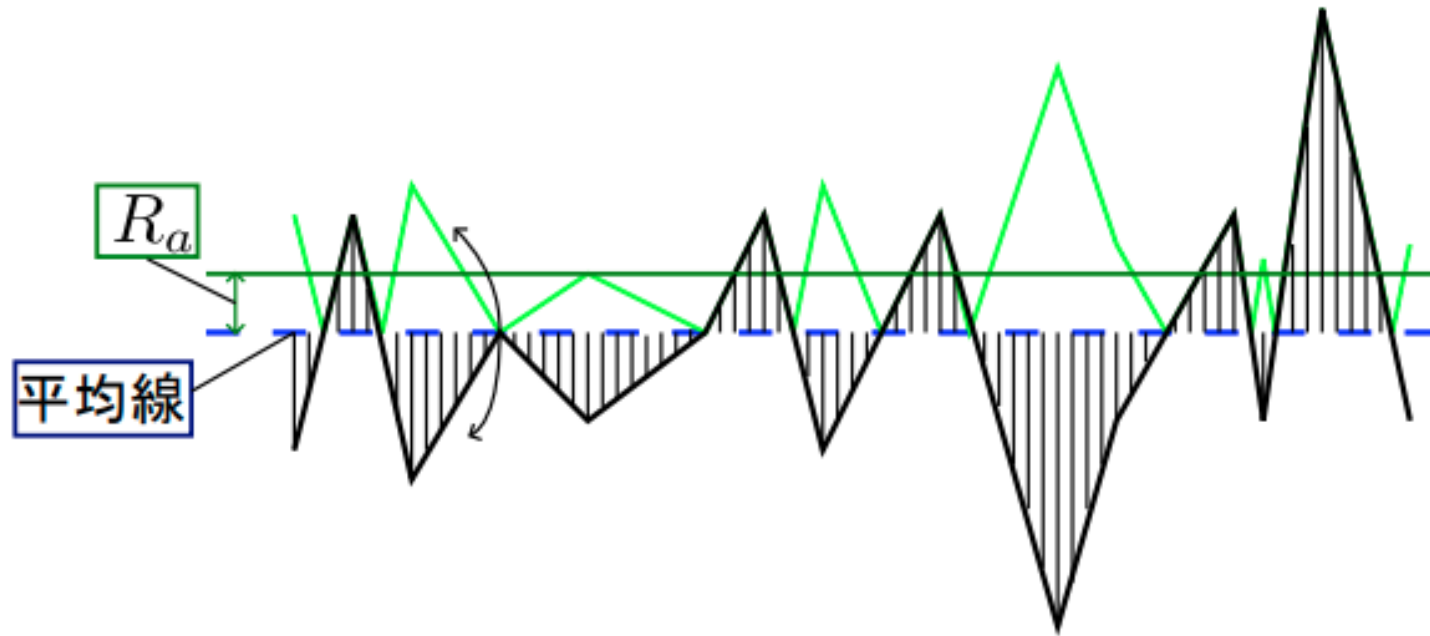


S Posen and D L Hall 2017 Supercond. Sci. Technol. 30 033004

表面粗さ R_a

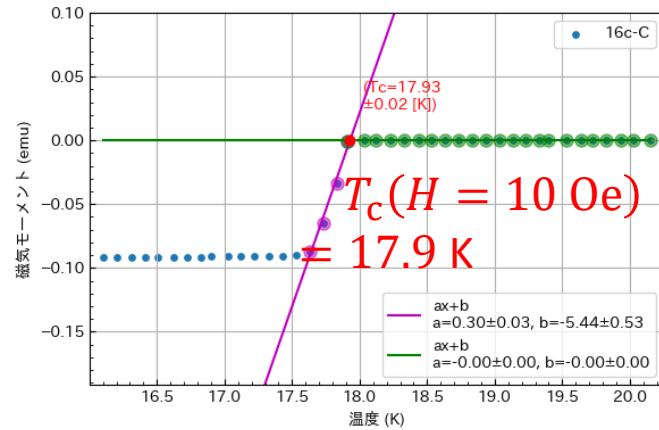
- R_a : 高さの平均と測定点における高さの差の絶対値 R_n の和

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |R_n|$$

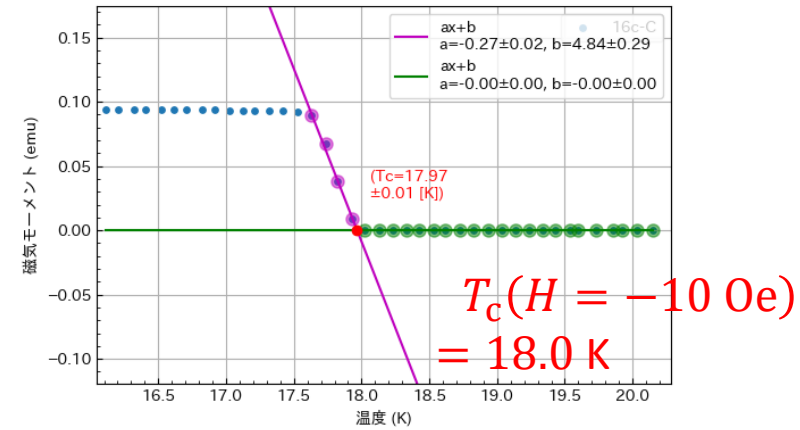


磁化率測定の結果(16c-C)

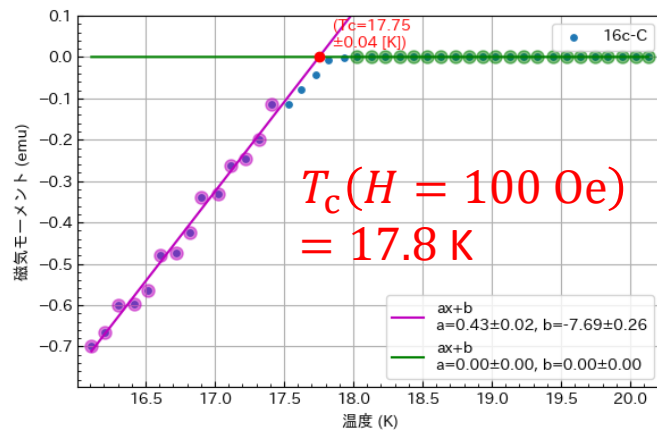
16c-C(SnCl₂なし, 核生成過程なし)の磁化率測定の結果
外部磁場10 Oe



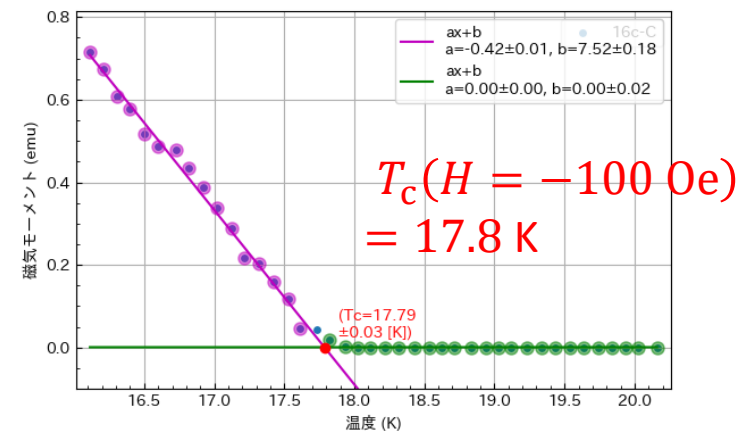
外部磁場-10 Oe



外部磁場100 Oe

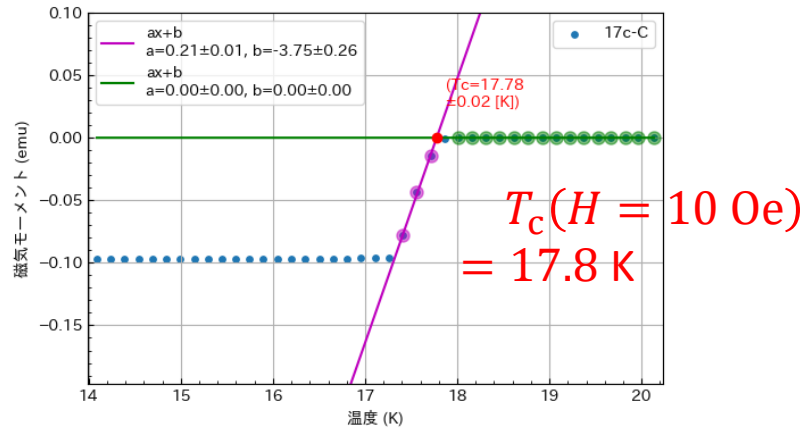


外部磁場-100 Oe

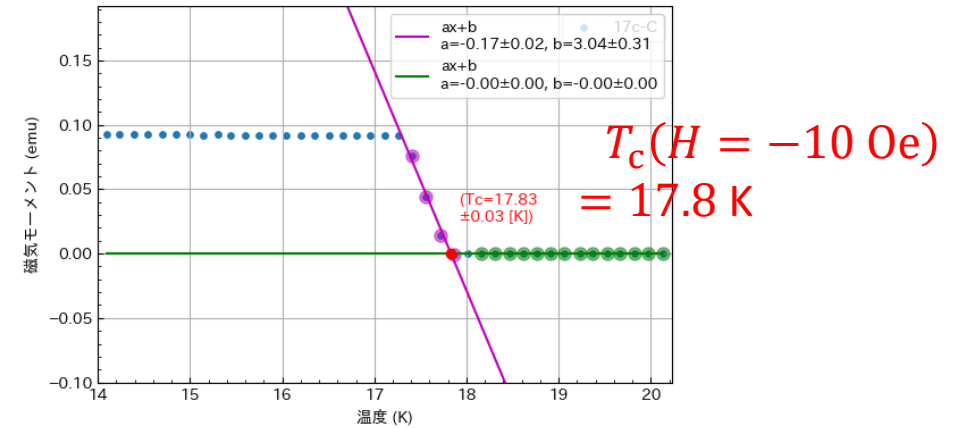


磁化率測定の結果(17c-C)

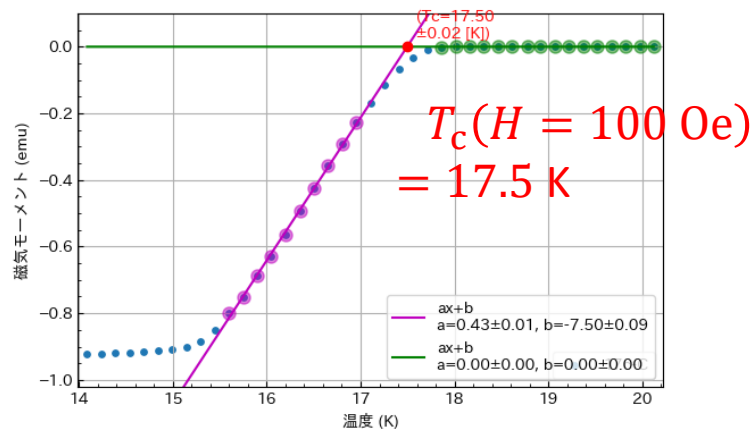
17c-C(SnCl₂あり, 核生成過程あり)の磁化率測定の結果
外部磁場10 Oe



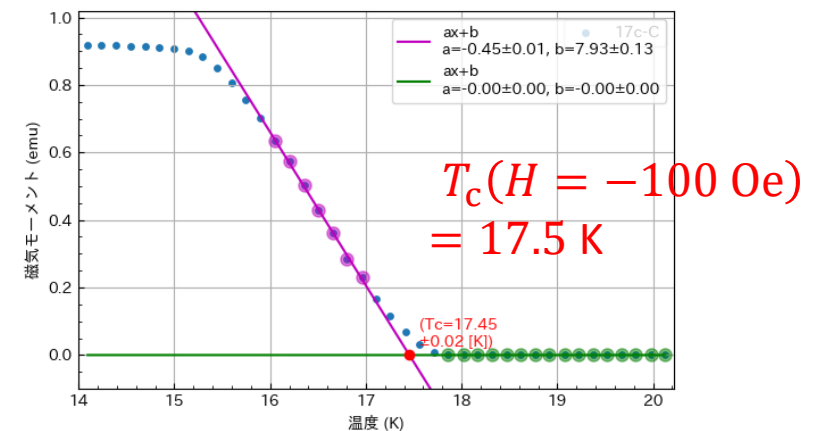
外部磁場-10 Oe



外部磁場100 Oe



外部磁場-100 Oe



核生成過程の条件を変えた成膜結果(表)

●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