

高 Q 値 Nb₃Sn 加速空洞の実現に向けた熱拡散法による単セル空洞への成膜試験および空洞性能試験

FIRST Nb₃SN COATING AND CAVITY PERFORMANCE RESULT FOR HIGH EFFICIENCY Nb₃SN CAVITY AT KEK

高橋光太郎 *^{A)}、井藤隼人^{B)}、梅森健成^{A) B)}、岡田貴文^{B)}、加古永治^{A) B)}、許斐太郎^{A) B)}、阪井寛志^{A) B)}
Kotaro Takahashi^{A)}, Eiji Kako^{A) B)}, Kensei Umemori^{A) B)}, Hiroshi Sakai^{A) B)},
Taro Konomi^{A) B)}, Hayato Ito^{B)}, Takafumi Okada^{B)}
^{A)} The Graduate University for Advanced Studies, SOKENDAI
^{B)} KEK

Abstract

At KEK, Nb₃Sn vapor diffusion R&D for High-Q has just started. We have performed Nb₃Sn coating on niobium samples and evaluated the characteristic of these samples. During sample evaluation, we optimized the cavity coating parameter. After optimized the parameter, we have performed Nb₃Sn coating on TESLA-like 1-cell Nb cavity and measured cavity performance in vertical tests. This poster presents the result of the cavity coating and performance results.

1. はじめに

超伝導空洞の進展はめざましく、特に数 MeV から数十 MeV のエネルギーでの大電流かつ連続運転が可能な小型超伝導加速器は医療および産業分野への応用が期待されている。小型超伝導加速器を普及させるためには、運転・維持コストの面などからクライオクーラーによる冷却が必要であり、加速空洞の低熱負荷化、が求められる。現在、液体ヘリウムを用いる大型冷凍機が必要なニオブ (Nb) 空洞に変わる次世代超伝導加速空洞としてニオブスズ (Nb₃Sn) 加速空洞が注目されている。Nb₃Sn 空洞は 4.2 K において高い Q 値が実現でき、2 K での Nb 空洞ほぼ等しい Q 値である、 1×10^{10} がすでに実現している [1]。そのため、Nb₃Sn 空洞とクライオクーラーを用いることで運転・維持コストが比較的安価な小型超伝導加速器を実現することが可能である。

KEK では、Nb₃Sn 空洞とクライオクーラーを用いたクライオモジュールの実現およびビーム実験に向けて研究を開始した。筆者らが中心となり立ち上げた成膜装置を用いて、Nb 基板に対して Nb₃Sn 成膜を行ってきた。サンプル評価の結果から、空洞への成膜パラメーターを決定し、TESLA-like 型単セル空洞への成膜を行った。成膜した空洞の性能を縦型空洞性能試験によって評価した。本論文では、空洞への成膜結果および空洞性能試験の結果について述べる。

2. 熱拡散法による Nb₃SN 成膜システム

KEK で立ち上げた Nb₃Sn 縦型成膜装置は熱拡散法を用いており、1.3 GHz 空洞では最大 3 セル空洞まで成膜可能である [2]。図 1 に熱拡散法での典型的な成膜パターンを示す。成膜には大きく 3 つの工程がある。Nucleation 工程では、塩化スズ (II)(SnCl₂) を蒸発させ Nb₃Sn 粒の核となる小さな Nb-Sn 化合物を

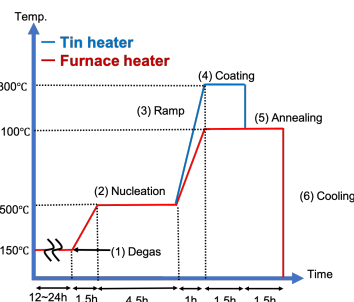


Figure 1: Typical coating parameter at KEK.

生成する。Coating 工程では、スズを蒸発させ Nb₃Sn 成膜を行う。Annealing 工程では、スズを Nb 基板と反応させるまたはスズを基板表面から蒸発させることで表面からスズのみをなくす [1]。

3. サンプル試験

空洞成膜を行う前に、サンプルを用いた成膜試験を繰り返し行い、空洞への成膜条件を決定した。成膜試験では、表面状態、表面のスズ組成比、膜厚、超伝導転移温度を評価した。表面状態および表面のスズ組成比は大きさ 7 mm × 7 mm、厚さ 2.7 mm の空洞グレードの Nb 板を用い、膜厚および転移温度は 4 mm × 50 mm、厚さ 0.1 mm、RRR が約 30 の Nb 箔を用いて評価した。変化した成膜条件は Coating 工程の時間・温度と Annealing 工程の時間である。Nucleation 工程はすべて 500°C・4.5 時間とした。表面観察と組成比測定はそれぞれ走査型顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて評価した。また、Nb₃Sn 膜厚は成膜後の Nb 箔をレジンに埋め込み断面を研磨し、SEM を用いて評価した。転移温度は磁気特性測定システムを用いて、印加磁場ごとの温度対反磁化測定を行い評価を行った。表 1 に代表的な成膜条件とその時のサンプルの測定結果を示す。図 2 にサンプル 9th とサンプル 23th の表面 SEM 図

* kotaro@post.kek.jp

Table 1: Sample Coating Results

Number of coating	2nd	4th	9th	11th	23rd
Coating Time [h]	6.5	1.5	1.5	1.5	3.0
Coating Temp.(Furnace) [°C]	1100	1200	1100	1100	1100
Coating Temp.(Tin heater) [°C]	1300	1400	1400	1400	1400
Annealing Time[h]	1	1.5	1.5	0	0
T_c [K]	16.1±0.1	11.1±0.1	18.0±0.2	17.9±0.4	18.1±0.1
Thickness[μm]	1.7±0.4	-	1.7±0.2	1.3±0.3	1.5±0.3
Sn at%	22.8	18.2	24.1	23.5	24.0
Voids	☑	☑	☑	none	none

を示す。熱拡散法による Nb₃Sn 成膜では、図 3 のような異常成長領域によって空洞性能が悪化することが知られているが、試験サンプルのすべてでこの異常成長領域が見られる結果となった [3]。

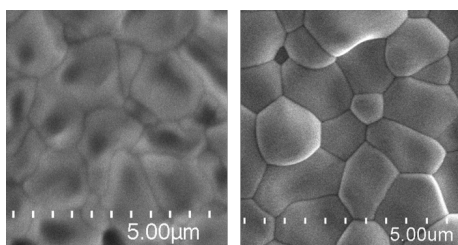


Figure 2: Sample surface image of SEM. Left image is surface with void (9th coating). Right image is surface without void (23rd coating).

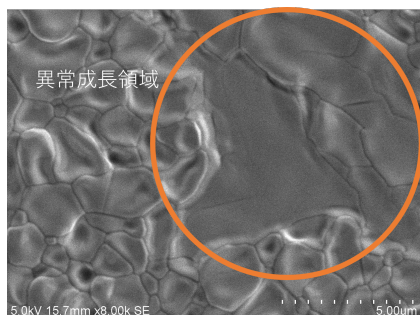


Figure 3: Surface of sample 9th with anomalously large grains image of SEM.

Annealing 工程を 1.5 時間で成膜したサンプル 9th では、Nb₃Sn 粒の表面が凹んでいた。このような凹みがあると空洞性能が低下することが報告されている [4]。しかし、サンプル 9th と Coating 工程の温度・時間が同じかつ Annealing 工程を行わなかったサンプル 23rd では凹みは観察されなかった。

サンプルの転移温度測定および組成比測定では、文献値の 18 K、25 原子パーセント (at%) に対してサンプル 9th、11th、23rd では概ね一致していることが確認できた [5]。一方で、特にサンプル 4th では転移温度とスズ組成比はそれぞれ 11.1±0.1 K、18.2 at% であり、上記の値から大きく外れる結果となった。サンプル 4th の組成比が低い理由は、サンプル 4th の成膜では Coating 工程が 1200°C であるためスズの拡散速度が速く、Nb 基板の深くまでスズが拡散したこ

とで表面の組成比が低下したと推測される。Nb₃Sn の転移温度はスズ組成比が 25 at% よりも低い場合、18 K よりも低くなるため、スズ組成比が低いサンプル 4th の転移温度は 18 K よりも低くなったと考えられる [5]。

以上の測定結果から、空洞への成膜条件は転移温度が高く、表面に凹みがないサンプル 23rd の成膜条件と同一のものにした。

4. 空洞への成膜

成膜装置においてサンプル試験で決定した条件で TESLA-like 型単セル空洞に対して成膜を行った。成膜品質を評価するために、Nb 箔および Nb 板を空洞に吊るし同時に成膜を行い、評価用サンプルを作成した。図 4 に成膜時の空洞およびサンプルのセットアップの概略図を示す。成膜用空洞は成膜前に電解研磨で 20 μm 程度表面を研磨した後、高圧超純水で内部を洗浄した。空洞を成膜チャンバーに設置し、空洞、成膜チャンバー、真空排気系を 150 °C で約 9 時間脱ガスした後に、サンプル 23th と同様の条件で成膜を行った。成膜条件は、Nucleation 工程 500°C・4.5 時間、Coating 工程 1100°C・3 時間、Annealing 工程なしである。図 5 に成膜時の温度・圧力プロファイルおよび残留ガスの質量の分圧を示す。図 5 の各質量の分圧から、500°C では Mass36(HCl)、Mass72(Cl₂) の分圧が高くなっている。これらの分圧は Nucleation 工程で蒸発した SnCl₂ に由来すると考えられる。また、Mass18(H₂O) の分圧も高いが、これは脱ガス工程が不十分であったためと考えられる。図 6 に成膜前後

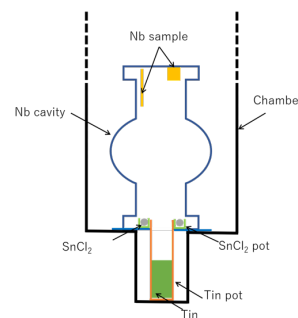


Figure 4: Coating setup for the TESLA-like single-cell cavity. Witness samples were placed inside on the cavity for evaluating Nb₃Sn coating quality.

の空洞内面の様子を示す。どちらも空洞上部から下部に向けて撮影したものである。図 6 左は、成膜前

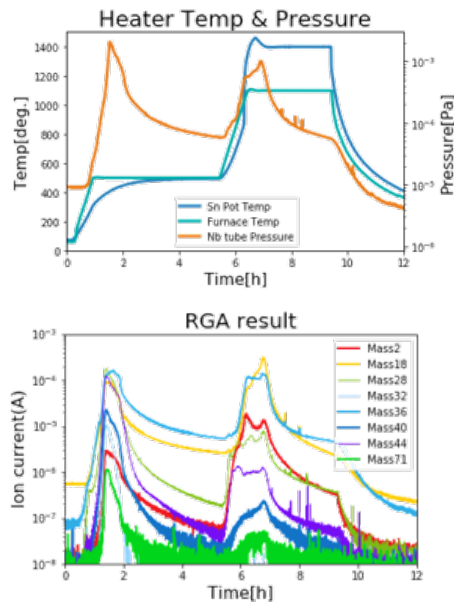


Figure 5: Top: Temperature profile of cavity coating. In coating process, furnace temperature was 1100°C and tin heater temperature was 1400°C Bottom: Partial pressure of cavity coating.

の電解研磨直後の様子であり、金属光沢が見られたが、成膜後は先行研究と同様に図 6 右のように成膜された Nb₃Sn によって金属光沢のない表面となっていた [6,7]。空洞と同時に成膜した評価用サンプルの



Figure 6: Left: Cavity inner surface before coating. Right: Cavity inner surface after coating.

表面および転移温度を評価した。図 7 に評価用サンプルの表面を示す。評価サンプル表面には異常成長領域は観察されなかった。これは、成膜した空洞の形状とサンプルホルダーの形状が異なるためだと推察される。また、サンプルのスズ組成比は 23.9 ± 2.0 at% であり、サンプルの転移温度は 17.9 ± 0.1 K であった。以上の結果からサンプル 23rd および文献値のスズ組成比の値に近く、空洞に対して Nb₃Sn 成膜が成功したことが示唆される。

5. 空洞性能試験結果

空洞への成膜後に、空洞性能を評価した。また、空洞冷却時に 18 K 付近での赤道部の磁場変化測定を行った。

空洞性能試験では、空洞発熱箇所の測定のためにカーボン温度計、空洞温度測定のためにセルノックス温度計、超伝導転移時の空洞の磁場変化を測定す

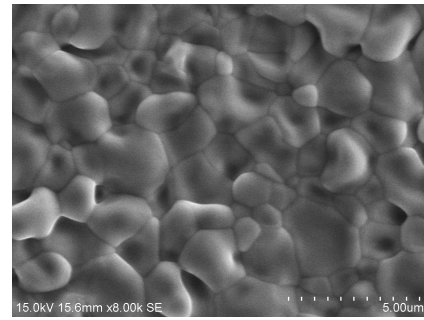


Figure 7: SEM image of witness samples. The sample was coated with the cavity.

るためにフラックスゲート磁束計を設置した。図 8 に空洞に設置後の温度計および磁束計を示す。図 9 に縦型空洞性能試験時の温度計および磁束計位置を示す。セルノックス温度計は、超伝導転移時の温度差を測定するために上下アイリス部と赤道部に設置した。フラックスゲート磁束計は、0° と 120° では空洞上下方向 (Z 軸)、空洞赤道方向 (θ 軸)、空洞径方向 (R 軸) に設置した。また、240° では Z 軸と θ 軸にフラックスゲート磁束計を設置した。縦型空洞性能試

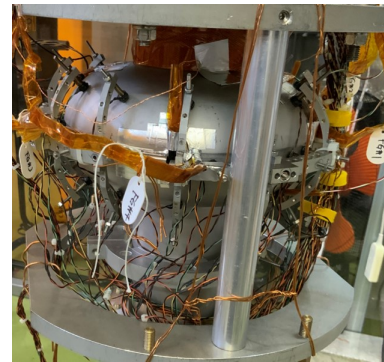


Figure 8: Photograph of the carbon sensors and flux gate sensors.

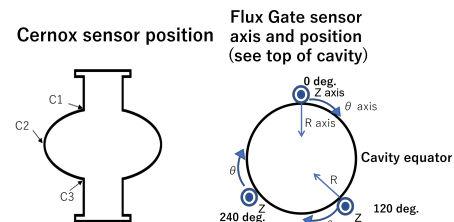


Figure 9: Schematics of sensor position in vertical cavity test. Left schematic is Cernox sensors position. Cernox sensors were placed top iris, bottom iris and equator. Right schematic is flux gate sensors position. Flux gate sensors were placed at 0 degrees, 120 degrees and 240 degrees.

験では空洞温度 4.2 K および 4 K 以下で測定を行った。図 10 に 4.2 K での空洞試験結果を示す。また、図 11 に 4 K 以下での測定結果を示す。どちらの測定

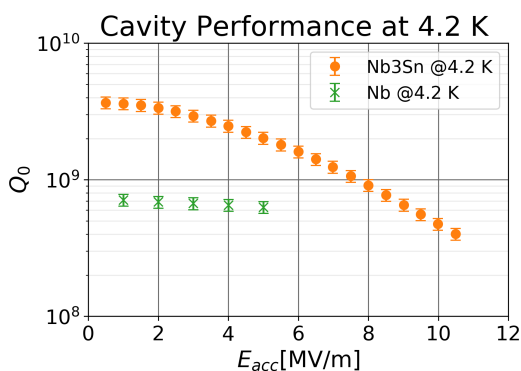


Figure 10: Cavity performance measurement result at 4.2 K. Orange plots show cavity performance after Nb₃Sn coating and green plots show cavity performance before coating.

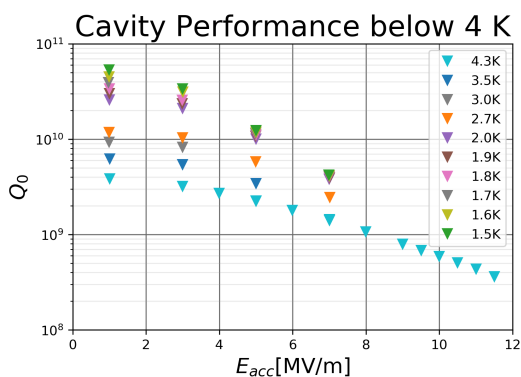


Figure 11: Cavity performance measurement result below 4 K. In this measurement, cavity temperature difference between top and bottom iris around 18 K was 0.01 K.

でも、測定時の超伝導転移時のアイリス間の温度差 ΔT (図9 C1 と C3 の温度差) は 0.01 K である。4.2 K での測定では、加速電界 E_{acc} が 1 MV/m のときに Q 値が 3.9×10^9 であった。しかし、空洞温度を下げると Q 値が上昇し、空洞温度が 2 K のときには Q 値は 2.5×10^{10} となった。4.2 K の測定では、加速電界 E_{acc} が 11 MV/m のときに赤道部の 42° から 72° の範囲で発熱しクエンチした。

また、図 10 と図 11 と同様の測定を ΔT が 0.20 K, 0.23 K, 1.0 K でも行った。それぞれの ΔT での 4 K 以下の空洞性能測定結果から、BCS 抵抗と残留抵抗の ΔT 依存性を求めた。図 12 に加速電界ごとの BCS 抵抗および残留抵抗の ΔT 依存性を示す。磁場変化測定では、外部印加磁場が 0 mG, ± 50 mG, ΔT が 0 K, 1 K のときの磁場変化を測定した。図 13 に各軸での Nb₃Sn 膜の超伝導転移前後での磁場変化を示す。図 13 から、 ΔT が 0 K のときは外部磁場によらず磁場変化はほとんど測定されなかった。しかし、 ΔT が 1 K のときは数 mG 程度磁場が変化した。

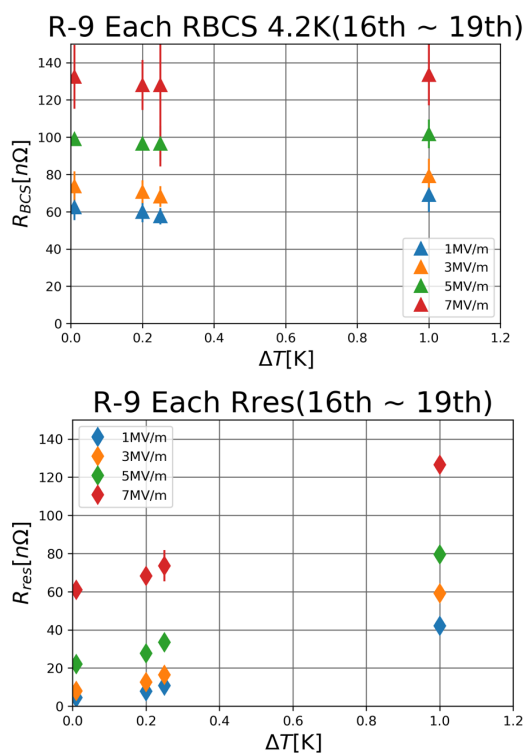


Figure 12: ΔT dependence of R_{BCS} (top) and R_{res} (bottom) in each E_{acc} . The horizontal axis is ΔT , and the vertical axis is R_{BCS} and R_{res} . R_{BCS} was almost constant regardless of ΔT . R_{res} increased depending on ΔT .

6. 議論

今回成膜した空洞は同時に成膜した評価用サンプルの結果から Nb₃Sn が成膜されたと考えられるが、Q 値は 3.9×10^9 と先行研究で得られている 1×10^{10} には及ばなかった [1]。これは、Nb₃Sn 膜への炭素などの不純物の混入、成膜時に Nb₃Sn 以外の Nb-Sn 化合物が生成された、表面にスズが残留したことが推察される。炭素などの不純物の混入は、成膜時にクリーンブースを設置していなかったことが原因だと考えられる。また、今回の成膜では Annealing 工程を行わなかったため、スズが十分に反応せず転移温度が低い Nb₃Sn 以外の Nb-Sn 化合物が生成された可能性がある [5]。さらに、表面に反応しなかったスズが存在する可能性がある。スズも超伝導体であり転移温度は約 3.7 K である [8]。Nb₃Sn よりも低い転移温度の超伝導物質は超伝導ギャップを減少させ表面抵抗を増加させる [9]。そのため、Nb₃Sn 以外の Nb-Sn 化合物やスズが表面に存在する場合、表面抵抗が増加し Q 値が悪化すると考えられる。

次に、空洞性能への熱起電力由来の磁場トラップの影響について述べる。図 12 から、アイリス間の温度差 ΔT によらず BCS 抵抗はほぼ等しい。しかし、残留抵抗は ΔT に依存して大きくなる。これは、 ΔT がある場合に発生する熱起電力由来の磁場をトラップし残留抵抗が増加したことを示している。

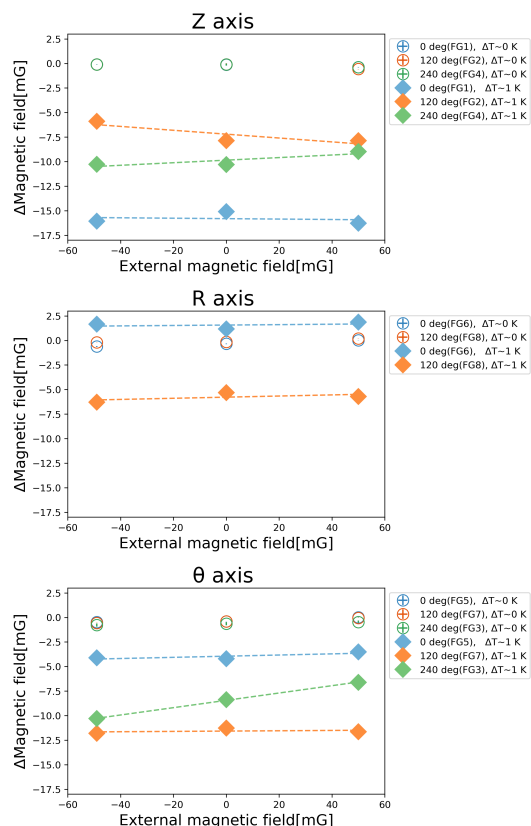


Figure 13: External magnetic field vs Flux change between normal state and superconducting state. Circle plots show magnetic field change when ΔT was 0 K and diamond plots show magnetic field change when ΔT was 1 K.

最後に、空洞の超伝導転移時の磁場変化について述べる。図 13 では、 ΔT が 0 K のときは外部磁場によらず磁場変化はほとんど測定されなかった。しかし、 ΔT が 1 K かつ外部磁場が 0 mG のとき、超伝導転移前後で数 mG 磁場が変化した。これは熱起電力由来の磁場を Nb₃Sn 膜がトラップしたためだと考えられる。一方で、外部磁場が ± 50 mG のときは熱起電力由来の磁場トラップと磁場排斥の両方が発生すると考えられる。Nb 空洞の場合、外部磁場の量に比例して赤道部の磁場が変化する [10, 11]。しかし、 ΔT が 1 K かつ外部磁場が ± 50 mG のときの磁場変化は ΔT が 1 K かつ外部磁場が 0 mG のものとほぼ同じであった。この測定結果から、今回測定した Nb₃Sn 空洞では磁場排斥効果は測定されなかったと言える。Nb₃Sn 空洞の超伝導転移時の磁場変化では磁場排斥の効果は非常に小さく、熱起電力由来の磁場トラップが支配的であることが示唆される。

7. まとめ

KEK では熱拡散法による Nb₃Sn 成膜装置を立ち上げ、高効率 Nb₃Sn 空洞に向けた研究を進めている。サンプル試験を通して、現状では空洞性能がもっとも高くなると考えられる成膜条件、Nucleation 500°C・4.5 時間、Coating 工程 1100°C・3 時間、Annealing 工

程なし、を得た。その後、熱拡散法によって Nb 空洞に対して Nb₃Sn 膜を成膜した。空洞性能を評価した結果、空洞の Q 値は空洞温度 4.2 K および加速電界 1 MV/m で 3.9×10^9 であった。また、超伝導転移時の磁場変化測定では熱起電力由来の磁場トラップが支配的である測定結果を得た。

今後、不純物の混入を防ぎ空洞性能を向上させるためにクリーンブースを設置し、Q 値が 1×10^{10} を超える成膜条件を探索する。加えて、超伝導転移時の磁場変化の詳細な評価を行っていく。

謝辞

本研究は TIA かけはし TK20-035 の助成をうけたものです。

参考文献

- [1] S. Posen and D. L. Hall. Nb₃Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects. *Superconductor Science and Technology*, 30(3):033004, 2017.
- [2] K. Takahashi, K. Umemori, T. Konomi, H. Sakai, E. Kako, H. Ito, and T. Okada. Design and construction of Nb₃Sn vapor diffusion coating system at KEK. In *SRF2021*, 2021.
- [3] D. Hall, J. Kaufman, M. Liepe, R. Porter, and J. Sears. First Results From New Single-Cell Nb₃Sn Cavities Coated at Cornell University. In *IPAC '17*, page MOOCA2, 2017.
- [4] Z. Yang, H. Guo, Y. He, C. Li, Z. Lin, M. Lu, T. Tan, P. Xiong, S. Zhang, and S. Zhang. Development of nb₃Sn cavity coating at imp. In *SRF '19*, page MOP003, 2019.
- [5] A. Godeke. A review of the properties of nb₃Sn and their variation with a 15 composition, morphology and strain state. *Superconductor Science and Technology*, 19(8):R68, 2006.
- [6] S. Posen and M. Liepe. Advances in development of nb₃Sn superconducting radio-frequency cavities. *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, 17:112001, Nov 2014.
- [7] U. Pudasaini, G. Ereemeev, C. E. Reece, J. Tuggle, and M. J. Kelley. Analysis of RF losses and material characterization of samples removed from a nb₃Sn-coated superconducting RF cavity. *Superconductor Science and Technology*, 33(4):045012, feb 2020.
- [8] W.J. De Haas, J. De Boer, and G.J. Van den Berg. The electrical resistance of cadmium, thallium and tin at low temperatures. *Physica*, 2(1):453 - 459, 1935.
- [9] T. Kubo and A. Gurevich. Field-dependent nonlinear surface resistance and its optimization by surface nanostructuring in superconductors. *Phys. Rev. B*, 100:064522, Aug 2019.
- [10] A. Romanenko, A. Grassellino, D.A. Crawford, A.C. and Sergatskov, and O. Melnychuk. Ultra-high quality factors in superconducting niobium cavities in ambient magnetic fields up to 190 mg. *Applied Physics Letters*, 105(23):234103, 2014.
- [11] S. Posen, M. Checchin, A. C. Crawford, A. Grassellino, M. Martinello, O. S. Melnychuk, A. Romanenko, D. A. Sergatskov, and Y. Trenikhina. Efficient expulsion of magnetic flux in superconducting radiofrequency cavities for high q 0 applications. *Journal of Applied Physics*, 119(21):213903, 2016.