

4 K 高 Q 値運転可能な超伝導加速空洞のための 電気メッキ法による Nb₃Sn 成膜

NB₃SN FORMATION USING ELECTROPLATING METHOD FOR 4K HIGH-Q OPERABLE SRF CAVITY

井藤隼人^{#, A)}, 早野仁司^{A)}, 文珠四郎秀昭^{A)}, 柏木茂^{B)}, 本多史憲^{B)}, 菊池章弘^{C)}

Hayato Ito^{#, A)}, Hitoshi Hayano^{A)}, Hideaki Monjushiro^{A)}, Shigeru Kashiwagi^{B)}, Fuminori Honda^{B)}, Akihiro Kikuchi^{C)}

^{A)} KEK

^{B)} Tohoku University

^{C)} NIMS

Abstract

Forming Nb₃Sn onto the inner surface of the SRF cavity allows us to operate the cavity with 10¹⁰ Q value at around 4 K instead of the usual 2 K operation, since Nb₃Sn becomes superconducting at twice as high temperature as standard SRF material Nb. Also, the superheating field H_{sh} of Nb₃Sn is twice as that of Nb. Here, H_{sh} is the ultimate limit for an ideal superconductor. this twice H_{sh} would mean an accelerating gradient of nearly 100 MV/m, which would be extremely beneficial accelerator applications. However, this gradient is far from being realized and alternative formation methods is expected instead of the conventional method. An electroplating method has been developed at FNAL for pursuing the promise of the alternative method. In order to advance the research on this method, KEK has started electroplating of Nb₃Sn with the same method but different plating solutions under the US-Japan cooperation. The thermal treatment and characterization of Nb₃Sn samples have been performed in the cooperation of NIMS and Tohoku University. In this paper, the evaluation of the Nb₃Sn samples and the progress on surface treatments since the year 2019 are reported.

1. はじめに

超伝導加速空洞における加速勾配の理論的境界は空洞内の過熱臨界磁場で決まると考えられている。Nb 製超伝導加速空洞は長年の研究から 50 MV/m (~210 mT) を超えるような空洞も報告されており[1, 2], Nb の過熱臨界磁場 (240 mT) の観点からさらなる高加速勾配化は見込めないと予想される。これに対し、Nb₃Sn の過熱臨界磁場は 450 mT 程度であることから Nb₃Sn 超伝導加速空洞に関しては、Nb 空洞の 2 倍の加速勾配が期待できる。また、Nb₃Sn の超伝導転移温度は 18.3 K と Nb (9.2 K) の約 2 倍の温度であるため、2 K での Nb 空洞の Q 値と同等の Q 値を 4 K の温度域で実現することができる。以上のことから、Nb₃Sn は超伝導加速空洞の材料として Nb にかわる有力な候補となっている。

Nb₃Sn の超伝導加速空洞への応用は 1980 年代に Wuppertal 大学による Sn 熱拡散法を用いた研究から始まった[3]。現在では FNAL、JLab、Cornell 大学などをはじめとする世界中の研究機関で Sn 熱拡散法を用いた Nb₃Sn 空洞の研究が盛んに行われており、従来の Nb 空洞が 2 K で達成していた Q 値 (10¹⁰ オーダー) を 4.2 K において達成している。しかしながら、最大加速勾配は 22.5 MV/m 止まりであり、理論的に予想されるような高い加速勾配は達成できていない[4]。

Sn 熱拡散法では、真空炉内で空洞と Sn を加熱し、加熱された Sn は蒸気として空洞内部へ拡散される。

拡散した Sn は空洞内壁へ付着し、加熱された空洞内壁で Nb と Sn の拡散反応により Nb₃Sn を形成する。この Nb-Sn 二元系の反応では、Nb₃Sn は 930°C 以上で Sn の 18 ~ 25% の間に形成される。845°C 以下では、NbSn₂ や Nb₆Sn₅ といった非超伝導相の化合物も形成される恐れがある (Fig. 1 参照)。また、Sn 熱拡散法では超伝導加速空洞のような複雑な形状の内壁に、均一に Sn を拡散させることは難しいと考えられる。

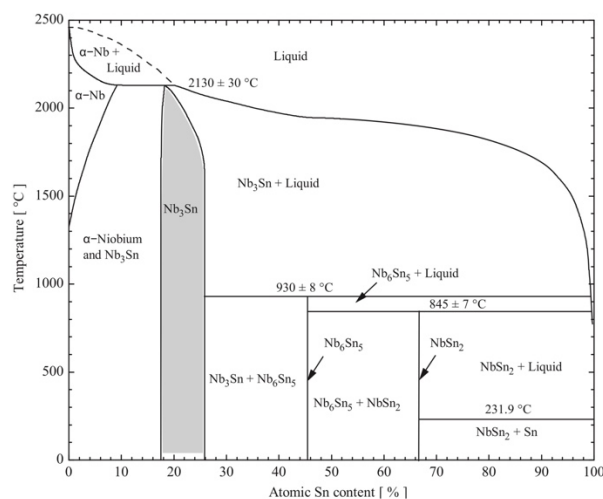


Figure 1: Phase diagram of Nb-Sn binary system [5].

そこで、本研究では Sn 熱拡散法にかわる新たな Nb₃Sn 膜形成の方法としてメッキ法を用いた Nb₃Sn

hayato.ito@kek.jp

層の形成を試みた。メッキ法は低コストかつ処理が簡単であり、さらに超伝導加速空洞の複雑な形状にも均一に処理を行うことができる。加えて、Nb と Sn 層の間に Cu 層をはさみ、Nb-Cu-Sn 三元系の拡散反応により Nb_3Sn を形成するブロンズ法を空洞に応用することで、熱処理温度を $700^{\circ}C$ まで下げることが可能にし、さらに $NbSn_2$ や Nb_6Sn_5 といった非超伝導相の化合物の形成を抑制することができる。

2. メッキ法による Nb_3Sn 膜形成

本研究では FNAL での先行研究[6]をもとに KEK でのメッキ環境の構築を行い、NIMS の協力のもとメッキサンプルの熱処理を行った[7]。Figure 2 に堆積層の順序を示す。まず、含リン銅板をアノード極板としてノーシアンストライク銅メッキにより、Nb 板表面に Cu の薄い層 (シード Cu 層) を堆積させる。次に、得られた Cu-Nb サンプルに対して Sn 板をアノード極板として酸性スズメッキを用いて Sn 層を堆積させる。最後に、得られた Sn-Cu-Nb サンプルに対して無酸素銅板をアノード極板としてピロリン酸銅メッキを用いて Cu 層 (バリア Cu 層) を堆積させる。均一かつ密着性の良いメッキを行なうといった観点からアルカリ脱脂、電解脱脂、エッチング、デスマットをメッキの前処理として行った。

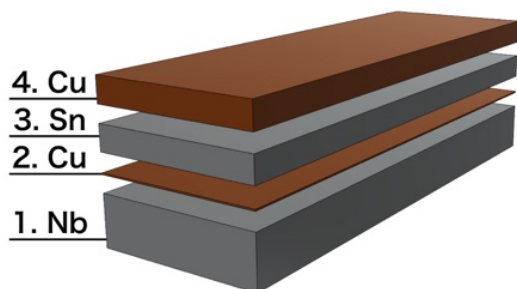


Figure 2: Schematic which shows the sequence of each electroplating layer in our electroplating method.

3. 実験

3.1 電気メッキ

本研究では、KEK 化学棟のドラフト内でメッキを行い、メッキ溶液の温度を一定に保つために恒温水槽の中でメッキを行った。Figure 3 に実際の超伝導加速空洞に用いられる Nb 板と同じ Nb 板材 (残留抵抗率 $RRR > 300$ 、厚さ 2.8 mm 東京電解株式会社製 Nb 板材ファイナグレイン) に対して電気メッキを行った際の各メッキ処理後のサンプル表面の写真を示す。Figure 3 はシード Cu 層を $2\ \mu m$ 、Sn 層を $10\ \mu m$ 、バリア Cu 層を $10\ \mu m$ に狙ってメッキしたものであるが、厚みを様々に変えても、同様の光沢があるメッキが行えた。

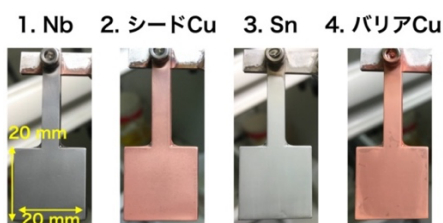


Figure 3: Picture of sample at each electroplating step.

3.2 熱処理

Nb_3Sn 層形成のための熱処理を NIMS にて行った。Figure 4 に熱処理のステップを示す。ステップは3段階あり、最初のステップでは Sn の融点よりわずかに低い $214^{\circ}C$ で 72 時間キープすることでメッキ層のストレスを緩和し、さらに Sn 層と Cu 層間の拡散を開始する。2 番目のステップでは $458^{\circ}C$ で 10 時間キープすることで液体 Sn 相が形成され、かつ Nb と Cu との拡散が開始する。そして、最後のステップでは $700^{\circ}C$ で 24 時間かけて Nb_3Sn 層を形成する。上記の熱処理は 10^{-3} Pa オーダーの真空中で行った。

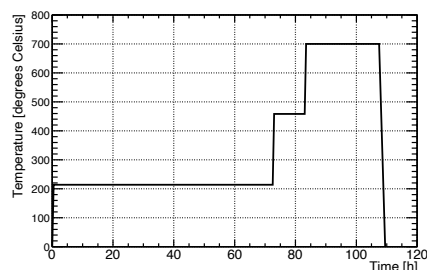


Figure 4: Heat treatment profile for formation of Nb_3Sn layer.

3.3 ブロンズ層除去

熱処理後のサンプル表面にはブロンズ層が析出しており、本電気メッキ法を超伝導加速空洞に応用するためには、このブロンズ層を取り除くことが必須である。そこで、本研究では化学的アプローチからブロンズ層を取り除く方法を検討した。Table 1 に試験した化学薬品とブロンズ層との反応性についてまとめる。

Table 1: Reactivity of Each Chemical Solution to the Bronze Layer

化学溶液	反応性
$HNO_3 : H_2O = 1 : 1$	無
$HNO_3 : H_2O = 30 : 5$ (at $60^{\circ}C$)	無
HCl	無
$HCl : H_2O_2 = 1 : 1$	無
BCP ($HNO_3 : HF : H_3PO_4 = 1 : 1 : 1$)	有
王水 ($HCl : HNO_3 = 3 : 1$)	有

以下に反応性のあった BCP と王水によるブロンズ層除去試験について述べる。

1. BCP 処理

FNAL で製作されたサンプルに対して室温の BCP 液を用いたブロンズ層除去試験を行った。処理時間を 1 分、1.5 分、3 分と 3 段階に分けて BCP 処理を行い、処理時間毎にサンプル表面の SEM 観察と EDS による組成分析を行った (Fig. 5 参照)。観察結果として、BCP 処理時間 1.5 分のサンプルでは基板 Nb が表面に現れ出し、BCP 処理時間 3 分のサンプルでは Nb₃Sn 層が完全に消失した。この結果から、BCP を用いてブロンズ層が除去できることが示されたが、同時に、Nb₃Sn 層も BCP に対して活性であることが示された。

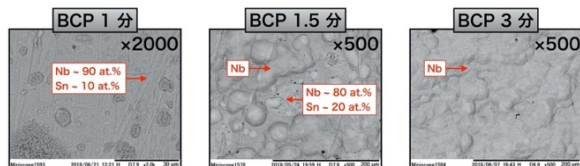


Figure 5: SEM/EDS results for FNAL samples after each BCP treatment.

2. 王水処理

KEK で製作したサンプルに対して室温の王水を用いたブロンズ層除去試験を行った。30 分ほどの王水処理でブロンズ層を除去できたが、Nb₃Sn 層の王水に対する安定性を試験するため、合計 3 時間の王水処理を行った。Figure 6 に王水処理前と処理後のサンプル表面の写真と SEM 観察、EDS による組成分析結果を示す。王水処理前に存在したブロンズ層は 30 分間の王水処理で取り除かれ、表面には Nb₃Sn 層が現れた。最終的に 3 時間の王水処理では Nb₃Sn 層に変化がなかったことから、Nb₃Sn 層は室温の王水に対して安定であり、ブロンズ層の除去には王水処理が適切であると結論づけた。

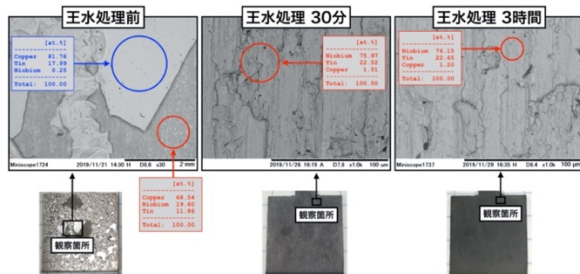


Figure 6: SEM/EDS results for KEK samples before and after each aqua regia treatment.

また、王水処理を施す前のサンプルと王水処理を施した後のサンプルに対して断面 SEM 観察を行った。王水処理を施す前のサンプル (Fig. 7 左図) では、最表面にブロンズ層が存在することが確認でき、その下に厚さ 10 μm の Nb₃Sn 層が確認できる。王水処理を施した後のサンプル (Fig. 7 右図) では、ブロンズ層が除去できていることが確認できるが、表面に暴露された Nb₃Sn 層には Nb₃Sn のグレインのようなものが存在し、それらの境界面には亀裂が走っていることが確認できる。また、Nb₃Sn 層の厚さはグ

レインを考慮しないと 5 ± 2 μm であり、グレインまで考慮すると 9 ± 2 μm である。その他の王水処理を行う前の 3 つサンプルに対しても同様に断面観察を行い、そのすべてのサンプルで厚さ 10 μm 程度の Nb₃Sn 層が確認できたことから、Nb₃Sn 層の表面では Nb₃Sn が形成されていない領域が存在し、その領域が王水処理により除去されたことで Nb₃Sn のグレインが表面に顕になったと推測される。

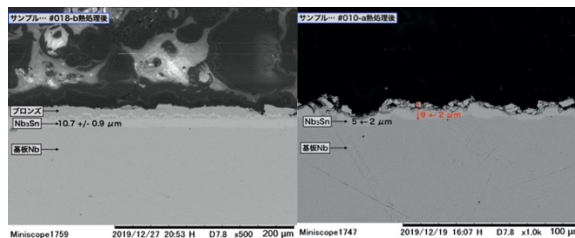


Figure 7: SEM cross-sectional observation of samples before aqua regia treatment (left figure) and after each aqua regia treatment (right figure).

4. T_c 測定結果

サンプル番号 010-a, 014-a, 016-a, 018-b の 4 つのサンプルに対して、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターにて物理特性測定システム (PPMS, カンタムデザイン社製) を用いて 4 端子法による電気抵抗測定を行い、超伝導転移温度 (T_c) を決定した。各サンプルから 3 mm × 11 mm の短冊を切り出し (Fig. 8 赤枠)、中心から 1, 2, 3 と番号付けし、それぞれの短冊に対し電気抵抗測定を行った。測定電流値は 1 ~ 5 mA であり、Nb₃Sn 層の厚さが 10 μm 程度であることから、Nb₃Sn のみが超伝導状態である温度領域での電流密度は 3.3 ~ 17 A/mm² 程度である。010-a サンプルに対しては王水処理を施したが、その他の 014-a, 016-a, 018-a サンプルはブロンズ層が残ったまま電気抵抗測定を行った。Figure 8 に 010-a サンプルの切り出し位置 1 (010-a-1 サンプル) の電気抵抗の温度依存性の結果を示す。T_c は電気抵抗がゼロに降下する中点の温度で決定しており、010-a-1 サンプルでは T_c = 17.5 K であった。また超伝導転移幅は 0.32 K であり、シャープな転移であることを確認した。

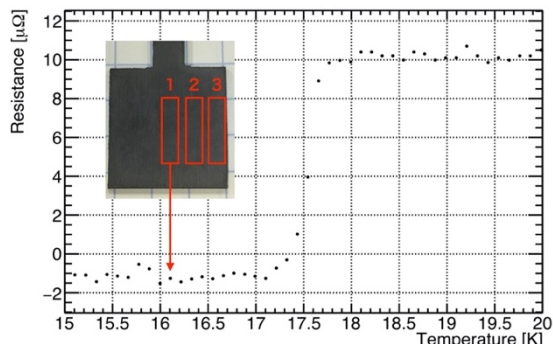


Figure 8: T_c measurement result of 010-a-1 sample.

Table 2: Current Density and Processing Time of Plating for Each Sample, and T_c and Its Average Value for Each Cutout Position

メッキ番号	サイズ	seed Cu		Sn		barrier Cu		①		②		③		平均 T_c
		電流密度	時間	電流密度	時間	電流密度	時間	T_c	転移幅	T_c	転移幅	T_c	転移幅	
010a	1mm * 20mm * 20mm	2 A/dm ²	10 分	4 A/dm ²	7.5 分	4 A/dm ²	15 分	17.5	0.32	17.5	0.43	17.5	0.45	17.5
014a	1mm * 20mm * 20mm	2 A/dm ²	2.5 分	4 A/dm ²	20 分	4 A/dm ²	15 分	17.1	0.81	17.4	0.43	17.5	0.35	17.3
016a	1mm * 20mm * 20mm	2 A/dm ²	5 分	4 A/dm ²	7.5 分	4 A/dm ²	10 分	16.5	1.2	16.7	1.4	17	1.1	16.7
018b	2.8mm * 20mm * 20mm	2 A/dm ²	2.5 分	4 A/dm ²	7.5 分	4 A/dm ²	10 分	16.7	1	16.5	1.3	16	0.73	16.4

Table 2 に各サンプルのメッキ電流密度と処理時間、切り出し位置毎の T_c とその平均値をまとめる。010-a サンプルが最も T_c が高く、切り出し位置毎の T_c と転移幅のばらつきも最も少ない結果となった。また、Sn メッキ時間の同じ 010-a, 016-a, 018-b サンプルに注目すると seed Cu メッキ時間が長いほど、 T_c が高くなり、切り出し位置毎のばらつきも小さくなる傾向にあることが明らかになった (Fig. 9 参照)。

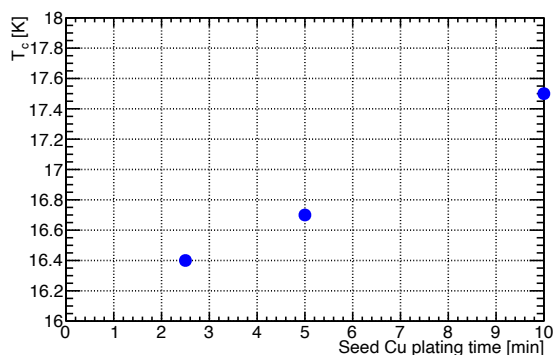


Figure 9: Relationship between T_c measurement result and seed Cu plating time.

5. まとめ

Nb_3Sn は過熱臨界磁場と超伝導転移温度の高さから、Nbにかわる超伝導加速空洞の材料として有望な候補となっている。従来のSn熱拡散法とは異なり、電気メッキ法は低コストかつ処理が簡単であり、均一な Nb_3Sn 層が形成できると考えられる。加えて、Nb と Sn 層の間に Cu 層をはさむことで、熱処理温度を下げることができ、さらに $NbSn_2$ や Nb_6Sn_5 といった非超伝導相の化合物の形成を抑制することができる。本文では電気メッキ法を用いた Nb_3Sn 層形成方法を紹介するとともに、形成した Nb_3Sn サンプルの最表面に形成されるブロンズ層の除去方法について化学的アプローチから検討し、各サンプルの SEM 観察、 T_c 測定結果について報告した。ブロンズ層の除去方法については王水を用いた処理が有効であることを明らかにし、電気メッキパラメータによる T_c の違いについて考察した。

今後はより高い T_c を持つ Nb_3Sn を形成する電気メッキパラメータや熱処理パラメータを明らかにするとともに、より大面積のサンプルに対しても密着性のよいメッキが行え、均一な Nb_3Sn が成膜できるような電気メッキパラメータを検討する。

謝辞

本研究の一部は、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センターの共同利用研究によって行われました。

参考文献

- [1] R. L. Geng, G. V. Ereemeev, H. Padamsee, V. D. Shemelin, "high gradient studies for ILC with single-cell re-entrant shape and elliptical shape cavities made of fine-grain and large-grain niobium", in: Proc. PAC07, Albuquerque, New Mexico, USA, 2007.
- [2] K. Watanabe, S. Noguchi, E. Kako, K. Umemori, T. Shishido, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 714 (2013) 67.
- [3] A.-M. Valente-Feliciano, Superconductor Science and Technology, 29, 113002 (2016).
- [4] S. Posen, J. Lee1, D. N. Seidman, A. Romanenko, B. Tennis, O. S. Melnychuk, and D. A. Sergatskov. arXiv:2008.00599, Aug, 2020.
- [5] A. Godeke, Superconductor Science and Technology, 19(8):R68–R80, jun 2006.
- [6] E. Barzi *et al.*, Superconductor Science and Technology, 29, 015009 (2015).
- [7] H. Ito *et al.*, "electroplating of Nb_3Sn for SRF applications", Proceedings of the 16th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, July 31 - August 3, 2019, Kyoto, Japan.