

На правах рукописи

ДЗЮБА Александр Викторович

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ
РАДИОЧАСТОТНЫХ РЕЗОНАТОРОВ
НА МАКСИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДОБРОТНОСТИ
И УСКОРЯЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ**

**01.04.20 – физика пучков заряженных частиц
и ускорительная техника
02.00.04 – физическая химия**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НОВОСИБИРСК – 2015

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В наши дни ускоряющие структуры на основе сверхпроводящих радиочастотных (СРЧ) резонаторов находят все более и более широкое применение, вытесняя структуры из нормально-проводящих металлов. СРЧ структуры используются в накопительных кольцах (как для исследований в области физики высоких энергий, так и для генерации СИ), линейных ускорителях протонов (одно из самых перспективных направлений – подкритические ядерные реакторы), линейных ускорителях с рециркуляцией пучка, линейных ускорителях с рекуперацией энергии, в линейных коллайдерах и ускорителях электронов. Столь широкое применение сверхпроводящих резонаторов обусловлено рядом их положительных свойств. К этим свойствам можно отнести следующие: более низкие энергетические затраты на ускорение частиц пучка (даже с учетом расходов на охлаждение резонаторов до гелиевой температуры), возможность работы ускоряющей структуры в непрерывном режиме при относительно высоком градиенте ускоряющего поля, улучшенную динамику пучка в ускоряющей структуре (в первую очередь из-за увеличенной апертуры ячеек в ускоряющей структуре). Следует также отметить и важнейший тренд последнего десятилетия – активное продвижение ускорительной техники в различные сферы научной и практической деятельности: материаловедение, радиобиологию, медицину, высокотехнологичное производство, решение специальных задач оборонно-промышленного комплекса. В настоящее время ускорители этих сфер применения базируются, в основном, на использовании «теплых» ускоряющих структур и потенциально могут быть переведены на использование «холодных» сверхпроводящих резонаторов.

Важнейшей характеристикой сверхпроводящей структуры является зависимость добротности резонатора от напряженности ускоряющего электрического поля. В идеальном случае, добротность должна быть на уровне порядка 10^{12} , и ее значение не должно зависеть от напряженности ускоряющего поля вплоть до достижения его значений порядка 50 МВ/м. В реальной практике создания сверхпроводящих резонаторов не всегда удается добиться указанных предельных значений градиентов ускоряющего поля из-за ряда диссипативных процессов. В настоящее время для структур, изготовленных из ниобия, уже выработаны технологические процедуры для повышения добротности и напряженности ускоряющего поля резонатора. Среди этих процедур для сверхпроводника из ниобия можно выделить три основные: химическая полировка, отжиг при 800°C и прокалка при 120°C. Однако, технологические процедуры, повышающие эксплуатационные характеристики сверхпроводника, были открыты отчасти случайно, или найдены в ходе длительных технологических опытов чисто эмпирическим путем. Отсутствие установленных однозначных причинно-следственных

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ).

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

АРЖАННИКОВ – доктор физико-математических наук, Андрей Васильевич профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

ПАРАМОНОВ – доктор физико-математических наук, Валентин Витальевич Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерных исследований Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник отдела ускорительного комплекса.

ЦЫБУЛЯ Сергей Васильевич

– доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, заведующий лабораторией структурных методов исследования.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ – Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва.

Защита диссертации состоится « _____ » _____ 2015 г. в « _____ » часов на заседании диссертационного совета Д 003.016.03 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 11.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

П.А. Багрянский

Личный вклад автора

Участие автора в получении научных результатов, лежащих в основе диссертации, является определяющим. Автором были разработаны теоретические модели проникновения и диссипации вихрей Абрикосова, на основе данных температурных карт проведена оценка площади поверхности резонатора, вовлеченной в потери. Проведены важнейшие твердотельные эксперименты по изучению структуры ниобия. Исходя из полученных данных, предложено объяснение механизмов работы современных технологических шагов, а также предложены и применены технологические процедуры, альтернативные применяемому сегодня процессу.

Научная новизна

Впервые изучено влияние присутствия дислокаций на наводораживание ниобия в ходе электрополировки и химического травления. Впервые показано, что в эффективности процесса отжига при 800°C, подавляющего потери по механизму Q-disease, решающую роль может играть процесс аннигиляции дислокаций. Впервые изучена степень деформированности стенок резонатора по всей их толщине. Впервые обнаружена разная степень загрязненности границ зерен после электрополировки и после химического травления. На основе этих данных предложено объяснение потерь добротности по механизму HFQS.

Научная и практическая ценность

Полученные в работе результаты дают фундаментальное представление о механизмах возникновения РЧ потерь в стенках резонаторов, изготовленных из сверхпроводящего ниобия. Дается объяснение механизмов структурных изменений в ходе технологических шагов, применяемых для предотвращения РЧ потерь. Объясняется роль дислокаций в упомянутых процессах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Изучение абсорбции водорода в ходе химических полировок как функции плотности дислокаций в ниобии.
2. Корреляция между формированием гидридов и наличием остаточной деформации в данной области сверхпроводника.
3. Предложение о необходимости предварительного (до применения химической полировки) отжига получеек резонатора, подавляющего процесс образования гидридов ниобия.
4. Заключение о преобладающем влиянии состояния микроструктуры материала на возникновение РЧ потерь по сравнению с шероховатостью поверхности.

связей между параметрами технологических операций и эксплуатационными характеристиками сверхпроводника не позволяет оптимизировать затраты времени и финансовых средств, необходимых для изготовления ускоряющих структур, и достичь максимальных значений по ускоряющему полю и добротности. В связи с этими обстоятельствами изучение причин, приводящих к диссипативным процессам в стенках сверхпроводящих ускоряющих структур, и предложение новых, более экономически целесообразных и экологически безопасных технологий изготовления сверхпроводящих радиочастотных резонаторов являются, безусловно, актуальными задачами современных исследований.

До начала проведения данных исследований, было известно, что именно физико-химические свойства поверхности стенок резонатора определяют масштаб потерь в этих стенках. Считалось также общепризнанным, что присутствие 0D, 1D и 2D дефектов в структуре материала влияет на его поверхностное сопротивление. Однако, к какому именно эффекту приводит тот или иной тип дефектов структуры материала оставалось в значительной мере не установленным. В значительной степени было изучено влияние только точечных дефектов, таких как кислород и водород. И хотя было достаточно широко известно, что штамповка получеек резонатора и прокатка в листовом материале приводит к значительному увеличению плотности дислокаций, но, как влияет остаточная деформация на поверхностное сопротивление сверхпроводника, никогда ранее детально не исследовалось. Поэтому изучение влияния остаточной деформации на поверхностное сопротивление металлического сверхпроводника явилось актуальной задачей для диссертационной работы. Также оставался открытым вопрос о влиянии степени неровности поверхности ниобия на присутствие потерь. Существующие теоретические описания не могли связать обширные экспериментальные данные в непротиворечивую модель. В свою очередь, это не давало возможности понять, что важнее для улучшения рабочих характеристик резонатора: гладкая поверхность или бездефектная микроструктура. Именно в парадигме изучения влияния дислокаций на проявленность диссипации (иногда в сравнении с ролью шероховатости поверхности), а также на структурные изменения в ходе технологических процедур и были проведены данные исследования.

Цель диссертационной работы состоит в установлении связи диссипативных процессов в локальной области рабочей поверхности металлического сверхпроводника с состоянием ее микроструктуры, а именно с плотностью дислокаций и размерами неровностей этой локальной области.

сопротивления определяется суммой потерь на каждом из разломов (формулы (1)–(4)):

$$n(\alpha)d\alpha = \frac{1}{\pi} \left(\frac{w}{w^2 + \alpha^2} \right) d\alpha. \quad (1)$$

$$N_{\text{уп}} = \kappa \frac{H_{RF}}{\pi^{1/2+a} H_c}. \quad (2)$$

$$R_s = \frac{H_{RF}}{H} \frac{\rho}{2\lambda}. \quad (3)$$

$$R_s^{\text{total}}(H_{RF}) = \int_0^{\pi/2} R_s(\alpha, H_{RF}) \cdot n(\alpha) d\alpha. \quad (4)$$

Угловые распределения были получены путем измерения профилей поверхности образцов, вырезанных из листового ниобия. По результатам моделирования оказалось, что если микроструктура поверхности одинакова везде, то проникновение происходит в 40% разломов. Причем поверхность характеризуется следующими значениями критического поля и параметра Гинзбурга-Ландау: $H_c \sim 130$ мТл и $k \sim 5$. Эти значения указывают на уменьшенную длину свободного пробега электронов по сравнению с “чистым” материалом. Также следует ожидать локального изменения температуры в местах проникновения, что может быть следствием, как присутствия кислорода, так и гидридов ниобия.

Данная модель была использована далее для анализа нагрева внешней стенки резонатора. Было установлено взаимно-однозначное соответствие между количеством проникших вихрей и температурой области соответствующего термометра, занимающего площадку размером 1 см^2 . Оказалось, что не более 1% от площади внутренней поверхности ускоряющей ячейки вовлечено в РЧ потери по механизму HFQS. Этот результат однозначно показывает, что бездефектное состояние микроструктуры – это главный фактор достижения максимального ускоряющего поля в сверхпроводящем резонаторе из ниобия. Геометрия поверхности также важна, но играет вторичную роль.

Чтобы определить, чем вызваны особенности микроструктуры у такой малой части поверхности, был проведен ряд экспериментов с образцами ниобия. На рисунке 1(в) представлен образец для эксперимента по дифракции обратно-рассеянных электронов. Данная полоска была вырезана из полувейки резонатора. Впоследствии образец был разрезан на 6 частей (А-Е), и сечения каждой части было изучено в электронном микроскопе с точки зрения присутствия дислокаций. Оказалось, что в стенках резонатора присутствуют кластеры дислокаций, распределенные неравномерно (рис. 1(а), (б)). Данная неравномерность коррелирует с неоднородностью нагрева внешней стенки резонатора в ходе потерь по механизму HFQS. Присутствие кластеров дислокаций также подтверждает предположения, полученные в результате моделирования, а именно, о наличии мест с

5. Различная степень загрязненности границ зерен ниобия после электрополировки и после химического травления приводит к различной эффективности прокалки при 120°C .

Апробация работы

Материалы, на которых основана диссертация, докладывались на следующих конференциях: 2010 SRF Materials Workshop (Таллахасси, США), Applied Superconductivity Conference 2010 (Вашингтон, США), SRF Conference 2011 (Чикаго, США), SRF Conference 2013 (Париж, Франция), Applied Superconductivity Conference 2014 (Шарлотт, США), опубликованы в российских и зарубежных научных журналах.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, изложена на 98 страницах, включая 52 иллюстрации, и содержит 74 наименования библиографии.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана область применения сверхпроводящих резонаторов, обобщена важность их использования. Обсуждается актуальность поставленной научной задачи.

В первой главе изложены основы взаимодействия сверхпроводника с РЧ полем. Описано устройство сверхпроводящих РЧ резонаторов. Дано представление об основных диссипативных процессах, ограничивающих максимальные значения добротности и ускоряющего напряжения, а также объяснен современный технологический цикл по изготовлению и обработке ускоряющих структур. Представлены данные о связи различных видов дефектов поверхности ниобия с РЧ потерями. В конце главы изложена постановка задачи исследования.

Во второй главе описаны использованные в исследовании образцы ниобия. Представлена последовательность технологических шагов по их обработке с приведением конкретных параметров экспериментов. Дано краткое введение в методы структурных исследований, которые применены для изучения свойств образцов.

В третьей главе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований.

Предложено описание потерь по механизму HFQS как проникновения вихрей Абрикосова на локальных разломах поверхности ниобия. Значение поля проникновения на конкретном разломе определяется его характерным углом и чистотой материала, характеризуемой значениями критического поля H_c и параметра Гинзбурга-Ландау k . Суммарное поверхностное

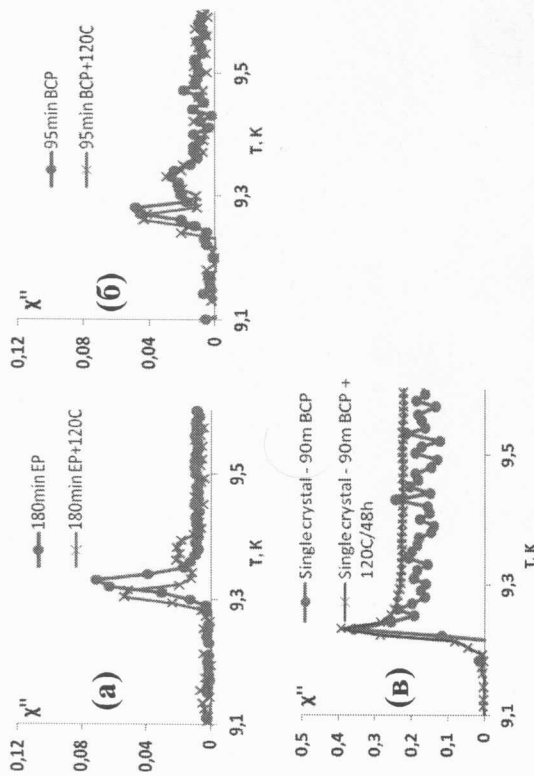


Рис. 2. Графики зависимости мнимой части магнитной восприимчивости от температуры образцов до и после прокали: для поликристаллических образцов после электрополировки и травления (а), (б) и для монокристаллического образца после травления (в).

электрополировки присутствует только один пик потерь (рис. 2(а)), а в случае травления – два (рис. 2(б)). Из литературных данных известно, что второй пик соответствует присутствию в образце загрязненных границ зерен. Чтобы проверить эту гипотезу был проведен эксперимент на монокристаллическом ниобии. Оказалось, что для такого образца второй пик отсутствует (рис. 2(в)). В ходе прокали происходит загрязнение границ зерен у образца обработанного по методу электрополировки, а структура пиков образца обработанного по методу травления не изменяется. Данный результат коррелирует с данными по РЧ тестам резонаторов. Известно, что после травления резонаторов не удается подавить потери прокалкой, что логичным образом связано с отсутствием “необходимых” микроструктурных изменений. В случае электрополировки удается достичь улучшения рабочих характеристик. Мы предполагаем, что в ходе химических полировок не только водород попадает в ниобий, но и некоторый сопутствующий тип дефектов, который и приводит к загрязнению границ зерен. В ходе прокали происходит захват водорода данным типом дефектов, что предотвращает образование гидридов ниобия. Это, в свою очередь (возможно наравне с уменьшением плотности дислокаций), приводит к отсутствию потерь по механизму HFQS. В качестве дополнительного типа дефектов, исходя из

уменьшенной длиной свободного пробега. Однако, как следует из данных микроскопии, дислокации занимают области, суммарная площадь которых значительно превышает 1% площади сечения стенки резонатора. Из этого следует, что только дислокации с закрепленными на них точечными дефектами, вызывающими понижение критического поля, участвуют в проникновении вихрей Абрикосова.

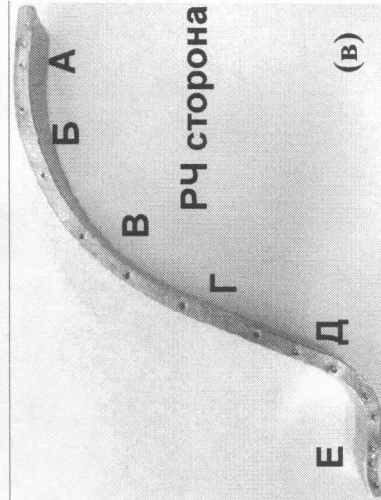


Рис. 1. Карты разориентации, полученные методом дифракции отраженных электронов для разрезов ниобия в двух различных местах стенки резонатора (а), (б). Переход от темных областей к светлым областям показывает увеличение плотности дислокаций. Образец для исследования представлен на вставке (в).

Из данных по измерению магнитной восприимчивости ниобия в случае тонкой деформированной проволоки удалось сделать выводы о кардинальном различии в микроструктуре ниобия обработанного методами электрополировки и травления. На представленных графиках зависимости мнимой части восприимчивости от температуры видно, что в случае

значительной разнице в концентрации водорода в резонаторе после полировки. Данная разница неминуемо отразится и на достигнутых значениях добротности и ускоряющего напряжения, что подчёркивает важность тщательного контроля производства ячейек из ниобия.

При охлаждении образцов были зарегистрированы скачки на зависимость электросопротивления от температуры в области температур, соответствующей образованию гидридов ниобия (рис. 4). Оказалось, что величина скачков, а значит и вероятность образования новой фазы, также зависит от плотности дислокаций в образце: чем более деформирован образец, тем больше гидридов образуется. После отжига при 800°C скачков электросопротивления не наблюдается. Стоит отметить, что в данной работе мы оставляем вопрос о размерах гидридов открытым.

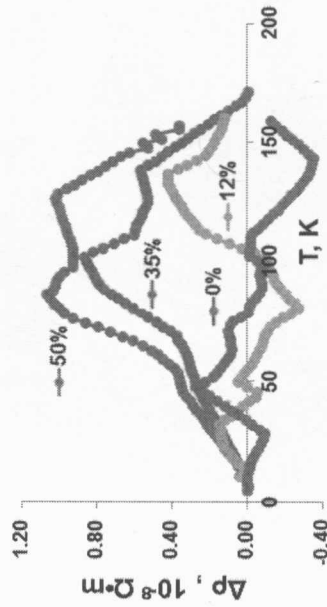


Рис. 4. Зависимость изменения значения электросопротивления после наводораживания от значений температуры. Размер скачков сопротивления зависит от плотности дислокаций.

Исходя из полученных результатов, нами предложена новая парадигма эффективности применения отжига при 800°C. Данный процесс представляет собой не просто дегазацию водорода (тем более что реабсорбция водорода из газовой фазы происходит довольно активно), но и процесс аннигиляции дислокаций, который позволяет образование гидридной фазы. Исходя из данного понимания, нами был предложен и применен метод предварительного отжига полуячеек, то есть инверсия главных технологических шагов: отжига и химической полировки. Три резонатора, подготовленных по новой процедуре, были проверены на присутствие потерь по механизму Q-disease путем специального длительного охлаждения до гелиевой температуры, и последующего РЧ теста. Оказалось, что два из трех резонаторов не показали потерь по механизму Q-disease. Третий резонатор потребовал стандартного отжига, что мы связываем с недостаточной температурой предварительного отжига. Для внедрения данной технологии в

литературных данных, могут выступать либо атомы кислорода, либо вакансии.

Основываясь на полученных данных, автором работы вынесено предложение по обработке резонаторов ультразвуком. По расчетам, энергии ультразвуковой волны должно быть достаточно, чтобы освободить дефекты, закрепленные на границах зерен, и вызвать их взаимодействие с атомами водорода (возможно и взаимодействие с дислокациями).

Потери по механизму Q-disease, как и потери по механизму HFQS, связаны с присутствием водорода. Поэтому крайне важным было изучение процесса наводораживания в присутствии дислокаций. Данное исследование было проведено путем измерения электросопротивления образцов, вырезанных из листового ниобия. Ранее аналогичные эксперименты проводились только на отожжённом материале. Из эксперимента по измерению электросопротивления выяснилось, что присутствие дислокаций в образце приводит к усиленной абсорбции водорода (рис. 3).

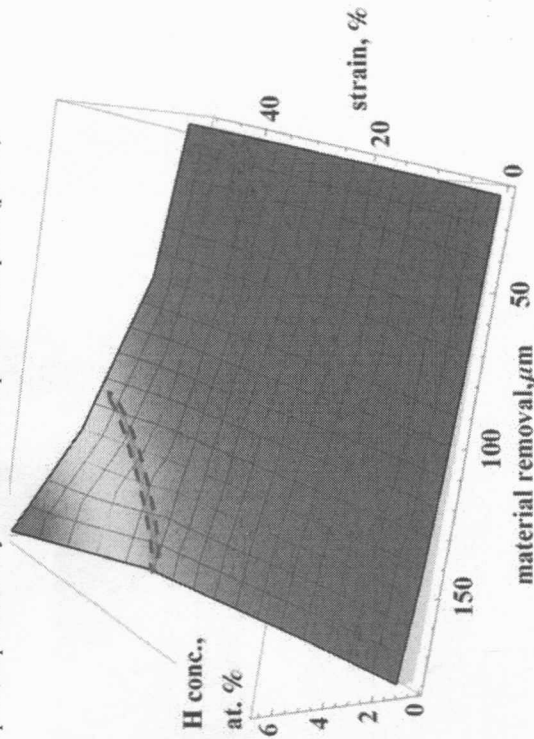


Рис. 3. Зависимость концентрации водорода в объеме ниобия после электрополировки от толщины слоя, удаляемого при полировке, и величины удлинения при остаточной деформации. График зависимости для концентрации водорода после травления аналогичен.

Как следует из рисунка 3, небольшие отклонения в технологическом процессе производства ячейек, такие как недостаточный контроль температуры или параметров прокатки и штамповки, могут привести к

7. Внесено предложение производить отжиг резонатора до электрополировки (или до химического травления). Эксперименты, проведенные с тремя тестовыми резонаторами, указывают на перспективность такого технологического решения.

8. Дано объяснение различия в эффективности процедуры прокали для ниобия, первоначально обработанного методами электрополировки и химического травления.

9. Предложен и начал разрабатываться технологический шаг, альтернативный к прокалке при 120°C. Внесено предложение по обработке ниобия ультразвуком, чтобы освободить атомы кислорода и/или комплексы вакансия-водород из потенциальных ям вблизи дислокаций.

10. Внедрение предложенных альтернативных процедур обработки и тщательный контроль плотности дислокаций в стенках ниобиевого резонатора должны обеспечить достижение максимально возможных значений добротности и ускоряющего напряжения, и способствовать удешевлению технологического процесса.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Dzyuba A, Romanenko A and Cooley L.D. 2010 Model for initiation of quality factor degradation at high accelerating fields in superconducting radio-frequency cavities. // Supercond. Sci. Technol. **23** (12) 125011.
2. Dzyuba A and Cooley L.D. 2014 Combined effects of cold work and chemical polishing on the absorption and release of hydrogen from SRF cavities inferred from resistance measurements of cavity grade niobium. // Supercond. Sci. Technol. **27** (3) 035001.
3. Sung Z-H, Dzyuba A, Lee P-J, Larbalastier D.C and Cooley L.D. 2015 Evidence of incomplete annealing at 800°C and the effects of 120°C baking on the crystal orientation and the surface superconducting properties of cold-worked and chemically polished Nb. // Supercond. Sci. Technol. **28** (7) 075003.
4. Дзюба А.В. и Аржаников А.В.. Сверхпроводящие резонаторы: потери добротности на высокой напряженности ускоряющего поля. // ISSN 1818-7994, Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2014, Том. 9, выпуск 2, с.22-35.

производство, несомненно, требуется ещё несколько тестов. Однако, предварительные данные ускорительной лаборатории им. Ферми, также как и данные других лабораторий, свидетельствуют о том, что данная технология может быть успешно применена. Причем, температуры выше 800°C могут принести дополнительные улучшения в максимальном-достигнутые значения добротности и ускоряющего напряжения.

В заключении изложены основные результаты, полученные в диссертации:

1. Разработан и введен в обращение новый метод описания шероховатости, который состоит в вычислении углов, соответствующих изломам поверхности на субмикронных пространственных масштабах. Функция распределения значений таких углов, построенная для ячейки резонатора, служит интегральной характеристикой состояния его поверхности.

2. На основе распределения значений углов предложено обновленное объяснение механизма потерь HFQS. Диссипация описывается как проникновение магнитных вихрей Абрикосова на локальных изломах поверхности сверхпроводника. В приближении однородной дефектности структуры поверхности сверхпроводника модель хорошо согласуется с экспериментальными данными при следующих значениях критического поля и параметра Гинзбурга-Ландау: $H_c \sim 130$ мТл, $k \sim 5$.

3. По анализу данных температурных карт показано, что только малая часть поверхности (максимум 1% от площади внутренней поверхности ячейки) вовлечена в диссипацию по механизму HFQS.

4. Необходимым и достаточным условием возникновения потерь по механизму HFQS в локальной области поверхности сверхпроводящего ниобия является наличие больших углов изломов на поверхности и наличие в ней дефектной микроструктуры. Причем, именно состояние микроструктуры играет решающую роль в возникновении потерь.

5. Результаты исследования по методу дифракции обратно-рассеянных электронов на образцах, вырезанных из стенок резонатора, демонстрируют наличие локальных кластеров дислокаций. Такие кластеры, с закрепленными на них точечными дефектами, могут выступать в качестве объектов, приводящих к понижению критического поля и повышению параметра Гинзбурга-Ландау.

6. По данным измерений электрического сопротивления ниобиевых образцов сделан вывод о том, что присутствие дислокаций ведет к усиленному наводороживанию материала и более активному образованию в нем гидридов. Отжиг при 800°C значительно уменьшает плотность дислокаций и подавляет образование гидридов, в результате чего потери по механизму Q-disease отсутствуют.

ДЗЮБА Александр Викторович

**Влияние физико-химических свойств
поверхности сверхпроводящих
радиочастотных резонаторов
на максимальное значение добротности
и ускоряющего напряжения**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Слано в набор 16.10.2015 г.

Подписано в печать 114.10.2015 г.

Формат 60x90 1/16 Объем 0,8 усл. печ.л., 0,6 уч.-изд.л.

Тираж 100 экз. Бесплатно. Заказ № 18

Обработано на РС и отпечатано

на ротационной ИЯФ СО РАН,

Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11