arXiv:2302.02054v2 [cond-mat.mtrl-sci] 5 Sep 2023

通过无籽电化学合成制备的光滑、均匀、高纯度 Nb_3Sn 超导射频谐振腔

Zeming Sun[1,2,†,⋆], Zhaslan Baraissov[3,†], RyanD. Porter[1,2], Liana Shpani[1,2], Yu-Tsun Shao[3], Thomas Oseroff[1,2], Michael O. Thompson[4],David A. Muller[3],and Matthias U. Liepe[1,2]

[1]康奈尔加速器科学与教育实验室，康奈尔大学，伊萨卡，纽约州 14853，美国[2]物理系，康奈尔大学，伊萨卡，纽约州 14853，美国[3]应用与工程物理学院，康奈尔大学，伊萨卡，纽约州 14853，美国[4]材料科学与工程系，康奈尔大学，伊萨卡，纽约州 14853，美国

[†]贡献相同[⋆]电子邮箱:
zs253@cornell.edu

摘要

基于 Nb_3Sn 超导射频（SRF）腔的工作台尺寸粒子加速器，有望为高能电子和 X射线提供广泛可及且经济实惠的来源，从而推动科学发现。具有高品质因数、高工作温度和高场潜力的 Nb_3Sn 射频超导薄膜对这些设备至关重要。然而，传统锡蒸气扩散法制备的 Nb_3Sn 存在表面粗糙、非化学计量比和杂质等问题，阻碍其达到理论性能。在此，我们展示了一种无籽晶电化学合成方法，可突破 Nb_3Sn 化学和物理性质的极限。采用电化学预沉积锡，使转化后的 Nb_3Sn 粗糙度较典型气相扩散 Nb_3Sn 降低了五倍。利用化学探针和原子探针进行的定量元素分布分析证实，电化学合成的 Nb_3Sn 化学计量比有所改善，杂质浓度也降至最低。我们已成功将这种 Nb_3Sn 应用于大型 1.3 GHz 超导射频腔，并证实其在多个工作温度下具有超低 BCS表面电阻，显著低于气相扩散腔。我们制备的光滑、均匀、高纯度 Nb_3Sn，为无氦低温运行条件下实现超导射频应用的高效率和高场提供了途径。

1 引言

射频（或微波）超导体[1–3] 广泛应用于现代技术的诸多领域，包括粒子加速器组件（例如，超导射频（SRF）谐振腔和采用超导射频电子枪的光阴极）[3–10]、超导量子电路[11,12] 、超导参量读出放大器[13],、超导量子光子学[14],，以及超灵敏探测器和滤波器（例如，超导转变边缘传感器[15] 和动能电感探测器[16]）。这些应用还涉及广泛的学科领域，包括材料科学（例如，结构表征、原子分析以及热力学/动力学研究）[6,8,9,15]、光子科学（同步辐射装置和自由电子激光器[4–6]，[8]，[9]）以及超快兆电子伏电子显微镜[10],、物理学（高能物理[7],、粒子物理和核物理[15,17],、同位素技术[18]、量子技术[11,12,19], 以及天体物理学和暗物质探测[15,16,20]）、化学与生物学（例如，分子振动、化学键、元素分析、反应与动力学、活细胞成像和生物材料分析）[4,6,8,9,15]，以及医疗和生物制药应用（例如，癌症治疗）[21]。

目前，现代加速器的应用，例如高能电子和X射线，仍局限于公里级的大型设施。全球约有50处此类设施，包括SLAC LCLS、SHINE、欧洲XFEL等。加速器从低加速梯度的常导射频转向高加速梯度的超导射频，使块体铌成为主流腔体技术。近年来，研究重点在于缩小大型加速器设施的规模，并探索实验室级尺寸[22–25]。要实现紧凑型、交钥匙且经济高效的超导射频加速器，就需要开发超高品质的铌$_3$锡，以替代铌[26,27]。原因包括铌$_3$锡具有较高的临界温度（T_c）、较低的表面电阻、较高的品质因数、无需复杂的冷却要求，以及实现大加速梯度的潜力。除了小规模应用外，铌$_3$锡的这些性质也能显著促进大型加速器

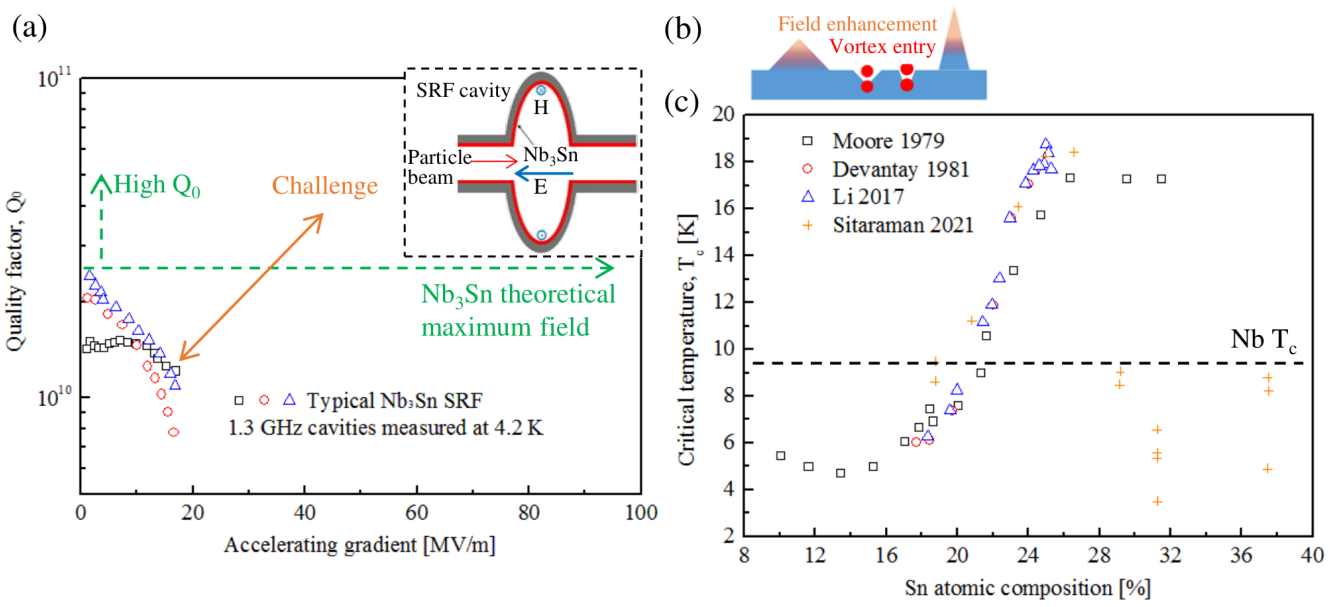


图 1. (a) 射频性能对比：实验结果（在 4.2开尔文下测量的气相扩散腔）[28] 与理论预测[29] 在铌$_3$锡 SRF 谐振腔中的对比。插图显示了腔体示意图。(b) 表面粗糙度引发的多种问题示意图，例如，场增强和涡旋成核。(c) T_c 铌中非化学计量比导致的变化$_3$锡（改编自测量[30,31] 和计算[32,33] 数据）。

在尺寸、成本和能耗方面实现节省，同时提供新能力以满足前沿研究的高要求。此外，改善铌$_3$锡的材料性质，或可使其用于新兴的基于超导射频腔的量子计算；该技术已展现出超高相干时间（铌[11,12,19]为～2 s）。

铌$_3$锡预计可支持高达 100MV/m 的大加速梯度（E_{acc}），这得益于预测的高超热场（～400 mT[29]），其数值是铌的两倍（～200 mT）。铌$_3$锡的 T_c（18开尔文）显著高于铌（9开尔文），因此可降低表面电阻（R_s），进而根据 $Q_0 \propto 1/R_s$ 提升品质因数（Q_0）。R_s 由剩余电阻（R_0）和随温度变化的 BCS 电阻（R_{BCS}）组成，后者随 T_c 呈指数变化（$R_{BCS} \propto 1/T \times \exp(-T_c/T)$）。表 1 显示，以铌$_3$锡取代铌可降低 BCS 电阻，尤其是在较高工作温度（4.2开尔文）下。此外，较高的 T_c 使得冷却源可从昂贵、专用且复杂的氦低温系统（2开尔文运行）和低温模块，改为商用低温制冷机（4 K 运行）[22–25]。

然而，表面粗糙度[26,28,35–40]、非化学计量比[26,28,30–33,35,36,38,39,41,42]以及杂质[26,28,33,35,36,42] 是铌$_3$锡面临的三个首要问题。表面粗糙度会过度增强局部磁场[37]，并导致过早失超，即在较高磁场下失去超导性[39]（图 1a、b）。此外，粗糙度和局部变化会促使磁涡旋提前成核（图 1b）[35]。在本研究之前，气相扩散是唯一成功制备铌$_3$锡超导射频腔[26,28]的工艺。气相扩散制备的铌$_3$锡薄膜通常 平均表面粗糙度（R_a）超过 300 nm（例如，在超过$20 \times 20\ \mu m^2$ 的区域内），峰谷最大高度超过 2 μm，这凸显了获得更光滑薄膜表面[26,28,34,38–40,42]的重要性。采用更薄的薄膜似乎可以降低粗糙度；然而，其射频性能的可重复性一直是个问题，这可能是由于薄膜过薄（相对于场穿透深度而言），以及随之而来的

表1. 在1.3 GHz频率和低射频场下，比较典型铌、氮处理铌、气相扩散铌$_3$锡及电化学合成铌$_3$锡在多个工作温度下测得的 BCS 电阻。2开尔文下铌$_3$锡的数值仅反映一致性比较，并附有不确定度。

工作温度 ture	典型铌	典型氮处理处理后的铌	典型的气相-扩散铌$_3$锡	电化学合成的铌$_3$锡合成（本研究）
10 K	-	-	500 – 700 纳米	300 – 400 纳米
4.2开尔文	900 纳米	450 氮Ω	6 – 10 氮Ω[28,34]	～3 氮Ω
2 K	15 氮Ω	8 nΩ	～1 nΩ[28, 34]	＜1 氮Ω

界面问题[27]。此外，化学计量比变化会显著降低T_c并引发局部加热；例如，3 at.% 的变化会使 T_c 降低 50%（图 1c）[30–33, 41]。此外，杂质会显著影响电子平均自由程，进而影响表面电阻。在气相扩散制备的铌$_3$锡中，在局部表面区域观察到了缺 Sn 晶粒和杂质，其尺度大于 ~3 nm 相干长度[38,42,43]。这些晶体缺陷限制了 BCS 电阻的最小化和品质因数的提升（表 1）。因此，亟须研究如何降低铌$_3$锡的粗糙度、实现化学计量比并控制杂质，同时按照场穿透深度的要求，在数百纳米尺度上进行表面工程。

关于气相扩散 Nb_3Sn[32,38,42] 的研究表明，这些材料问题源于 Sn 蒸气供应不足且不均匀。气相扩散期间 Sn 通量的局部变化会导致生长速率的空间分布不均，从而造成粗糙度。同样，Sn 源不足且供应速率缓慢，会使初始形成的晶粒缺 Sn（“不良”Nb_3Sn）沿着相图中 18at.%-Sn 边界生长；随后，这些晶粒内部缓慢的 Sn 扩散会在动力学上限制其转变为化学计量比的“优良”Nb_3Sn[32,38,44,45]。因此，我们计划设计一种沉积工艺，确保成核期间 Sn 供应充足且速率足够。

如图所示，我们采用电化学配方在 Nb 表面沉积一层必要的 Sn 源，随后通过热退火将薄膜转化为 Nb_3Sn。该工艺可在工业标准 Nb 基底（初始粗糙度 $_3$nm）上制备出平滑且化学计量比的 Nb$R_a = 54 \pm 4$ nm 覆盖 $20 \times 20\ \mu m^2$ 面积），同时将氢（H）、碳（C）、氧（O）和氮（N）的杂质浓度降至最低。本文详细研究了 Nb 上的 Sn 表面活性剂电化学体系，并阐明初始电化学预沉积层如何影响所得 Nb > 100 Sn 薄膜材料性质的设计原理。我们介绍电化学合成 Nb_3Sn 的原子、化学、结构、表面及超导性能，并将其与气相扩散薄膜进行比较。我们展示了首批电化学合成 Nb_3Sn 的优异射频性能，例如，极低的 BCS 电阻和高品质因数。

$_3$锡腔体，作为用于射频超导腔体和其他超导器件的概念验证。

2 方法

2.1 电化学合成与表征

采用机械抛光和电解抛光处理工业标准 Nb 基底，其超导残余电阻率比（RRR）大于 300。电解抛光所用混合液由 9 份 98% 硫酸（H_2SO_4）和 1 份 48% 氢氟酸（HF）组成，所得表面粗糙度为 $R_a = \sim 100$ nm，绝对最大值为 $R_z = \sim 2.3\ \mu m$（表 S4）。Sn 预沉积前进行氢氟酸清洗后，基底上仍可能残留标称的氧化物。

采用 Princeton Applied Research VersaSTAT 3-500 恒电位仪系统进行锡电化学沉积。如图 2所示，使用了三电极装置，其中包括铂丝对电极和饱和甘汞（SCE）电极。去离子水浴可使样品尺度研究所用反应混合物均匀受热，并通过数字反馈控制监测温度。

$SnCl_2$ 和柠檬酸三铵表面活性剂购自 Sigma-Aldrich，未经进一步处理直接使用。配制好的 0.2 M $SnCl_2$/0.3 M 柠檬酸盐的 pH 为 4.14，而改变 $SnCl_2$/表面活性剂的比例会改变 pH 值，使用 pH计进行监测（图 S2）。在最佳镀液中加入盐酸或氢氧化钠也可调节 pH 值，范围为 0 至 14。化学品溶解后搅拌 5 min，再静置 5 min。（观察到白色云状物

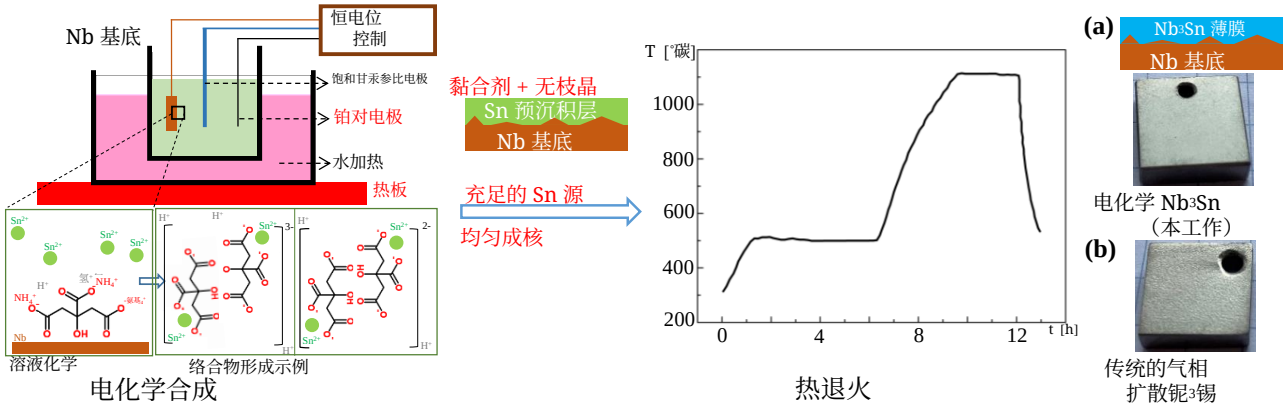


图 2. 工艺流程结合电化学与后退火，以实现 Nb_3Sn 的平滑度、化学计量比和纯度。插图展示了（a）电化学合成的 Nb_3Sn 和（b）气相扩散制备的 NbSn 的照片。

混合时产生，这可能是由于 $SnCl_2$ 溶解度较低，静置后才溶解，从而获得澄清的反应溶液；也可能是低 pH 浴液中 $SnCl_2$ 与 H_2O 反应生成了氯羟化锡。）

通过循环伏安法（CV）测量，确定了不同扫描速率（20 – 100 mV/s）下铌上的锡电化学性质。系统研究了温度（30 – 90 °C）、pH 值（0 – 14）、表面活性剂（0.2 – 3.7 M）和前驱体（0.2 – 0.7 M）浓度、氧化还原电位、基底氧化层厚度及搅拌条件的影响，并开展了仅含表面活性剂和仅含前驱体的对照实验。

沉积过程由恒电位仪控制。沉积时间在 2.5 至 20 min 之间调整。沉积后，样品用甲醇清洗、干燥，并密封在塑料袋中。沉积过程共重复进行 22 批，每批包含多个样品。

2.2 后续热退火

电化学预沉积层在高真空（10^{-6}Torr）炉中进行退火，以转化为 Nb_3Sn。如图 2所示，样品先在 500°C 下加热 5 h 以促进成核，随后在 1100 °C 下加热 3 h 以实现合金化，然后在炉内缓慢冷却，未进行额外控制。作为对比，采用相同的加热曲线制备了气相扩散样品[28]。

2.3 表面、化学、原子及结构表征

使用配备镜筒内探测器的 Zeiss Gemini 扫描电子显微镜（SEM），在低电压（1–5 kV）下对电化学预沉积层和转化后的 Nb_3Sn 薄膜进行成像，以评估薄膜均匀性、表面形貌、晶粒信息及枝晶形成情况。对薄膜截面进行抛光，并使用 Thermo Fisher Helios G4 UX 聚焦离子束（FIB）扫描，以测定薄膜厚度并制备扫描透射电子显微镜（STEM）样品。使用 Asylum MFP-3D 原子力显微镜（AFM）检查并量化表面轮廓，分析区域为 $20 \times 20\,\mu m^2$。截面显微图像为表面平滑度提供了佐证。

采用多种技术测定化学成分、化学计量比和杂质信息，包括在SEM和STEM显微镜下进行能量色散X射线能谱（EDS）分析、X射线光电子能谱（XPS）以及二次离子质谱（SIMS）。截面EDS/STEM分析提供了成分分布图；结合离子刻蚀进行XPS分析，实现了化学计量比的深度剖析，刻蚀速率则根据实际薄膜厚度进行校准。进行XPS全谱扫描时，使用SSX-100 XPS仪器；高强度全谱扫描获得的化学计量比数值具有可靠性。在 10^{-9} Torr 真空下，以55°出射角从 $800\,\mu m$ 分析光斑采集单色Al Kα X射线（1486.6 eV）激发的光电子。扫描参数设为通能150 eV、步长1 eV、每步100 s。进行深度剖析时，将4 kV Ar^+ 离子束以 ~ 5 mm 的光斑尺寸栅格扫描 $2 \times 4 mm^2$ 区域。采集高分辨率XPS谱时，使用PHI Versaprobe XPS仪器，以 $100\,\mu m$ 单色Al Kα X射线（1486.6 eV）束进行测量。扫描参数设为出射角45°、通能26 eV、每步50 ms，并在开启双重中和的情况下最多扫描60次。进行深度剖析时，使用Zalar旋转，将3 keV Ar^+ 离子束栅格扫描 $2 \times 2\,mm^2$ 区域。SIMS数据由Eurofins EAG Laboratories提供。

采用配备高动态范围 EMPAD（电子显微镜像素阵列探测器）的 FEI F20 四维扫描透射电子显微镜，通过 EWPC（出射波功率倒易变换）变换[46]，获得了能够分辨高对比度的截面相与晶粒分布图。为辅助确定相和晶粒取向，使用 Rigaku SmartLab X射线衍射仪进行了高分辨率测量。由铜靶产生的X射线经转换为平行单色光束后，穿过 5 mm 发散狭缝照射到样品表面。通过滤除衍射光束，采集了波长为 0.154 nm 的 Kα 信号。使用平行狭缝分析器和 5° Soller 狭缝来分辨高分辨率信号。 2θ 扫描的步长为 0.05°。使用 FEI/Thermo Fisher Titan Themis 扫描透射电子显微镜进行了原子成像。此外，还进行了胶带测试，以确认铌上电化学预沉积层的附着强度。

2.4 超导性能与射频性能

T_c 值通过以下方式确定：(1) 使用 Quantum Design Physical Property Measurement System（PPMS），在交流输运模式下测量不同直流场中的温度依赖电阻率；(2) 将低温恒温器从液氦温度升温时进行磁通排斥测试。电阻率测量时，使用四根 $25\,\mu m$ 铝线（West Bond 747630E）将样品表面楔焊至样品座；磁场（0 T 和 0.5T）垂直于样品表面施加。进行磁通排斥测试时，我们使用了两台磁通门磁力计，将其放置在电化学合成腔体的不同位置，并使其平行于腔体中心轴。随着超导体升温，它会从超导态转变为正常导电态，使先前被排斥的磁通重新进入超导体。这会导致腔体附近的磁场发生突变。低温恒温器经过磁屏蔽，因此其中占主导地位的磁场分量沿

腔体中心轴，大小为 <10 mG。我们根据磁场取向记录磁场的增大或减小，以指示T_c（有关此测量装置的更多信息，请参见参考文献 [47,48]）。

为评估射频性能，我们将电化学工艺和退火工艺扩大至 1.3 GHz 超导射频腔内表面的大面积范围。腔体经过电解抛光，标称去除量为 100 μm。沉积在惰性气体手套箱中进行，O_2 和 H_2O 的含量均低于 0.5 ppm。为提升大面积沉积效果并简化手套箱操作，我们改进了加热系统，以缠绕式玻璃纤维加热带取代水浴。在腔体不同位置布置了两个热电偶，以监测电镀温度。电化学和退火参数与样品尺度沉积时相同；不过，电镀电流密度较低，这可能是因为在较大表面积（$\sim$0.2 m^2）上进行沉积时使用了薄电极。R_s's 在 1.6–10 K 温度范围内、随射频场增强而测量。温度相关的 R_{BCS}'s 由总 R_s与估算的 R_0 之差确定（后者为 2.4–2.6 K 温度范围内 R_s's 的平均值）。

铌上锡电化学：表面活性剂、温度、pH、浓度和基底表面氧化物的影响

实现转化后的 Nb_3Sn 达到化学计量比且粗糙度低，一个关键前提是确保 Sn 预沉积层具有高质量，即均匀、平滑、无枝晶且具有黏合性。我们开发了一种用于 Sn 预沉积的电化学配方，提供了一种制造方案（成本低、可扩展、选择性强且反应活性高），可在复杂的曲面结构上灵活沉积，包括大型（数厘米至数米）的加速腔和小型（数纳米至数微米）的量子器件。

迄今为止，尚未实现在铌上直接进行锡电沉积。面临的挑战包括不希望出现的枝晶形成（由于横向表面扩散较弱而导致锡异常纵向生长）以及剥离问题（锡/铌界面附着力差）。枝晶会破坏薄膜均匀性，并增加所得 Nb_3Sn 的粗糙度。附着力不足会影响任何所需的处理或

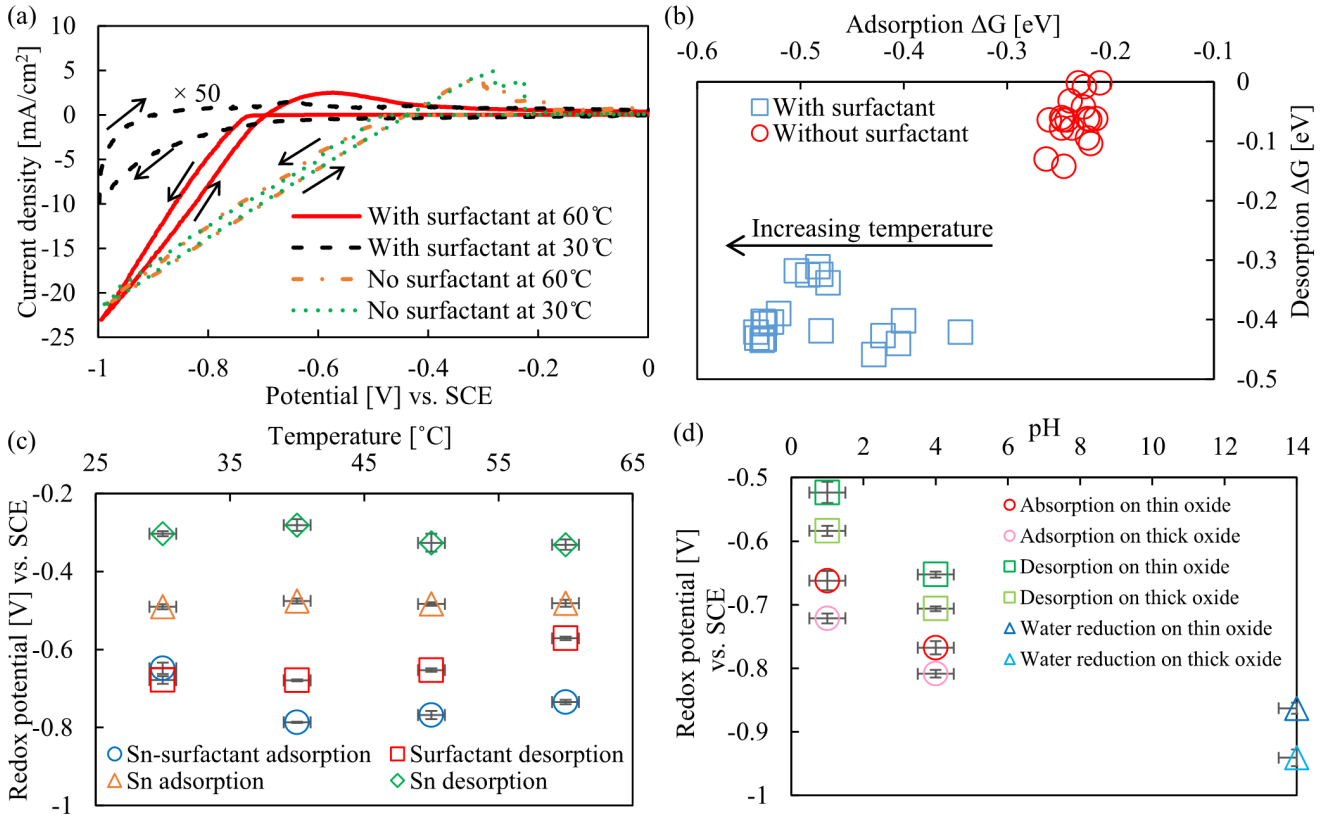


图3. 铌表面锡电镀的电化学分析。 (a) 在铌上以 40 mV/s 的扫描速率测得的锡及锡-表面活性剂电化学体系的循环伏安曲线。(b) 表面活性剂对吸附和脱附半电池自由能（ΔG）的影响。(c,d) 浴液温度 (c) 和 pH (d) 对薄层及厚层天然铌氧化物表面吸附/脱附氧化还原电位的影响。

后处理工艺，例如例如，用于 SRF 腔体制备的高压（最高 140 bar）水冲洗。附着力差也可能影响热传输，即即，腔体外侧的冷却与射频耗散。

铜、金、铂和钛种子层[49–51]，以及青铜（锡铜合金）/铌提取[52], 可以改善附着力和均匀性。然而，这些间接方法不可避免地会引入常导污染物（例如，铜夹杂物和青铜副产物），从而在射频应用中导致严重的热失控并立即失超。人们已探索采用铜[49,53] 或青铜[52,54] 种子层的电沉积工艺用于超导射频腔。在锡/铜/铌工艺中[49,53], , 首先在铌上电镀铜种子层，随后在铜上电沉积锡薄膜，并对薄膜叠层进行退火，以生成青铜/铌$_3$锡结构。必须通过蚀刻去除表面青铜，但对这一蚀刻过程进行控制并不理想。另一个问题是，在铌$_3$锡中出现了会降低性能的铜夹杂物，这阻碍了该工艺在超导射频腔中的进一步发展[53]。类似地，在青铜/铌工艺中，直接在铌上电沉积青铜层，随后进行退火，也会产生类似的挑战，即青铜残留物和铜夹杂物[52,54]。

在此，我们探讨一种利用表面活性剂实现无种子层工艺的替代电化学方法。已有研究考察了在铜、金和钢表面添加柠檬酸盐[50,51,55], 葡萄糖酸盐[56–58]、酒石酸盐[59], 焦磷酸盐[60], 及其他表面活性添加剂[61,62],的效果。然而，锡难以沉积的铌基底及其基底氧化物，加上溶液化学组成、温度和 pH 的影响，会显著改变锡生长机制和沉积质量。例如，已有报道的表面形貌[56,58,60,61] 显示，形成的薄膜不完整，且表面粗糙度较高。鉴于用于 SRF 时对多种表面效应具有纳米尺度敏感性，我们应尽可能优化铌表面上的锡电镀条件。

最佳沉积物是在 0.2 M $SnCl_2$ 水溶液中获得的，该溶液含有 0.3 M 柠檬酸三铵表面活性剂，温度高于 50 °C；在相对于饱和甘汞电极 (SCE) - 0.7 至 - 0.8 V 的电位下进行电镀，且不添加额外的酸或碱，也不进行搅拌。图 3a 展示了不同电解液温度下铌表面 Sn-表面活性剂与 Sn^{2+} 的循环伏安曲线。表面活性剂的存在会改变电镀溶液的化学性质。在没有表面活性剂时，无论电镀温度如何，循环伏安曲线的表现都相似：由于 $SnCl_2$ 与水发生反应，电镀前会形成白色氯羟化锡云状沉淀。在 - 0.5 V 电位下，Sn^{2+} 还原起始点出现在负向至正向扫描过程中的交叉处，这表明发生了锡成核[63,64]。图 S1 展示了典型的交叉行为，表明存在成核诱导过电位；快速成核限制了传质，并在反向电位扫描期间抑制离子扩散。在 - 0.3 V 处出现一个归属于锡脱附的氧化峰，而在 - 0.24 V 处发生析氢。扫描电子显微镜/能量色散X射线谱观察到沉积物呈 $SnCl_x$ 颗粒状（图 S4）。

相比之下，添加表面活性剂可稳定锡的溶解$^{2+}$ 于去离子水中，最终形成澄清溶液，并生成锡-表面活性剂络合物（示例见图 2）。30 °C 时电流几乎为零，表明络合物向阴极的吸附减缓，而成核交叉点消失。非活性络合物可能导致了这种抑制还原的行为，例如， [锡$_2$(碳$_6$氢$_5$氧$_7$)$_2$氢$_{-2}$]$^{4-}$。升温至 60 °C 后，与无表面活性剂电解液不同，约在 - 0.8 V 电位处开始出现新的还原反应，这与金属络合物还原相符。在 - 0.6 V 电位处出现氧化峰，此时脱附的表面活性剂的传质达到最大。

现有的络合化学[65] 表明，根据 pH 判断，我们的溶液中的主要物种为 [锡$_2$(碳$_6$氢$_5$氧$_7$)$_2$氢$_{-1}$]$^{3-}$，此外还含有少量的 [锡$_2$(碳$_6$氢$_5$氧$_7$)$_2$]$^{2-}$ 和 [锡$_2$(碳$_6$氢$_5$氧$_7$)$_2$氢$_{-2}$]$^{4-}$。我们的电化学合成主要涉及锡-柠檬酸络合物的吸附，随后柠檬酸根离子解吸（[(碳$_6$氢$_5$氧$_7$)氢$_2$]$^-$），生成乙酰乙酸（(碳$_4$氢$_5$氧$_3$)氢)[66], , 之后受热分解为丙酮（(碳氢$_3$)$_2$一氧化碳）。

吸附： $[Sn_2(碳_6氢_5氧_7)_2H_{-1}]^{3-} + 5H^+ + 4e^- \rightarrow 2Sn + 2[(碳_6氢_5氧_7)H_2]^-$;

脱附： $[(碳_6氢_5氧_7)H_2]^- \rightarrow (碳_4氢_5氧_3)H + H^+ + 2CO_2 + 2e^-$, (碳$_4$氢$_5$氧$_3$)H 加热 $\longrightarrow (C氢_3)_2CO + CO_2$.

利用能斯特方程（自由能 $\Delta G \propto E_0$ 相对于氢电极电位），我们计算了吸附和脱附的半电池自由能，以了解表面活性剂的影响（图 3b）。有表面活性剂时，体系倾向于发生吸附，且升高温度会促进这一过程；而无表面活性剂电解液的自由能相近，无法实现有效的锡沉积。

图 3c 比较了不同电解液温度下各过程的氧化还原电位。锡$^{2+}$ 吸附和脱附（锡$^{2+}$ + 2e$^-$ <–>锡）在较低氧化还原电位下均可发生，且不受电解液温度影响。升高温度会促进锡-表面活性剂吸附和表面活性剂脱附。复杂反应涉及多个由热催化的中间步骤，例如乙酰乙酸分解。脱附的位移受产物移除的影响，遵循关系式 $E_{des} \propto T*\ln(a^{pro}/a_{rea})$，其中 a^{pro} 和 a_{rea} 分别表示氧化产物和反应物的活度。因此，我们选择较高的电解液温度（例如，80 °C），以补偿超导射频腔大规模沉积过程中的热量损失。

独立的 pH 研究（pH = 0 – 14）通过向最佳镀液中添加盐酸或氢氧化钠进行。在酸性镀液中，由于质子参与吸附和脱附反应，pH 会使氧化还原电位发生偏移（图 3d）。电镀结果各不相同（表 S2），这可能是因为在 pH = 1下，还原电流显著增大，导致纵向生长过于剧烈（图 S11）。数据表明，要确保形成层状生长模式，多种过程（吸附、脱附、横向生长、纵向生长）的速率需要达到平衡。（碱性镀液会与 SnCl反应并产生浑浊的白色溶液；循环伏安曲线

仅显示水的还原。）

Nb 基底上的天然氧化物会影响电镀结果。在开始任何电镀过程之前，先用氢氟酸去除天然氧化物，即可成功沉积（不过，在常规化学通风橱中操作时，表面通常仍可能存在薄氧化层）。循环伏安曲线（图 3d）表明，较厚的天然氧化物（～7 nm）会使氧化还原电位发生偏移；无论 pH 条件如何，都未观察到薄膜在较厚的氧化物上形成。通过氢氟酸预浸泡将氧化物控制至名义上的零厚度后，我们在常规化学通风橱和惰性气体手套箱中均获得了高质量沉积物。不过，使用手套箱更有利于获得稳定结果。因此，我们在手套箱中进行了 1.3GHz 超导射频腔的沉积。补充信息详细介绍了合成优化及预沉积层表征。

4 优化电化学预沉积层的表征

图 4 展示了采用优化电化学条件制备的 10 min 预沉积层的表面、化学和结构性质。扫描电子显微镜证实，形成的薄膜均匀、平滑且无枝晶。图 4b 中的原子力显微镜成像测得 R_a 低至 50 nm。还存在一些尺寸为 ～5 μm 的嵌入式“岛状”晶体。（由于转化后的 Nb_3Sn 在这些“岛状”位置未呈现任何特殊特征，因此未对这一现象作进一步研究。）对薄膜边缘进行聚焦离子束抛光后，截面扫描电子显微镜显示，沉积 10 min 后薄膜厚度为 3.3 μm，对应的生长速率为 0.3 μm/min。优化后的电镀条件已通过重复实验验证。此外，胶带测试表明薄膜附着力优异，剥离问题也已解决；超导射频腔上的镀层经受住了高压水冲洗。

通过使用X射线光电子能谱（XPS）定量分析锡、铌和氧的原子浓度（图 4c），并分析其峰位及半峰全宽（FWHM）值（图 S14）随深度的变化，我们发现该薄膜由两个明显不同的区域组成。顶部区域（0 – 150 nm）包含金属锡和 SnO_x。氧和锡较大的半峰全宽值表明存在多个结构基元的卷积，其中锡峰从 487.5 eV 移至 ～485 eV，氧峰则从 530.6 eV 移至 530 eV。底部区域（～150 nm – 1.6 μm）呈现铌锡比梯度。所有元素的半峰全宽值几乎保持不变，锡峰和铌峰分别移动 ～0.5 eV，而氧峰保持在 530 eV。这些较低的结合能与金属铌和锡的位置。

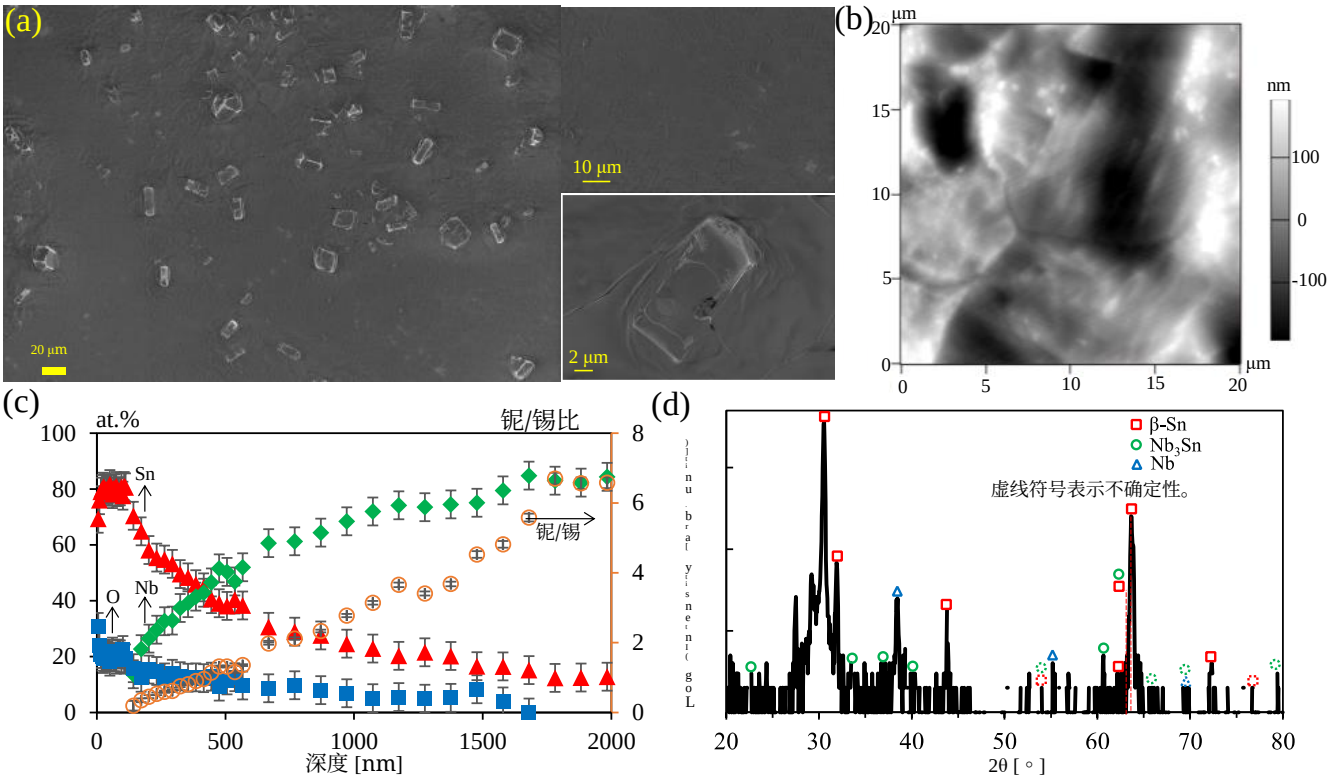


图4。 电镀10分钟的Sn 预沉积层的表征。 (a) 扫描电子显微镜和 (b) 原子力显微镜图像，显示了嵌有晶体的光滑薄膜（见插图）。(c) 对锡、铌和氧进行XPS深度剖析。(d) X射线衍射图谱显示强烈的 β-Sn 倾向以及一些 Nb_3Sn 衍射峰。

XRD衍射（图 4d）显示出明显的峰，与体心四方 β-Sn 和立方晶基底Nb相符。可能存在一些低结晶度的Nb_3Sn。尽管Rigaku X射线衍射仪具有高分辨能力（能够分辨<0。01° 分辨率），但由于某些峰的强度较低，识别这些峰颇具挑战。采用经验方法，我们以较小的步长0.05° 和较低的扫描速率1.44 °/min采集数据，并将整个 2θ扫描过程中的整体噪声视为背景。谨慎采用该方法，可识别出几乎所有A15 Nb_3Sn的衍射峰，以及来自 β-Sn和体心立方Nb的额外衍射峰（参见表S3）。值得注意的是，位于27.5° 和29.2° 的强衍射峰无法归属于任何可能的Sn、Nb、Nb_3Sn和SnO_2相。还需进一步研究以确定电化学合成后的局部相。该材料体系经热退火后完全转变为A15 Nb_3Sn。

5 Sn预沉积与Nb_3Sn表面粗糙度之间的相关性

通过采用计时电流法，在 0.3 μm/min 的电镀速率下控制预沉积层厚度，使其范围为 800 nm 至 6.6 μm，该厚度由聚焦离子束抛光后的截面扫描电子显微镜测定。随后，按照图2 所示的加热曲线对薄膜进行真空退火，使其转化为 Nb_3Sn。图5a 中的原子力显微镜扫描展示了 Nb_3Sn 表面地形，其中可见由 2.5 分钟预沉积转化而来的 ~1 μm 类晶粒结构（所有条件下的原子力显微镜数据见图 S15）。与表面变化从细小晶粒到异常大晶粒不等的气相扩散薄膜不同[38]，，电化学合成的 Nb_3Sn 呈现均匀分布的小晶粒（扫描电子显微镜图像见图 S17）。

图 2 中电化学合成与气相扩散形成的铌$_3$锡之间的目视比较，无疑表明由电化学预沉积层转化而来的表面十分光滑，且具有统计学意义。在图 5b 中，我们比较了电化学合成与气相扩散形成的铌$_3$锡的原子力显微镜定量结果，采用 $20\times20\,\mu m^2$ 面积，并以铌基底和预沉积层作为参照。预沉积层的算术平均粗糙度$_a$ 随电镀时间延长而增加。电镀 20 分钟时出现枝晶

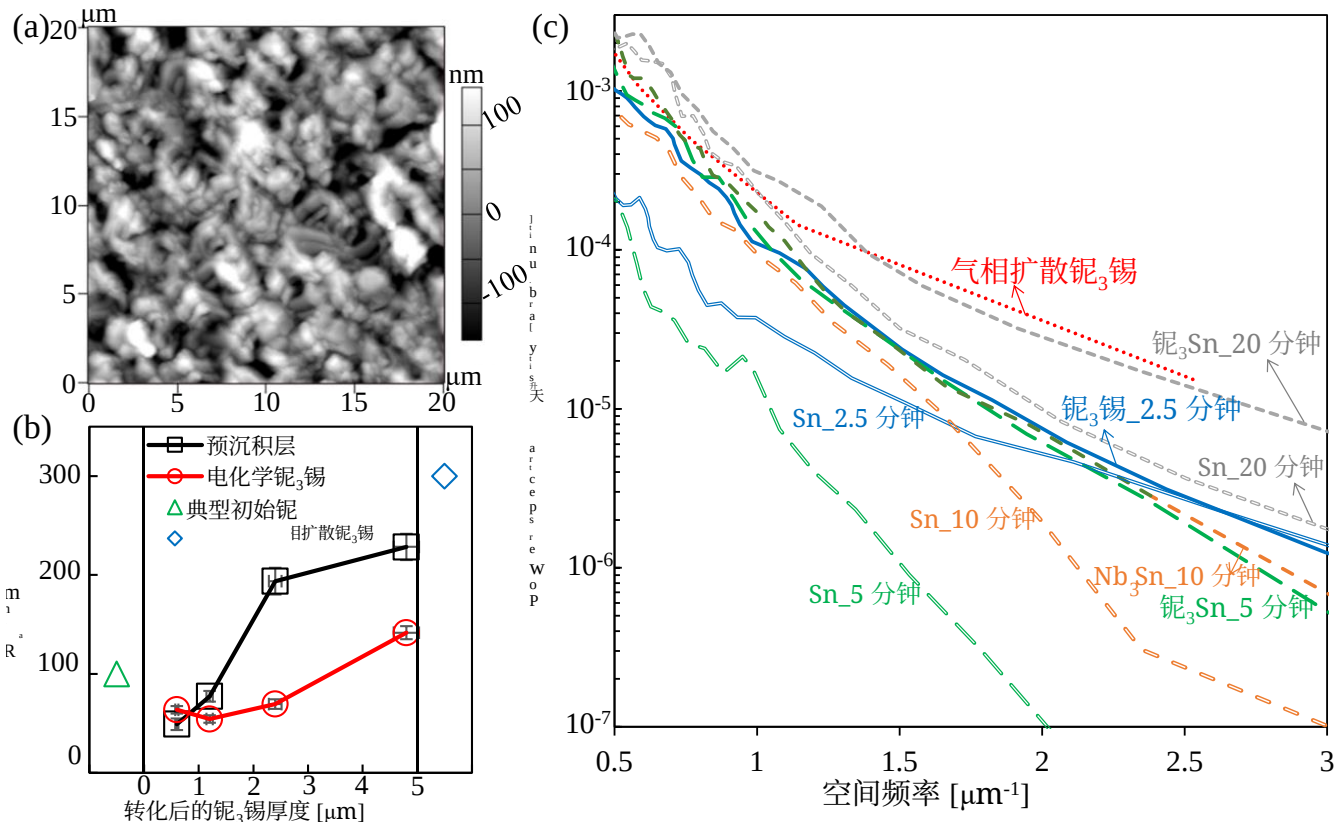


图5。Sn预沉积对所得 Nb_3Sn 粗糙度的影响。(a) 由 2.5 分钟预沉积转化而来的电化学合成 Nb_3Sn 的原子力显微镜表面形貌。(b) 转化后 Nb_3Sn 的 $_a$ 粗糙度与其薄膜厚度的关系，并与相应的预沉积层、典型的 ~3 μm 厚气相扩散 Nb_3Sn[28,34,39,40]，及 Nb 基底进行比较。(c) 通过快速傅里叶变换算法获得的电化学合成 Nb_3Sn 及不同电镀时间（2.5–20 分钟）下预沉积层的功率谱密度，并与气相扩散 Nb_3Sn 进行比较。标签例如 Sn_2.5 分钟和 Nb_3Sn_2.5 分钟，分别表示 Sn 预沉积层和在 2.5 分钟 Sn 电化学沉积后获得的转化 Nb_3Sn 样品。

，并损害预沉积层的表面形貌（图 S15g）。转化后的铌$_3$锡的算术平均粗糙度$_a$ 值基本降至 100 nm 以下，除非预沉积过程中形成枝晶。这些数值与起始铌的算术平均粗糙度$_a$ (～100 nm)大致相当。相比之下，厚度为 ～3 μm 的气相扩散铌$_3$锡的典型粗糙度则 5 ×更高[28,34,38–40] 高于电化学合成的铌$_3$锡。电化学合成的铌$_3$锡的最小算术平均粗糙度$_a$ 值为 54 nm，在无枝晶电镀 2.5–10 分钟时达到；不同镀液之间存在差异（< 10 nm）。预沉积过程中形成枝晶会使转化后的铌$_3$锡粗糙度大幅增加（～150 nm），接近气相扩散铌$_3$锡的 ～300 nm。事实上，如果电化学预沉积层表面光滑且无枝晶，就能改善转化后铌$_3$锡的表面形貌。均方根（算术平均粗糙度$_q$）和算术平均粗糙度$_z$ 呈现出类似的趋势（表 S4 和图 S16）。

采用截面扫描透射电子显微镜进行局部观察，证实电化学合成的铌$_3$锡表面平滑（图6d），而气相扩散制备的铌$_3$锡则同时存在平滑和不平整区域。气相扩散制备和电化学合成的铌$_3$锡，其平滑区域看起来相似。然而，气相扩散制备的铌$_3$锡表面的粗糙区域，例如图6e所示的极端案例，表面变化达 1 – 2 μm，且部分区域没有铌$_3$锡薄膜。之所以选择极端案例，是因为任何超过相干长度的纳米级缺陷都会彻底损害米级腔体的性能。在气相扩散过程中，采用“适当”的锡蒸气通量和更薄的薄膜，可能改善这种粗糙表面[27],，但也会产生其他性能问题，例如界面较差、可重复性不佳。我们的电化学锡预沉积仍是一种可行且前景良好的方法，有望综合解决这些问题。

为有效评估表面轮廓，我们利用原子力显微镜表面高度数据，通过快速傅里叶变换（FFT）算法量化不同空间频率下表面特征的功率谱密度（PSD）（图5c）[67]。我们重点关注 0.5 – 3 μm^{-1}范围内的频率，因为尖锐特征会显著增强局部电场。由无枝晶预沉积层制得的铌$_3$锡薄膜，无论电镀时间如何（2.5 – 10 min），其功率谱密度均约比气相扩散制备的铌 5 × 锡低$_3$，例如，在 2 μm^{-1} 频率下。电化学合成铌$_3$锡的功率谱密度在电镀 20 min 期间形成枝晶时达到最高，与气相扩散制备的铌$_3$锡的数值相近。此外，无枝晶预沉积层的功率谱密度甚至低于转化后铌$_3$锡薄膜的对应数值，这表明优化热退火可能进一步改善表面状态。

我们的研究结果强调了均匀的锡预沉积层的重要性：在合金化过程中，它们能在晶核附近提供充足的锡源，从而克服成核速率的空间变化，并降低锡扩散所需的动力学要求。相比之下，气相扩散研究[32,38] 表明，锡供应不足且存在空间差异会导致成核不规则；铌表面存在长程阻碍横向锡扩散的因素，或铌和铌$_3$锡晶粒[32,38] 内部锡体扩散缓慢，也会进一步加剧这些问题。在此，使用锡预沉积层可避免锡扩散所面临的高表面和化学势垒，并确保成核位点均匀分布，从而改善表面形貌。

6 电化学合成 Nb$_3$Sn 的化学计量比改进及与气相扩散的比较

射频场穿透的表面以下数百纳米范围内的化学计量比，对于维持 Nb$_3$Sn 的超导性并确保其在极端条件下具有低表面电阻至关重要，例如例如高场和高工作温度。我们结合离子刻蚀与 X射线光电子能谱，评估薄膜深度方向上的Nb/Sn原子比。此外，聚焦离子束抛光后，我们使用扫描透射电子显微镜下的能量色散X射线光谱，对切取横截面上的锡成分进行映射。我们比较了电化学合成样品与气相扩散样品的结果。

对于电化学合成的铌$_3$锡，XPS深度剖析显示，在表面以下600 nm范围内，铌与锡的比例恒定为3:1，其中最初的几纳米受到氧化物的影响，如图6a所示的代表性60 nm数据，以及图S18中最多 2 μm的数据所示。例如，溅射去除表面氧化物后的薄膜XPS谱（图6b）证实，铌$_3$锡的化学计量比均匀，其中铌占75 at.%、锡占25 at.%。在薄膜不同位置采集的表面EDS谱（图S19）也验证了这一比例。

此外，STEM下的截面EDS面分布图（例如图6d）具有比XPS探针更高的空间分辨率，并证实在表面以下数百纳米范围内，铌$_3$锡的化学计量比均匀。对多个样品整个切取区域内锡成分分布进行综合定量（图6c）显示，主峰位于25 at.%，反映出具有理想化学计量比的均匀表面占主导。另有一个位于18 at.%的次峰，对应薄膜底部出现的缺锡区域（图6d）。尽管如此，在检查 > 100 个晶粒后，我们在表面发现了一处尺寸为10 nm的缺锡部分，这可能会产生影响。不过，我们的定量分析有力地证明，电化学合成样品以化学计量比符合预期的表面为主。这些化学分析结果与衍射和T_c 结果（图7）一致，表明其化学计量比理想。

相比之下，在预先阳极化或未阳极化的铌表面上生长的气相扩散铌$_3$锡薄膜内部并不均匀，存在含有25原子百分比锡的区域、富锡区域和贫锡区域（图6a）。尽管大多数晶粒的锡含量为25原子百分比，我们仍观察到锡成分的三维不均匀性，甚至存在没有薄膜的区域，例如，如

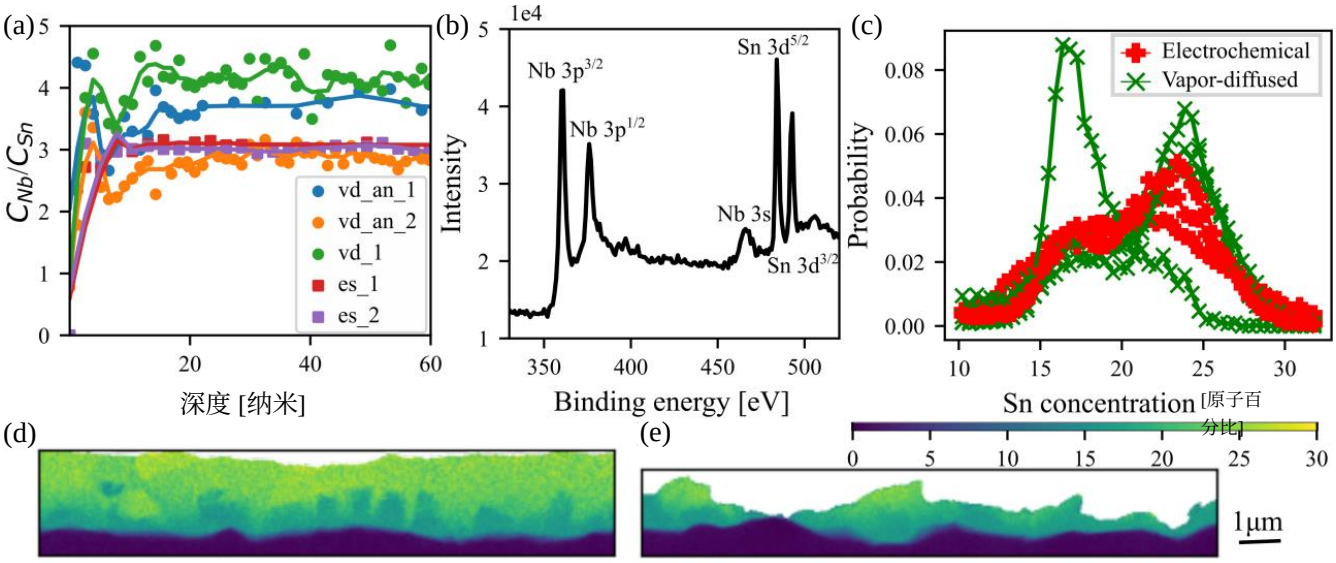


图 6. 电化学合成与蒸气扩散法制备的铌$_3$锡的化学计量比比较。 (a) 电化学合成（es）与蒸气扩散（vd）制备的铌$_3$锡经/未经预阳极氧化（an）处理后的XPS深度剖析。(b) 电化学合成的铌$_3$锡去除表面氧化物蚀刻后的典型XPS谱图。(c) 通过截面4D-STEM/EDS分析整个截取区域内锡浓度的概率分布（例如，如(d、e)所示）。(d、e) 截面成分图：(d) 电化学合成的铌$_3$锡和(e) 蒸气扩散法制备的铌$_3$锡（一个极端示例）。

图6e中的截面扫描透射电子显微镜/能量色散X射线光谱图对此进行了描绘。气相扩散样品中锡浓度的概率分布出现明显的18原子百分比峰（图6c），进一步证实了这一现象。

相图和T_c 计算[30–33] 表明，贫锡和富锡化学计量比都会损害超导性能。例如，锡浓度低于20原子百分比或高于30原子百分比时，T_c 值会低于9 K（普通铌）。蒸气扩散法制备的铌$_3$锡通常存在贫锡问题，原因有二：(1) 锡供应不足，导致合金化成核沿着18原子百分比锡的边界进行（见相图）；(2) 锡在18原子百分比锡晶粒中的扩散缓慢，难以纠正。相比之下，电化学合成的铌$_3$锡具有充足的锡供应，有利于沿着25原子百分比锡的边界成核。

7 结构表征与超导性能

我们进一步表征了电化学合成的铌$_3$锡，以研究其表面形貌、薄膜厚度、结构相、晶粒尺寸与取向，以及超导性能（图7）。

通过扫描电子显微镜和扫描透射电子显微镜拍摄的表面及截面图像显示，由 10 分钟电镀形成的铌4 μ锡薄膜厚约 2$_3$米，且均匀、平滑（图 7a、b）。无论预沉积层厚度如何，转化后铌$_3$锡的表面形貌几乎没有变化（图 S17），晶粒尺寸为 200 纳米至 1 μ米，小于典型气相扩散晶粒[38]。小晶粒有利于取向协调，并降低表面粗糙度。

结合 EWPC 变换对四维扫描透射电子显微镜下的电子衍射[46], 进行分析，可准确确定铌$_3$锡晶粒，其以假色标示于图 7b。与延伸至薄膜-基底界面的柱状晶粒占主导的情况不同，[38],电化学合成的铌$_3$锡在薄膜深度方向上包含多个晶粒。这一现象表明，在退火过程中，预沉积层润湿铌表面时，成核很可能发生在多个位置，且晶粒生长并不受特定生长方向引导。相比之下，气相扩散过程中的异质成核高度依赖铌表面状态、锡蒸气吸附偏好以及锡扩散限制，从而形成垂直异常晶粒[32,38,44,45]。这种成核机制的差异值得进一步开展 原位研究。

扫描透射电子显微镜原子图像（例如，图 7c，取自 [111] 带轴）以及经标定的X射线衍射图谱[68] （图7d）证实，电化学合成的铌$_3$锡具有符合Pm3n空间群的A15结构。除表面氧化物外，我们未观察到杂相。

我们通过电阻率下降（图 T_c 为18开尔文以及磁通排斥（图 7e）测量和（图 7f）测量，确定了其临界温度，符合化学计量比铌$_3$锡的极限。随着直流场增强，T_c 在0.5特斯拉下仍维持在17开尔文。铌$_3$锡在0.4特斯拉下承受临界过热

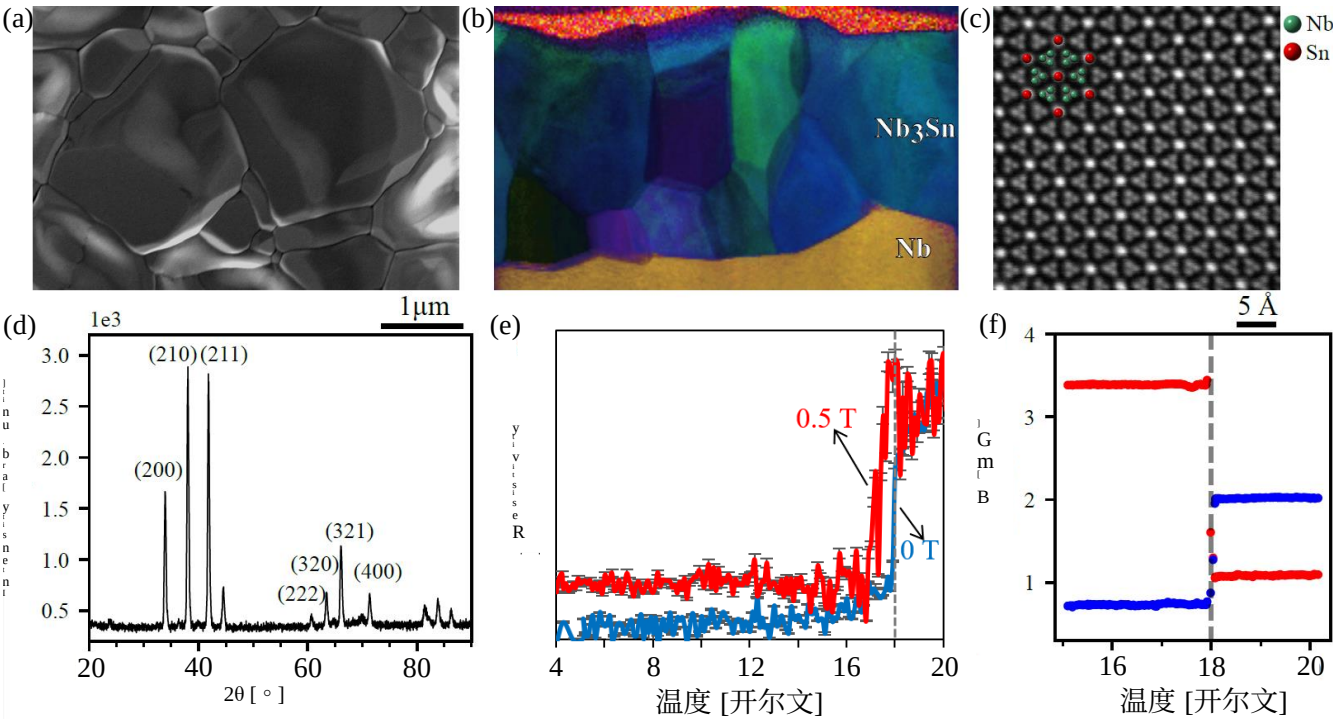


图7。 铌$_3$锡经10分钟电化学合成后形成。 (a) 表面扫描电子显微镜图像。(b) 横截面四维扫描透射电子显微镜图像，显示由电子波相位对比解析的晶粒衬度。(c) 原子分辨率扫描透射电子显微镜图像。(d) X射线衍射图谱。(e,f)T_c 通过(e) 0特斯拉和0.5特斯拉磁场下的温度依赖电阻率，以及(f) 磁通排斥测量确定。磁通门磁力计会记录磁场增强或减弱，具体取决于两个磁力计的取向。

在射频场下，因此在直流场0.5特斯拉下T_c 的轻微下降是一个积极 संकेत。

8 展望：超导射频腔的性能展示

我们已成功将针对大型（$\sim 0.2\,m^2$ 表面积）、结构复杂的1.3GHz超导射频腔定制的电化学工艺进行放大，如图 8a 所示。图 8b展示了光滑的预沉积层，以及在腔体一侧观察到的由铌$_3$锡形成的光亮表面。检查时，腔体另一侧的部分小区域呈现出不同的颜色[69]。这表明，在较长时间内使用大体积电镀溶液时，还需进一步考虑工程因素。在沉积过程中翻转腔体可能是一种可行的解决方案。对腔体两个位置进行的磁通排斥测试（图 7f）证实，转化形成的铌T_c 锡的温度为18开尔文$_3$，说明其化学计量比为3:1。

概念验证结果表明，在多种工作温度下，电化学合成腔体的 R_{BCS} 最小化程度约为气相扩散腔体的两倍（图 8c 和表 1）。R_{BCS} 在不同温度区间的降低揭示了相应材料改进的内在意义。在高温下（例如，10开尔文），该降低与“优质”铌$_3$锡的纯化有关（图 8e），从而改善平均自由程。在 4 K 时，较低的R_{BCS} 有力证明了化学计量比符合要求，不存在缺锡的“劣质”铌$_3$锡，这与我们的化学分析一致。在低于 4 K 时，低至 1 $n\Omega_{BCS}$以下的超低 Ω R’s 反映了根据 4 K 和 10 K 的结果外推得到的一致降低趋势。

得益于较低的表面电阻$_{BCS}$，低射频场下的品质因数高达 5。6×10^{10} 在 1.8开尔文和 2。6×10^{10}在 4.2开尔文下测得（图 8d）。需要注意的是，冷却动态会影响Q_0 铌$_3$锡腔体的品质因数。绿色和品红色所示的 4.2开尔文品质因数略有差异，这归因于腔体冷却过程中空间温度梯度的细微变化。铌$_3$锡腔体在冷却过程中需要较小的温度梯度，以尽量减少双金属（铌$_3$基底上的锡）腔壁中的热电流；热电流会导致磁通俘获，并在射频场下产生额外耗散，从而降低Q_0值。黄色数据点表示在绿色所示的 4.2开尔文测试后，于氦浴温度 1.8开尔文下进行测量直至失超（最大场）的结果。淬灭场为 ~ 13 MV/m，处于气相扩散腔的典型猝灭范围内[27,28,39,40,70]。还需进一步研究，以了解电化学合成铌$_3$锡中的淬灭机制来源，并充分发挥降低表面粗糙度的优势。观察到的那些小斑点

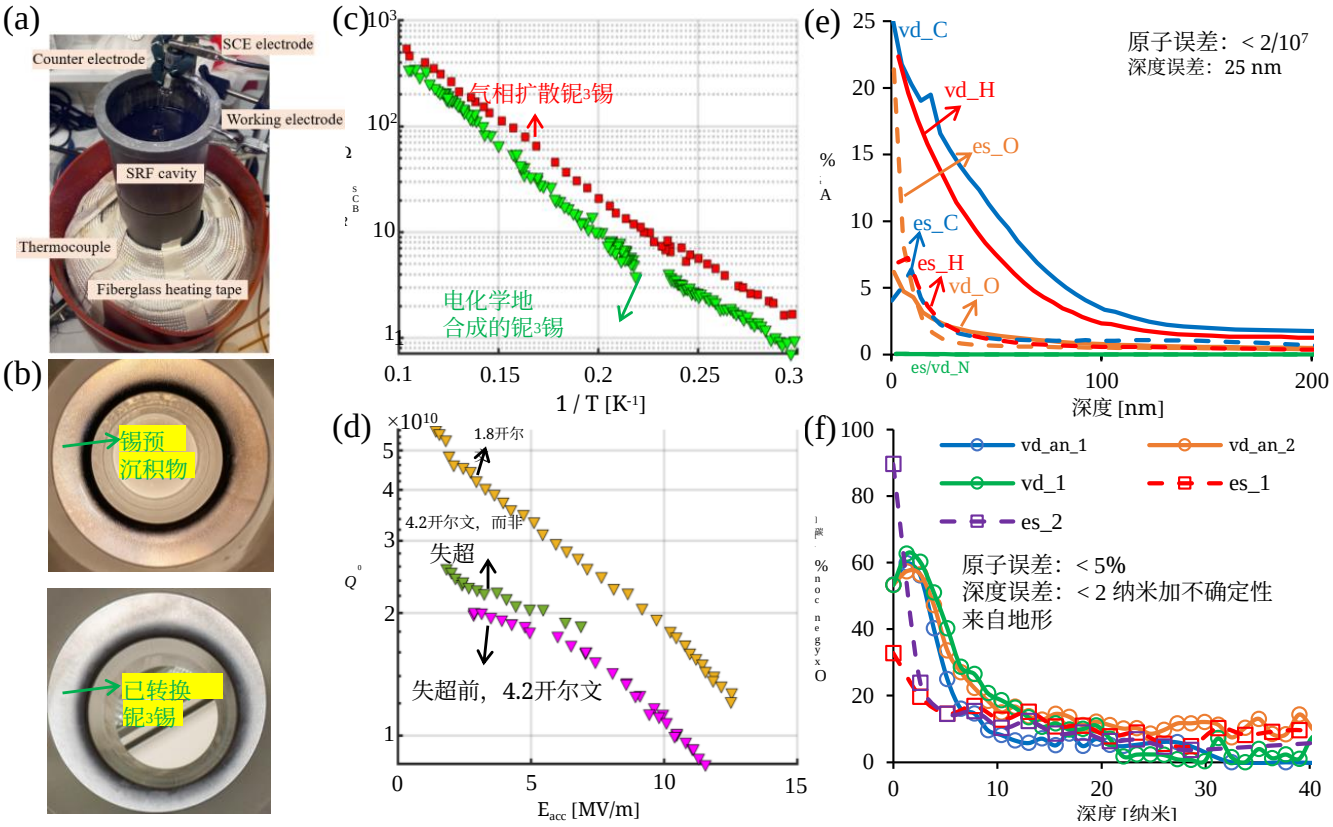


图8. 电化学合成的铌$_3$锡 1.3 GHz 超导射频腔的射频性能及杂质定量分析。 (a) 用于 1.3 GHz 超导射频腔的电化学沉积装置。(b) 腔体内表面上的锡预沉积层及转化后铌$_3$锡的照片。图示一侧的沉积情况良好，而其他几侧则有一些颜色不同的小区域[69]。(c) R_{BCS} (总 R_s 减去 2.4 – 2.6 K 下各 R_s的平均值)，在 2 MV/m 下测得，并以温度（1/T）为函数，对比电化学合成与气相扩散制备的铌$_3$锡。(d) Q_0 随 E_{acc} 的变化，分别在 1.8开尔文和 4.2开尔文下测得。洋红色的 4.2开尔文数据是在失超前测得的，而 1.8开尔文数据则测至发生失超。绿色的 4.2开尔文数据是在不同的冷却动态下测得，腔体未发生失超。磁场和品质因数的测量不确定度均为 10%。(e) H、C、O 和 N 的 SIMS 深度剖析；(f) 电化学合成（es）与气相扩散（vd）制备的铌$_3$锡在有/无预阳极氧化（an）情况下的 O 的 XPS深度剖析。

颜色不同的斑点可能表明存在粗糙度，可作为导致该腔体发生猝灭的潜在原因，其猝灭场与气相扩散铌$_3$锡腔体所达到的场相近。由于难以表征超导射频腔内表面生长的薄膜，这一假设仍需进一步验证。全球各超导射频实验室协作测试更多电化学合成腔体，将是揭示实际淬灭机制最有效的途径。其他假设涉及铌$_3$锡较短的相干长度（～3 nm），这使其容易受到晶界[71],等缺陷的影响，也容易受到表面氧化物[72–75]的影响。我们正在探索其他材料，例如具有合适相干长度且介电损耗较低的 ZrNb(CO) 和 ZrO_2[48]。

为了解铌$_3$锡所实现的精细化，我们通过 SIMS（图8e 和图 S20）和 XPS（图8f）深度剖析探测了杂质。电化学合成的铌$_3$锡中 H、C 和 O 的浓度基本保持在较低水平，但表面存在氧化物。微量的单分子层 H 和 C 可能是由使用甲醇的清洁流程所产生的残留物或空气污染所致。相比之下，气相扩散薄膜中普遍存在有害的 H 和 C，且在相当深度范围内浓度较高，对射频穿透区造成显著影响。XPS 氧深度剖析结果显示，电化学合成铌$_3$锡上的氧化物比气相扩散薄膜上的更薄。关于氧化物结构的进一步解卷积分析详见其他文献[73]。

9 结论

总之，我们开发了用于制备高性能超导射频腔用铌$_3$锡的方法。我们制备出了高品质铌$_3$锡，具有以下特点：（i）工业标准铌上的算术平均粗糙度[a]低于 60 nm（～100 nm 算术平均粗糙度[a]），优于传统气相扩散铌$_3$锡；（ii）表面 600 nm 区域内的化学计量比经过优化，该区域厚于射频场穿透深度（100 nm）；（iii）临界温度[c]和相均证实为化学计量比铌$_3$锡；（iv）H、C、O 和 N 杂质浓度极低；（v）与气相扩散腔相比，在多个工作温度和低场下，BCS 电阻降低约 2×；（vi）在多个工作温度和低场下具有较高的品质因数。铌$_3$锡在化学性质和表面性质方面的进步，有助于最大限度地降低 BCS表面电阻并提高超导射频腔的品质因数。这些进展将使台式高能电子和 X射线源成为可能，也将有助于大型粒子加速器显著缩小体积并降低成本。

数据可用性

本研究生成的所有数据或分析的数据均包含在本手稿和补充信息中 .

参考文献

1. Anlage, S. M. 微波超导。IEEE微波期刊 1, 389（2021年）。DOI: 10.1109/JMW.2020.3033156. 2. Zmuidzinas, J. 超导微谐振器：物理学与应用。《凝聚态物理年度评论》3, 169（2012年）。DOI: 10.1146/annurev-conmatphys-020911-125022. 3. Padamsee, H. S. 超导射频腔。《核与粒子科学年度评论》64, 175（2014年）。DOI: 10.1146/ annurev-nucl-102313-025612. 4. McNeil, B. W. J. & Thompson, N. R. X射线自由电子激光器。《自然·光子学》4, 814（2010年）。DOI: 10.1038/nphoton. 2010.239. 5. Huang, N. 等。X射线自由电子激光器的特征与未来发展。《创新》2, 100097（2021年）。DOI: 10.1016/j.xinn. 2021.100097. 6. O'Shea, P. G. & Freund, H. P. 自由电子激光器：现状与应用。《科学》292, 1853（2001年）。DOI: 10.1126/ science.1055718. 7. Shiltsev, V. & Zimmermann, F. 现代与未来的对撞机。《现代物理评论》93, 015006（2021年）。DOI: 10.1103/ RevModPhys.93.015006. 8. Decking, W. 等。由超导直线加速器驱动的MHz重复频率硬X射线自由电子激光器。《自然·光子学》14, 391–397（2020年）。DOI: 10.1038/s41566-020-0607-z. 9. Prat, E. 等。由高亮度低能电子束驱动的紧凑型、经济高效的硬X射线自由电子激光器。《自然·光子学》14, 748–754（2020年）。DOI: 10.1038/s41566-020-00712-8. 10. King, W. E. 等。材料科学、生物学与化学中的超快电子显微术。《应用物理学杂志》97, 111101（2005年）。DOI: 10.1063/1.1927699. 11. Blais, A. 等。电路量子电动力学。《现代物理评论》93, 025005（2021年）。DOI: 10.1103/RevModPhys.93. 025005. 12. Devoret, M. H. & Schoelkopf, R. J. 用于量子信息的超导电路：展望。《科学》339, 1169（2013年）。DOI: 10.1126/science.1231930. 13. Eom, B. H. 等。具有高动态范围的宽带低噪声超导放大器。《自然·物理》8, 623（2012年）。DOI: 10.1038/NPHYS2356. 14. Elshaari, A. W. 等。混合集成量子光子电路。《自然·光子学》14, 285（2020年）。DOI: 10.1038/ s41566-020-0609-x. 15. Ullom, J. N. & Bennett, D. A. 用于X射线和伽马射线能谱学的超导转变边缘传感器综述。《超导科学与技术》28, 084003（2015年）。DOI: 10.1088/0953-2048/28/8/084003. 16. Doyle, S. 等。集总元件动能电感探测器。《低温物理学杂志》151, 530（2008年）。DOI: 10.1007/ s10909-007-9685-2. 17. Reece, C. E. 用于核物理研究的连续波超导射频电子直线加速器。《物理评论：加速器与束流》19, 124801（2016年）。DOI: 10.1103/PhysRevAccelBeams.19.124801. 18. Bollen, G. 稀有同位素束流装置——稀有同位素束流设施。《美国物理联合会会议录》1224, 432（2010年）。DOI: 10.1063/1.3431449.

19. Romanenko, A. 等。T < 20 mK下的三维超导谐振器，光子寿命长达 $\tau = 2$ s。《物理评论应用》13, 034032（2020年）。DOI: 10.1103/PhysRevApplied.13.034032. 20. de Water, R. V. 轴子与暗物质的加速器搜寻（发表于2022年北美粒子加速器会议，阿尔伯克基，新墨西哥州，2022年）。21. Owen, H. 等。带电粒子疗法的现有及未来加速器技术。《核仪器与方法物理研究A辑：加速器、光谱仪、探测器及相关设备》809, 96（2016年）。DOI: 10.1016/j.nima.2015.08.038. 22. Stilin, N. A. 等。传导冷却Nb_3Sn超导射频腔的射频与热学研究。《工程研究快报》5, 025078（2023年）。DOI: 10.1088/2631-8695/acdd51. 23. Stilin, N. A. 等。Nb_3Sn超导射频腔和低温模块的传导冷却方法（发表于第12届国际粒子加速器会议（IPAC'21），线上，2021年）。DOI: 10.18429/JACoW-IPAC2021-MOPAB391. 24. Dhuley, R. C. 等。首次展示由低温制冷机传导冷却的超导射频腔在实用连续波加速梯度下运行。《超导科学与技术》33, 06LT01（2020年）。DOI: 10.1088/1361-6668/ab82f0. 25. Ciovati, G. 等。具有高热稳定性的多金属传导冷却超导射频腔。《超导科学与技术》33, 07LT01（2020年）。DOI: 10.1088/1361-6668/ab8d98. 26. Posen, S. 等。Nb_3Sn超导射频腔：制造、结果、性质与展望。《超导科学与技术》30, 033004（2017年）。DOI: 10.1088/1361-6668/30/3/033004. 27. Posen, S. 等。Nb_3Sn超导射频腔的进展：迈向首次实际加速器应用。《超导科学与技术》34, 025007（2021年）。DOI: 10.1088/1361-6668/abc7f7. 28. Porter, R. 提高铌-锡超导射频加速器腔的最大加速梯度：射频测量、动态温度映射与材料生长。博士论文，康奈尔大学（2021年）。29. Transtrum, M. K. 等。金兹堡-朗道理论框架下超导体的超热场。《物理评论B》83, 094505（2011年）。DOI: 10.1103/PhysRevB.83.094505. 30. Devanta, H. 等。超导A15型Nb-Sn合金的物理与结构性质。《材料科学杂志》16, 2145（1981年）。DOI: 10.1007/BF00542375. 31. Moore, D. F. 等。通过隧穿测得的A-15超导体Nb_3Sn、V_3Si和Nb_3Ge的能隙。《物理评论B》20, 2721（1979年）。DOI: 10.1103/PhysRevB.20.2721. 32. Sitaraman, N. S. 等。费米能级处态密度对缺陷自由能和超导性的影响：以Nb_3Sn为例。《物理评论B》103, 115106（2021年）。DOI: 10.1103/PhysRevB.103.115106. 33. Li, Y. & Gao, Y. Nb_3Sn线材中A15组分变化引起超导性质变化的GLAG理论。《科学报告》7, 1133（2017年）。DOI: 10.1038/s41598-017-01292-4. 34. Hall, D. 关于Nb_3Sn超导射频腔效率与可实现梯度限制因素的新见解。博士论文，康奈尔大学（2017年）。35. Pack, A. R. 等。二维和三维时变金兹堡-朗道理论框架下超导体中的涡旋成核：表面缺陷与材料不均匀性的作用。《物理评论B》101, 144504（2020年）。DOI: 10.1103/PhysRevB.101.144504. 36. Wu, Z. & Davis, L. E. 表面粗糙度对超导体表面阻抗的影响。《应用物理学杂志》76, 3669（1994年）。DOI: 10.1063/1.357430. 37. Zhang, P. 等。表面粗糙度引起的射频吸收以及电场和磁场增强的分析。《应用物理学杂志》105, 114908（2009年）。DOI: 10.1063/1.3131844. 38. Lee, J. 等。用于超导射频腔应用的气相扩散法制备Nb上的Nb_3Sn原子尺度分析：一项关联研究。《超导科学与技术》32, 024001（2018年）。DOI: 10.1088/1361-6668/aaf268. 39. Porter, R. 等。康奈尔大学Nb_3Sn腔的进展（北美粒子加速器会议，密歇根州兰辛，美国，2019年）。DOI: 10.18429/JACoW-NAPAC2019-MOYBB3. 40. Pudasaini, U. 等。Nb_3Sn涂层超导射频腔取出样品的射频损耗分析与材料表征。《超导科学与技术》33, 045012（2020年）。DOI: 10.1088/1361-6668/ab75a8. 41. Godeke, A. Nb_3Sn的性质及其随A15组分、形貌和应变状态变化的综述。《超导科学与技术》19, R68（2006年）。DOI: 10.1088/0953-2048/19/8/R02.

42. Becker, C. 等. 用于超导射频腔应用的铌$_3$锡表面层分析. Appl. Phys. Lett. 106, 082602 (2015年). DOI: 10.1063/1.4913617. 43. Sun, Z. 等. 铌$_3$锡成核的热力学路径：氧的作用. APL Mater. 11, 071118 (2023). DOI: 10.1063/5.0157659. 44. Oh, S.-H. 等. A15 铌$_3$锡中的扩散：原子尺度研究. 材料学报 234, 118050 (2022). DOI: 10.1016/j.actamat. 2022.118050. 45. Besson, R. 等. A15 铌$_3$锡中扩散的原子尺度研究. Phys. Rev. B 75, 054105 (2007年). DOI: 10.1103/PhysRevB. 75.054105. 46. Padgett, E. 等. 用于扫描纳米束电子衍射的出射波功率倒谱变换：以亚纳米分辨率和亚皮米精度实现稳健的应变映射. Ultramicroscopy 214, 112994 (2020年). DOI: 10.1016/j. ultramic.2020.112994. 47. Oseroff, T. 超导样品托腔的改进及其在强微波场下研究近邻耦合正常层的应用. 博士论文，康奈尔大学 (2022). 48. Sun, Z. 等. 临界温度达到理论极限的 ZrNb(CO) 射频超导薄膜. Adv. Electron. Mater. 9, 2300151 (2023). DOI: 10.1002/aelm.202300151. 49. Barzi, E. 等. 在铌基底上合成超导铌$_3$锡镀层. 《超导科学与技术》29, 015009 (2017). DOI: 10.1088/0953-2048/29/1/015009. 50. Han, C. 等. 从 Sn(II)-柠檬酸盐溶液中电沉积锡的动力学. Electrochim. Acta 53, 8332 (2008年). DOI: 10.1016/j.electacta.2008.06.037. 51. Han, C. 等. 从锡-柠檬酸盐和锡-铜-柠檬酸盐溶液中电沉积时，锡和锡铜合金在铂上的成核. Electrochim. Acta 54, 3419 (2009). DOI: 10.1016/j.electacta.2008.12.064. 52. Lu, M. 等. 在铜基底表面电化学沉积铌$_3$锡（发表于第19届国际射频超导会议（SRF'19），德国德累斯顿，2019年）. DOI: 10.18429/ JACoW-SRF2019-TUP076. 53. Ito, H. 等. 采用电镀法形成铌$_3$锡以用于超导射频腔（发表于铌$_3$锡超导射频科学、技术与应用国际研讨会（Nb$_3$SnSRF'20），线上，2020年）. https://indico.classe.cornell.edu/event/1806/contributions/1468/attachments/1183/1563/Hayato_Nb3SnSRF20.pdf. 54. Kim, C.-U. 等. 用于超导射频腔的电化学青铜法（发表于铌$_3$锡超导射频科学、技术与应用国际研讨会（Nb$_3$SnSRF'20），线上，2020年）. https://indico.classe.cornell.edu/event/1806/contributions/1485/attachments/1186/1567/Nb3SnSRF-2020-Kim.pdf. 55. He, A. 等. 锡电沉积：一种简便的方法. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 19, 553 (2008年). DOI: 10.1007/s10854-007-9385-3. 56. Rudnik, E. 等. 从酸性氯化物-葡萄糖酸盐溶液中电沉积锡的研究. Appl. Surf. Sci. 265, 839 (2013年). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.130. 57. Survila, A. 等. 含葡萄糖酸的酸性硫酸盐溶液中 Sn(II) 还原的动力学. J. Electroanal. Chem. 667, 59 (2012年). DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.12.009. 58. Torrent-Burgues, J. 等. 在葡萄糖酸盐存在下从硫酸盐镀液中电沉积锡的初始阶段. J. Appl. Electrochem. 32, 225 (2002). DOI: 10.1023/A:1014710500122. 59. Guaus, E. & Torrent-Burgues, J. 从硫酸盐-酒石酸盐镀液中在玻璃碳电极上还原 Sn(II) 的伏安研究. Russ. J. Electrochem. 42, 141 (2006). DOI: 10.1134/S1023193506020054. 60. Lacnjevac, U. 等. 从焦磷酸盐-甘氨酸镀液中电沉积镍、锡和镍锡合金镀层. J. Electrochem. Soc. 159, D310 (2012年). DOI: 10.1149/2.042205JES. 61. Wen, S. & Szpunar, J. A. 锡在低碳钢上的成核与生长. Electrochim. Acta 50, 2393 (2005年). DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.053. 62. Barry, F. J. & Cunnane, V. J. 有机添加剂对多晶铜电极上锡的放电、成核及生长机制的协同效应. J. Electroanal. Chem. 537, 151 (2002年). DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01266-4. 63. Fletcher, S. 等. 某些成核/生长过程对三角形电位扫描的响应. J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 23, 267 (1983). DOI: 10.1016/S0022-0728(83)80627-5.

64. Gomes, A. 等. 表面活性剂存在下的锌电沉积：第一部分，伏安与结构研究. Electrochim. Acta 52, 863 (2006年). DOI: 10.1016/j.electacta.2006.06.025. 65. Rode, S. 等. 从柠檬酸盐镀液中进行铜电镀的络合化学. J. The Electrochem. Soc. 151, C405–C411 (2004年). DOI: 10.1149/1.1715092. 66. Xue, C. 等. 光介导三角形银纳米棱镜生长的机理研究. J. Am. Chem. Soc. 130, 8337 (2008年). DOI: 10.1021/ja8005258. 67. Porter, R. 等. 降低铌$_3$锡表面粗糙度的化学处理效果（发表于国际粒子加速器会议（IPAC'17），丹麦哥本哈根，2017年）. https://accelconf.web.cern.ch/ ipac2017/papers/mopva124.pdf. 68. Jain, A. 等. Materials Project：一种加速材料创新的材料基因组方法. APL Mater. 1, 011002 (2013年). DOI: 10.1063/1.4812323. 69. Sun, Z. 等. 超导射频腔的材料设计：在铌上电镀锡、锆和金，以及化学气相沉积（发表于第21届国际射频超导会议（SRF'23），美国密歇根州大急流城，2023年）. 70. Eremeev, G. 等. 杰斐逊实验室的铌$_3$锡多单元腔涂层系统. Rev. Sci. Instruments 91, 073911 (2020年). DOI: 10.1063/1.5144490. 71. Lee, J. 等. 用于高性能超导射频腔应用的铌基底上铌$_3$锡镀层的晶界结构与偏析. 材料学报 188 (2020年). DOI: 10.1016/j.actamat.2020.01.055. 72. Oseroff, T., Sun, Z. & Liepe, M. U. 邻近耦合 Au/Nb 双层的振幅依赖微波表面电阻测量 (2023). DOI: 10.48550/arXiv.2305.12035. 73. Sun, Z. 等. 射频超导铌及铌$_3$锡上的表面氧化物、碳化物和杂质：综合分析 (2023). DOI: 10.48550/arXiv.2305.02467. 74. Kubo, T. & Gurevich, A. 超导体中随磁场变化的非线性表面电阻及其通过表面纳米结构化实现的优化. Phys. Rev. B 100, 064522 (2019年). 10.1103/PhysRevB.100.064522. 75. Gurevich, A. & Kubo, T. 不完美表面超导体的表面阻抗与最佳表面电阻. Phys. Rev. B 96, 184515 (2017年). 10.1103/PhysRevB.96.184515.

致谢
本研究得到美国国家科学基金会通过 PHY-1549132 项目资助，以及明亮光束中心的支持。本研究还部分得到美国能源部项目 DE-SC0008431 的资助。本研究使用了康奈尔材料研究中心共享设施，该设施由美国国家科学基金会材料研究科学与工程中心计划（DMR-1719875）资助；部分工作则在康奈尔纳米尺度设施完成，该设施是由美国国家科学基金会资助（NNCI-2025233）的国家纳米技术协调基础设施成员。作者感谢 N. Sitaraman 博士、A. C. Hire、R. Hennig 教授、T. Arias 教授和 J. Sethna 教授通过明亮光束中心合作提供的宝贵讨论。Z.S. 感谢 K. Dobson 博士在电镀方面提供的宝贵建议；感谢 T. M. Gruber、H. G. Conklin、P. D. Bishop、M. Ge 博士、A. Holic、J. Sears 和 G. Kulina 协助样品制备及电化学系统安装；感谢 M. Salim 协助进行 XPS 测量；并感谢 M. Thomas 提供聚焦离子束方面的建议。

作者贡献
Z.S. 独立开发了方法；开展了样品尺度和腔体研究中的材料生长、加工、优化、表征及超导性测量实验；并撰写了手稿。Z.B. 开展了截面相/晶粒/成分成像的扫描透射电子显微镜/能量色散X射线光谱实验与分析。R.D.P. 协助对样品进行热退火并开展快速傅里叶变换分析。L.S. 协助对一个腔体进行退火和测量。Y.T.S. 协助进行扫描透射电子显微镜成像。T.O. 协助进行射频数据分析。M.O.T.、D.A.M. 和 M.U.L. 主要通过与明亮光束中心的合作，为实验设计和结果理解提供了宝贵建议。Z.B.、M.O.T. 和 M.U.L. 进一步修订了手稿。M.U.L. 和 D.A.M. 为这项工作获得了资金，并负责监督。

利益冲突
作者不存在已知的财务利益冲突。

补充信息
补充信息已作为单独文件提交，其中包括对传统气相扩散 Nb_3Sn 中材料挑战的讨论，以及电化学合成的详细优化（仅使用表面活性剂和仅使用前驱体的对照研究；

关于浴温、pH、表面活性剂/前驱体比例、氧化还原电位、基底氧化层厚度和搅拌条件影响的循环伏安法分析；Sn 预沉积层的扫描电子显微镜和能量色散X射线光谱表征；以及电化学合成 Nb_3Sn 的原子力显微镜、扫描电子显微镜、X射线光电子能谱、能量色散X射线光谱和二次离子质谱的完整数据集。