arXiv:2305.05114v2 [cond-mat.mtrl-sci] 7 Jul 2023

铌$_3$锡成核的热力学路径：氧的作用

Zeming Sun，[1, a)] Darrah K. Dare，[2] Zhaslan Baraissov，[3] David A. Muller，[3] Michael O. Thompson，[4] 以及Matthias U. Liepe[1]1)康奈尔大学加速器科学与教育实验室，美国纽约州伊萨卡，邮编*14853*2)康奈尔大学康奈尔材料研究中心，美国纽约州伊萨卡，邮编*14853*3)康奈尔大学应用与工程物理学院，美国纽约州伊萨卡，邮编*14853*4)康奈尔大学材料科学与工程系，美国纽约州伊萨卡，邮编*14853*

（日期：2023年7月10日）

金属间化合物 Nb_3Sn 合金长期以来一直被认为是通过 Sn 扩散进入 Nb 而形成的。然而，我们观察到 Nb_3Sn 中含有大量氧，这促使我们探究其他形成机制。通过开展涉及不同氧化物界面的实验（经氢氟酸清洗的洁净界面、原生氧化界面和阳极氧化界面），我们揭示了一条热力学路径，从根本上挑战了 Nb_3Sn 成核的传统锡扩散机制。我们的结果凸显了 SnO_x 中间相的关键作用。这一新的成核机制揭示了优化生长和合成高品质 Nb_3Sn 超导体的原则。

a)zs253@cornell.edu

I. 引言

Nb_3Sn[1–3] 是一种重要且前景广阔的超导体，广泛应用于多种现代技术，包括超导射频谐振器[4–6]、高场磁体[7]，以及量子器件和高性能探测器[8]等新兴电子设备。尤其值得关注的是超导射频谐振腔，它通过将射频超导体与射频波耦合来加速带电粒子束。这些腔体是现代粒子加速器的关键组件，应用范围涵盖光子科学[9–11]、高能物理与核物理[12,13]，、先进材料发现[9,10]、同位素生产[14],以及量子计算[15]。

对于超导射频应用，Nb_3Sn 相较于传统材料铌（Nb）具有优势。Nb_3Sn 具有较高的预测超热场（400 mT），是 Nb（200 mT）的两倍，从而能够实现高达 100 MV/m[16] 的加速梯度。Nb_3Sn 的临界温度（T_c）为 18 K，高于 Nb 的 9.2 K，因此具有更低的表面电阻和更高的品质因数。Nb T_c Sn 更高的 T_c 使得可以用商用低温制冷机（工作于 4.2 K）替代昂贵的氦低温系统（工作于 2 K），从而促进了即插即用型紧凑加速器[17]的发展。凭借优异的性能，基于 Nb_3Sn 的腔体有望进一步迈向实际加速器应用[18]。

迄今为止，高效的超导射频腔采用铌$_3$锡薄膜，主要通过在铌表面进行锡（Sn）气相扩散制备[18–21]。近期，已展示了一种新工艺：先在铌上电镀锡，再进行热退火[22]，；此外，其他方法也在探索中，例如溅射。

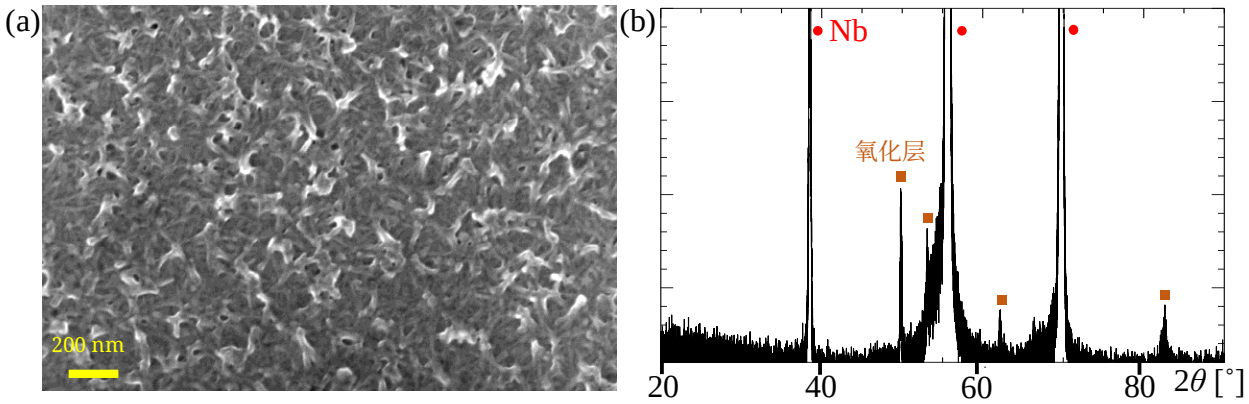

图 1.（a）阳极氧化铌的扫描电子显微镜表面图像；（b）阳极氧化铌的 X射线衍射图谱。

铌$_3$锡的气相扩散合成工艺包括：在锡蒸气存在下，将铌加热至 ~500°C并保持 ~4 h以实现成核，随后加热至 ~1100°C并保持2–3 h以促进晶粒生长。为优化该工艺，人们实施了多项改进，包括将铌原生氧化表面改为阳极氧化表面，以及将纯锡源改为额外使用高蒸气压的$SnCl_2$ 源。尽管做出了这些改变，在气相扩散制备的铌$_3$锡[22,23] 中仍观察到厚氧化层和较高的亚表层氧浓度，这引发了人们对成核过程中氧来源的疑问。

自20世纪80年代以来，关于Nb_3Sn金属间化合物形成的机制一直基于锡通过铌晶界或最初成核的Nb_xSn_y薄界面的扩散。这会促使Nb_3Sn或Nb_xSn_y 进一步生长，并通过缓慢的体扩散形成Nb_3Sn[24,25]。近期的原子模拟证实，Nb_3Sn中的晶界扩散速度远快于体扩散，例如，在1100 °C下快 10^5 倍[26,27]。这种基于扩散的机制已被广泛用于分析和优化Nb_3Sn的生长[20, 28–31]。

本研究采用锡蒸气工艺[29–31]，探究了铌$_3$锡成核的早期阶段。与以往研究相比，本研究有几方面独到之处，并对现有假设提出了挑战。

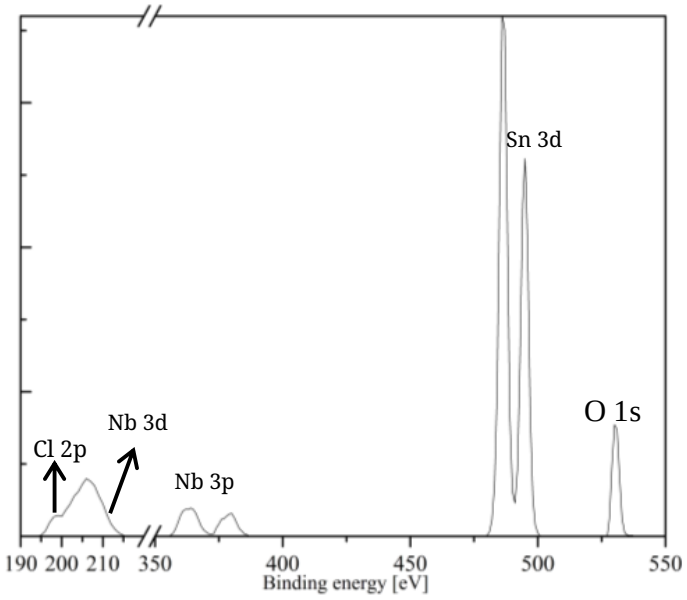

图2. 阳极氧化样品在300°C退火后、于200nm深度处采集的XPS谱。强度单位为任意单位。

首先，以往研究认为锡是参与成核过程的主要组分，并将解决成核不均匀问题视为纯粹的动力学问题。然而，本研究揭示，成核过程中的热力学路径实际上涉及一氧化锡$_x$这一中间相。

其次，基于气相的研究观察到了液滴区域的形成，这些区域可能代表初始晶核[29–31]。然而，由于表征方面存在若干挑战，这些液滴尚未得到准确鉴定。对这些液滴进行的电子能谱分析受到氧信号干扰，测量结果并不可靠。截面透射电子显微镜成像也面临挑战：在 5×10^{-7}–10^{-6} Torr 条件下通过聚焦离子束抛光制备样品时，腔室中残余氧的存在会引入误差；非晶氧化物的存在则进一步增加了晶核鉴定的难度。

在此，我们设计了样品结构，以确保前驱体 $SnCl_2$ 与基底之间的界面得到良好封盖，避免其暴露于空气中。在 10^{-10}–10^{-9} Torr 条件下使用 X射线光电子能谱（XPS）对界面进行深度剖析，可半原位 鉴定晶核，且迄今为止结果更为可靠。

II. 实验部分

制备了三种不同结构的 $SnCl_2$ / (Nb_xO_y) / Nb：(i) 经氢氟酸（HF）处理的洁净 Nb 表面，随后沉积 $SnCl_2$ （$SnCl_2$ / Nb）；(ii) 具有原生氧化表面的结构，其中包含 ∼7nm 的氧化物堆叠层[23]，随后沉积 $SnCl_2$（$SnCl_2$ / 薄原生氧化层 / Nb）；以及 (iii) 经阳极氧化处理的表面，其上具有一层厚度为 60 nm 的多孔氧化物层，随后沉积 $SnCl_2$ （$SnCl_2$ / 厚多孔氧化层 / Nb）。

使用了高纯度铌基底，其晶粒尺寸较大，为 >50mm，残余电阻率比为 >300。尺寸为 1×1 cm^2 的基底使用由 1:9 HF（48%）和硫酸（98%）组成的混合液进行电抛光，抛光 $100\,\mu$m 后，表面平均粗糙度为 40 nm。阳极氧化过程中，采用电抛光后的铌作为阳极、Pt 作为阴极，构成双电极控制系统。使用的溶液为浓氢氧化钠，施加电压最高达 30 V，形成了多孔氧化物，如图 1a 中扫描电子显微镜（SEM）图像所示。

随后，将基底转移至通入氮气、O_2 和

表 I. 文献中相关结构的结合能 [eV] [23,32–35]

Sn $3d_{5/2}$	484 – 485 [金属态]	486 – 487 [一氧化锡/一氧化锡$_2$]	488 [氯化锡$_2$]	491.2 [充电效应]
Nb $3p_{3/2}$	360.5 – 361 [金属态]	363– 365 [铌氧化物]	365 [$NbCl_5$]	
O 1s	529.5 – 530.5 [氧化物]	532 – 534 [氢氧化物]	>537 [充电效应]	
Cl $2p^{3/2}$	198.5–199.5 [氯化物]			

H_2O含量低于0.5 ppm的手套箱中，之后的所有操作均在手套箱内进行。将其中一种基底在2%的氢氟酸中浸泡30分钟，然后干燥。将二水合$SnCl_2$ 微粒溶解于甲醇中，配制成浓度为1 mg/mL的溶液。采用滴涂法将2 ml $SnCl_2$ 溶液沉积到基底表面，随后使溶剂蒸发。阳极氧化样品上观察到均匀覆盖的白色薄膜，而另外两种条件下的样品附着力较差，经过多次尝试才获得相当的覆盖效果。

完成基线表征后，样品在Lindberg管式炉中进行退火：真空度为 5×10^{-7} 托，温度为300°C，持续4小时。尽管该温度低于气相扩散的典型成核温度（500°C，在$\sim10^{-6}$ 托下持续4小时），但选择该温度是为了捕捉相变的早期阶段。

采用X射线光电子能谱（XPS）结合深度剖析和高分辨率X射线衍射（XRD），测定化学态、元素组成和物相结构。为适应厚度最高达 30 μm的薄膜，使用Surface Science Instruments SSX-100 ESCA能谱仪进行XPS全谱扫描，溅射间隔范围为1 nm至327 nm。采用单色Al Kα X射线（1486.6 eV），在55°出射角下，从尺寸为 800 μm的分析区域收集光电子，真空度为 10^{-9} 托。扫描参数设定为150 eV通能、1 eV步长和100 s/步。进行深度剖析时，使用束斑尺寸为 $\sim$5mm的4 kV Ar^+ 束，在 2×4 mm^2 区域上进行栅格扫描。

使用 Rigaku SmartLab XRD仪器进一步分析物相结构。铜靶产生的X射线经转换形成平行单色光束，通过 5 mm 发散狭缝后照射到样品表面。通过滤除衍射光束，采集波长为 0.154 nm 的 Kα信号。使用平行狭缝分析器和 5° 索勒狭缝来分辨高分辨率信号。 2θ

扫描步长为 0.0032°。

III. 结果

为深入了解多种元素之间的结构变化和反应，我们采集了沉积态和经 300°C 退火样品中 Sn 3d、Nb 3p、O 1s 和 Cl 2p 的 XPS谱（例如，图 2），并考察其随深度的变化。结合能以表 I 为参照确定。为准确解读结果，我们综合分析浓度分布曲线（图 3）、半峰全宽（FWHM）的变化（图4）和结合能位移（图 5），同时考虑溅射效应和分辨率方面的挑战。

A. 沉积态

洁净铌上的无氧界面（图3a）在沉积 $SnCl_2$ 后出现了 $NbCl_x$ 和 Nb_xSn_y 。这两种新的 Nb 和 Sn 结构的形成

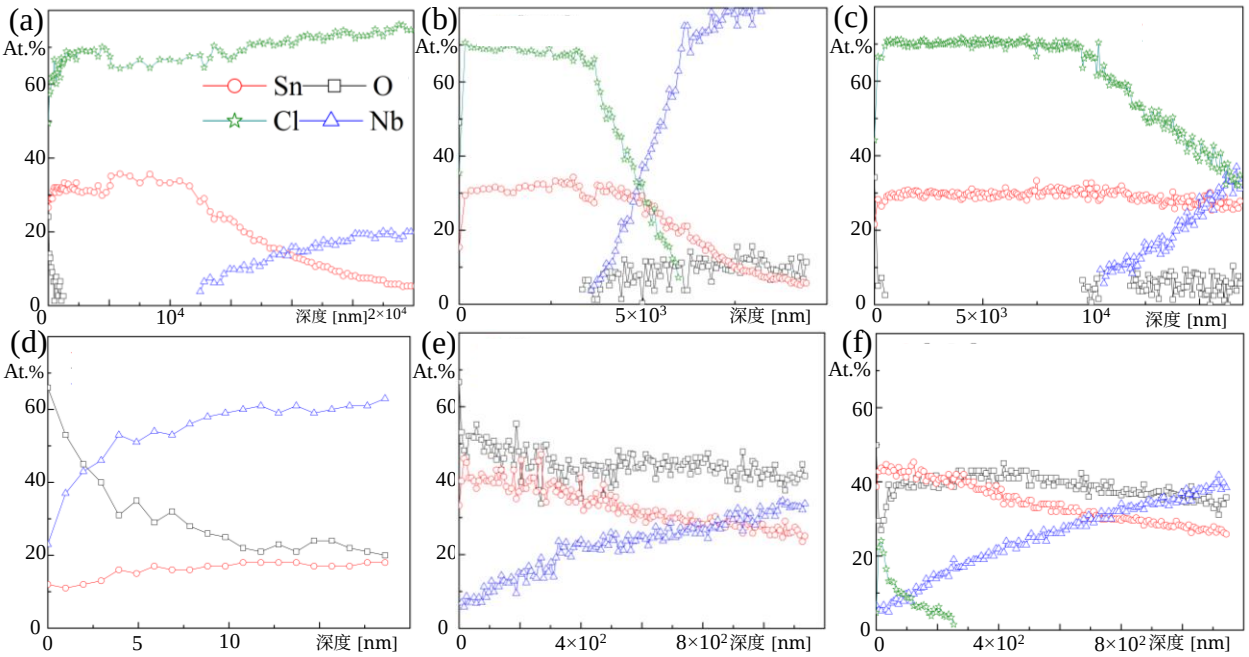

图 3. 沉积态（a–c）和退火（d–f）样品中 Sn、Nb、O 和 Cl 的原子浓度随深度的变化。(a,d) 洁净铌，(b,e) 原生氧化，(c,f) 阳极氧化。浓度不确定度为 $<5\%$。深度分辨率受溅射效应影响。

使半峰全宽分别增加至 6.5 eV 和 4.5 eV（图4）。485 eV 的 Sn结合能强烈表明，沉积后形成了 Nb_xSn_y 合金（图5a）。365 eV 的 Nb结合能归因于 $NbCl_x$ （图5b）；由于未检测到氧信号，因此排除了形成铌氧化物的可能性，后者在相同位置具有特征峰。

相比之下，原生氧化和阳极氧化界面中氧的存在导致氯明显消失（图3b、c）。仍可观察到 $NbCl_x$ 和 Nb_xSn_y 的形成，类似的半峰全宽尖峰（图4）和特征结合能（图5a、b）证实了这一点。

B. 经 300°C 退火后

图3d–f表明氯已消失，并转化为锡氧化物。为支持物相鉴定，图6展示了高分辨率X射线衍射图谱，表II中也列出了相关信息。

锡浓度为 ～ 10at.%、厚度为 ～10nm 的洁净铌样品，其一氧化锡含量最低（图5a）。表面存在厚度为～3nm 的高价铌氧化物。在这一层下方，金属铌（图5b）与一氧化锡混合，导致锡的半峰全宽增大、铌的半峰全宽减小（图4）。少量的

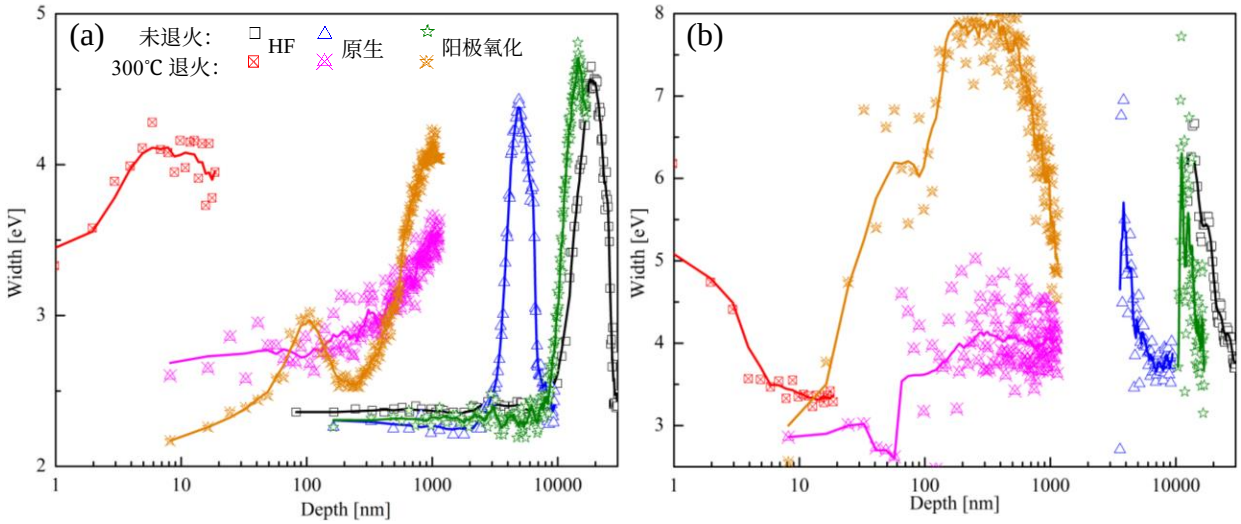

图4. (a) Sn $3d^{5/2}$ 和(b) Nb $3p^{3/2}$ 的XPS峰半峰全宽随深度的变化，及 ～2.3 eV的本征宽度极限。

Nb_xSn_y 可能存在，正如X射线衍射图谱（图6a）所示，但金属锡的特征峰并不明显。在此条件下，氧浓度在~5nm范围内迅速下降，这表明氧的来源应为炉腔中真空度为 5×10^{-7} Torr的残余气体；这与两种氧化样品不同，后者的氧在整个样品中均匀分布，含量为50 at.%。

具有初始氧化物的原生样品和阳极氧化样品，其浓度分布曲线相似（图3e、f）。两种条件下均生成大量一氧化锡$_x$ 以及铌$_x$锡$_y$晶核，这一点可由与一氧化锡$_x$相关的487 eV锡结合能持续存在（图5a），以及观察到的一氧化锡$_2$ 和一氧化锡的衍射图谱（图6b、c）得到证实。铌$_x$锡$_y$ 开始在 ~200nm深度处形成，这一点可由两者显著增宽的峰宽看出

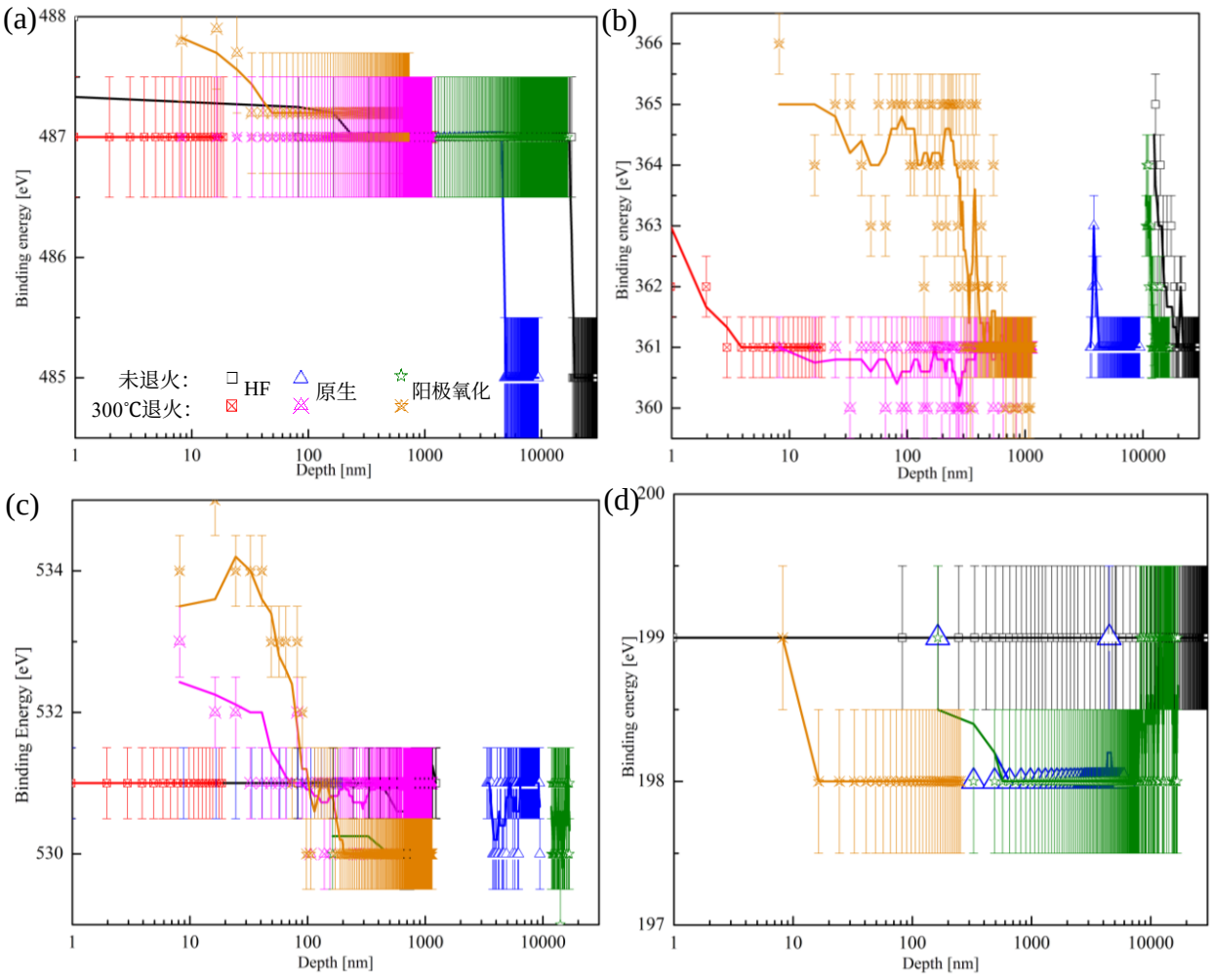

图 5. (a) Sn $3d^{5/2}$、(b) Nb $3p^{3/2}$、(c) O 1s 和 (d) Cl $2p^{3/2}$ 的 X射线光电子能谱结合能随深度的变化。误差棒表示 1 eV 的保守不确定度估计。

表 II. 铌（Im3m）、一氧化锡$_2$ （P4$_2$/mnm）、SnO（P4/nmm）和铌$_3$锡在数据库中的X射线衍射角（Pm$\bar{3}$n）[36]。

Nb	38.4°	[110]	55.4°	[200]	69.4°	[211]	82.2°	[220]								
SnO_2	26.4°	[110]	33.7°	[101]	38.7°	[111]	51.5°	[211]	54.5°	[220]	57.5°	[002]	61.5°	[310]		
	64.3°	[112]	71.4°	[320]	78.2°	[321]										
SnO	29.7°	[101]	33.2°	[110]	36.8°	[002]	47.7°	[200]	50.4°	[112]	57.2°	[211]	61.9°	[103]		
铌$_3$锡	33.7°	[200]	37.8°	[210]	41.5°	[211]	60.2°	[320]	62.9°	[320]	70.78°	[400]				

图4中的锡和铌X射线光电子能谱峰。这些结果有力地证明，一氧化锡$_x$ 是合金化所必需的中间相。

然而，由于表面存在残留的 $SnCl_2$ ，阳极氧化样品与原生氧化样品有所不同（图3f和图5d），导致表面 <200nm处的锡结合能更高（图5a），且锡峰宽度出现尖峰（图4a）。在相同深度范围内，阳极氧化物持续存在，并转化为更多的高阶氧化物，这一点可由365 eV处的结合能（图5b）以及所有电荷态下最大的铌峰宽度（图4b）证明。采用阳极氧化进行气相扩散可形成更平滑的铌$_3$锡表面。我们的数据表明，其潜在机制涉及两个方面：（i）由于多孔氧化物结构，$SnCl_2$ 的吸附量更大且分布更均匀，如图3c所示；（ii）后期反应时间延长，并额外引入$SnCl_2$ 源和铌氧化物，以生成形成金属间合金所必需的中间一氧化锡$_x$相。

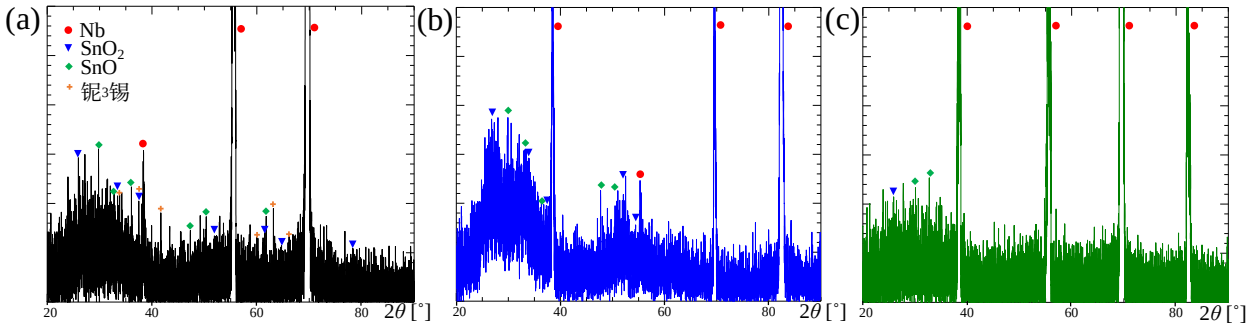

图6. 300°C退火样品的高分辨率X射线衍射图谱：(a) 洁净铌，(b) 原生氧化，(c) 阳极氧化。数据采用GENPLOT平滑算法处理。

IV. 讨论

铌$_x$锡$_y$ 成核的早期阶段（例如，300 °C时）对最终铌$_3$锡产品的质量起着决定性作用，尤其是在超导射频腔中应用气相扩散时。要使铌$_3$锡表面平滑，关键在于初始晶核的均匀性；这些晶核作为籽晶层，促进晶粒均匀生长。此外，铌$_{3-n}$锡的化学计量边界为18 at.%和25 at.%锡，其中理想化学计量比25 at.%锡对应的临界温度上限为18 K。要将成核的初始化学计量比从18 at.%调整至理想的25 at.%颇具挑战。以往的成核研究认为锡是参与其中的主要成分，并将其视为一个纯粹的动力学问题，取决于是否有足够的锡供应[29–31]。然而，我们的观察结果对将这一假设应用于成核过程提出了质疑；与此同时，在没有氧参与的情况下，纯锡扩散在后续晶粒生长中究竟发挥多大作用，仍不明确。

我们的研究结果揭示，在 Nb_xSn_y 的早期成核阶段，SnO_x 作为重要中间步骤发挥着关键且主导的作用。我们的实验设计解决了气相扩散过程中与成核相关的若干疑问，同时尽可能降低了以往研究中的不确定性。研究结果直接澄清了此前观察到的类晶核液滴特征，并明确证实这些特征并非锡液滴，而是含有转化后的 Nb_xSn_y 的 SnO_x 物相。这纠正了若干旨在以锡为最终产物来平衡化学式的反应方案，例如参考文献 [31] 中提出的方案。未来的研究应优先考虑热力学考量，并在实验和模拟中构建 SnO_x/Nb 和 SnO_x/NbO_x 模型。

这些发现也解释了最终 Nb_3Sn 产物中残留的高氧含量。此外，尽管研究 Nb_3Sn 中的晶粒生长超出了本研究的范围，但 Nb_3Sn 中的高氧含量与 SnO_x 的参与之间的联系表明，氧很可能参与了晶粒生长过程。这一点仍需进一步验证。

此外，除了深入了解气相扩散之外，这项工作还有可能为生成 Nb_3Sn 开辟新途径，从而超越气相扩散。

V. 结论

总而言之，本研究揭示了 Nb_3Sn 成核的热力学路径。我们的研究结果表明，SnO_x 中间相发挥着至关重要的作用，并由此促进合金成核。这一机制在原生氧化界面和阳极氧化界面上尤为显著，同时也存在于洁净 Nb 界面上，这是由于退火真空炉中存在残余氧所致（5×10^{-7} Torr）。我们的研究结果还表明，能够制备出表面更平滑的 Nb_3Sn 的阳极氧化表面，其作用机制依赖于增加吸附态 $SnCl_2$, 的含量并使其分布更加均匀，同时通过过量的 $SnCl_2$ 和 Nb 氧化物源来增强反应动力学。这些关于金属间化合物 Nb_3Sn 合金成核机制的研究发现，将为优化生长工艺和开发新的合成配方提供指导，从而制备出高质量的 Nb_3Sn 超导体。

致谢

本研究得到美国国家科学基金会Award PHY- 1549132和Center for Bright Beams的支持。本研究使用了Cornell Center for Materials Research Shared Facilities提供的设施，该设施由NSF MRSEC项目（DMR-1719875）支持。

利益冲突

作者声明不存在任何竞争性经济利益。

数据可用性

如需获取数据，请联系通讯作者。

参考文献

[1]A. Godeke，“关于 Nb_3Sn 特性及其随 A15 成分、形貌和应变状态变化的综述”，《超导科学与技术》**19**，R68（2006），DOI：10.1088/0953-2048/19/8/R02。

[2]H. Devanta 等，“超导 A15 型 Nb-Sn 合金的物理和结构特性”，《材料科学杂志》16，2145（1981），DOI：10.1007/BF00542375。[3]D. F. Moore 等，“通过隧穿测量 A-15 超导体 Nb_3Sn、V_3Si 和 Nb_3Ge 的能隙”，《物理评论B》20，2721（1979），DOI：10.1103/PhysRevB.20.2721。[4]J. Zmuidzinas，“超导微谐振器：物理原理与应用”，《凝聚态物理年度评论》3，169（2012），DOI：10.1146/annurev-conmatphys-020911-125022。[5]H. S. Padamsee，“超导射频腔体”，《核与粒子科学年度评论》64，175（2014），DOI：10.1146/annurev-nucl-102313-025612。[6]S. Posen 和 D. L. Hall，“Nb_3Sn 超导射频腔体：制造、成果、特性与展望”，《超导科学与技术》30，033004（2017），DOI：10.1088/1361-6668/30/3/033004。[7]X. Xu，“Nb_3Sn 超导体发展的综述与展望”，《超导科学与技术》30，093001（2017），DOI：10.1088/1361-6668/aa7976。[8]S. M. Anlage，“微波超导性”，《IEEE 微波杂志》1，389（2021），DOI：10.1109/JMW.2020.3033156。[9]P. G. O’Shea 和 H. P. Freund，“自由电子激光器：现状与应用”，《科学》292，1853（2001），DOI：10.1126/science.1055718。[10]B. W. J. McNeil 和 N. R. Thompson，“X 射线自由电子激光器”，《自然·光子学》4，814（2010），DOI：10.1038/nphoton.2010.239。[11]N. Huang 等，“X 射线自由电子激光器的特点与未来发展”，《创新》2，100097（2021），DOI：10.1016/j.xinn.2021.100097。[12]C. E. Reece，“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），DOI：10.1103/PhysRevAccelBeams.19.124801。[13]V. Shiltsev 和 F. Zimmermann，“现代与未来的对撞机”，《现代物理评论》93，015006（2021），DOI：10.1103/RevModPhys.93.015006。[14]G. Bollen，“FRIB——稀有同位素束流设施”，《美国物理联合会会议论文集》1224，432（2010），DOI：10.1063/1.3431449。[15]A. Romanenko 等，“在 $T < 20\,mk$ 下工作的三维超导谐振器，光子寿命最高达 $\tau = 2\,s$”，《物理评论应用》13，034032（2020），DOI：10.1103/

PhysRevApplied.13.034032.[16]M. K. Transtrum 等，“基于金兹堡-朗道理论的超导体超热场”，《物理评论B》83, 094505 (2011)，DOI：10.1103/PhysRevB.83.094505.[17]N. A. Stilin 等，“传导冷却铌$_3$锡超导射频腔的连续波运行”，（发表于2021年国际射频超导会议，2021）DOI：10.18429/JACoW-SRF2021-SUPTEV008.[18]S. Posen 等，“面向首批实用加速器应用的铌$_3$锡超导射频腔进展”，《超导科学与技术》34, 025007 (2021)，DOI：10.1088/1361-6668/abc7f7.[19]R. Porter 等，“康奈尔大学铌$_3$锡腔体的进展”，（北美粒子加速器会议，美国密歇根州兰辛，2019）DOI：10.18429/JACoW-NAPAC2019-MOYBB3.[20]U. Pudasaini 等，“从铌$_3$锡镀层超导射频腔中取出的样品的射频损耗分析与材料表征”，《超导科学与技术》33, 045012 (2020)，DOI：10.1088/1361-6668/ab75a8.[21]K. Takahashi 等，“KEK铌$_3$锡气相扩散镀膜系统的设计与构建”，（第20届国际射频超导会议，美国密歇根州兰辛，2021）DOI：10.18429/JACoW-SRF2021-SUPCAV008.[22]Z. Sun 等，“通过无种子电化学合成制备平滑、均匀、高纯度的铌$_3$锡射频超导薄膜”，（2023），DOI：10.48550/arXiv.2302.02054.[23]Z. Sun 等，“射频超导铌和铌$_3$锡上的表面氧化物、碳化物及杂质：综合分析”，（2023），DOI：10.48550/arXiv.2305.02467.[24]H. H. Farrell、G. H. Gilmer 和 M. Suenaga，“晶界扩散与金属间化合物层的生长：铌$_3$锡”，《应用物理学杂志》45, 4025 (1974)，DOI：10.1063/1.1663907.[25]H. H. Farrell、G. H. Gilmer 和 M. Suenaga，“铌$_3$锡金属间化合物层生长的扩散机制”，《薄固体薄膜》25, 253 (1975)，DOI：10.1016/0040-6090(75)90261-8.[26]S.-H. Oh 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.[27]R. Besson 等，“A15铌$_3$锡中扩散的原子尺度研究”，《物理评论B》75, 054105 (2007)，DOI：10.1103/PhysRevB.75.054105.[28]J. Lee 等，“通过蒸气扩散制备、用于超导射频腔应用的铌基底上的铌$_3$锡：关联研究”，《超导科学与技术》32, 024001 (2018)，DOI：10.1088/1361-6668/aaf268。

[29]D. L. Hall 等，“蒸气扩散生长的铌$_3$锡样品片上所见特征的表面分析”，（国际粒子加速器会议，丹麦哥本哈根，2017） https://accelconf.web.cern.ch/ipac2017/papers/mopva119.pdf.[30]R. D. Porter等，“康奈尔大学铌$_3$锡研究进展更新”，（国际粒子加速器会议，加拿大不列颠哥伦比亚省温哥华，2018）DOI： 10.18429/JACoW-IPAC2018-WEPMF050.[31]U. Pudasaini 等，“用于铌$_3$锡蒸气扩散镀膜的铌表面锡的初始生长”，《超导科学与技术》**32**, 045008 (2019)，DOI： 10.1088/1361-6668/aafa88.[32] NIST X射线光电子能谱数据库，4.1版（美国国家标准与技术研究院，盖瑟斯堡，2012）；http://srdata.nist.gov/xps/.[33]M. J. Tarlov、J. F. Evans 和 J. G. Newman，“水等离子体处理氧化锡薄膜的静态二次离子质谱和X射线光电子能谱研究”，《应用表面科学》**64**, 115 (1993)，DOI： 10.1016/0169-4332(93)90272-D.[34]R. Felix等，“$SnCl_2$ 前驱体层的制备与系统内研究：迈向无铅钙钛矿的真空合成”，《皇家化学学会进展》**8**, 67 (2018)，DOI： 10.1039/C7RA12172E.[35]P. Simon等，“铅锡合金表面钝化层的X射线光电子能谱研究”，《电源杂志》**52**, 31 (1994)，DOI： 10.1016/0378-7753(94)01927-4.[36]A. Jain等，“评论：材料计划——加速材料创新的材料基因组方法”，《应用物理快报：材料》**1**, 011002 (2013)，DOI： 10.1063/1.4812323。