文章编号：1007 - 4252(2022)01 - 0001 - 036

用于射频超导腔的 Nb_3Sn 镀膜技术进展

杨景婷[1,*]，王其琛[1,2]，陈欣甜[3]，夏钰东[1,2]，谭　腾[4]，董　超[5]，王　维[1]，
冯中沛[1]，方志春[1]，信纪军[1]，金　魁[1,3]

(1.松山湖材料实验室 实用超导薄膜团队，东莞 523008；2. 西南交通大学 物理科学与技术学院，成都 610031；3. 中国科学院物理研究所，北京 100190；4. 中国科学院近代物理研究所，兰州 730011；5. 中国科学院高能物理研究所，北京 100049)

摘要： 过去的五十多年，射频超导(SRF)技术取得了巨大的成功，以高纯度铌材(Nb)制作的射频超导腔已经大规模地应用到粒子加速器领域。然而进入 21 世纪以后，受材料本征性能的限制，Nb 腔发展速度变缓慢，难以满足未来的大型超导加速器对其性能提出的更高要求。相比于 Nb，铌三锡(Nb_3Sn)具有更高的超导转变温度、过热磁场和同温度下更低的表面电阻，因此，Nb_3Sn 镀膜腔不仅拥有更高的性能，还可以把工作温度从 2 K 提升到 4.2 K，降低系统的运行成本。在过去数十年中，发展出了多种制备 Nb_3Sn 薄膜的技术，如气相扩散、磁控溅射、青铜法和化学气相沉积。本文从制备过程、结果、影响性能的因素三方面对上述制备方法进行了总结并做了展望。目前，Nb_3Sn 镀膜腔(1.3 GHz，椭球形单 cell 腔)的最高性能由 Fermilab 实验室用气相扩散法给出：4.4 K 下，加速梯度达到~22.5 MV/m，品质因数达到~2×10^{10}@10 MV/m。其中，国内的 Nb_3Sn 镀膜腔最高性能为：4.2 K 下，加速梯度达到~16.1 MV/m，品质因数达到~6×10^{9}@10 MV/m。理论上 Nb_3Sn 镀膜腔的加速梯度可达到~90 MV/m，因此 Nb_3Sn 镀膜腔的性能目前还存在很大的提升空间。

关键词： SRF；Nb_3Sn 镀膜腔；气相扩散；磁控溅射；青铜法
中图分类号： O511+.3　　**文献标志码：** A

Progress on Nb_3Sn Coating Technique for Superconducting Radiofrequency Cavities

YANG Jing-ting[1,*], WANG Qi-chen[1,2], CHEN Xin-tian[3], XIA Yu-dong[1,2], TAN Teng[4], DONG Chao[5], WANG Wei[1], FENG Zhong-pei[1], FANG Zhi-chun[1], XIN Ji-jun[1], JIN Kui[1,3]

(1. Practical Superconducting Films Center, Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523008, China; 2. School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 3. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 4. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730011, China; 5. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期： 2022-01-25；　**修订日期：** 2022-02-22
基金项目： 广东省重点领域研发计划(No. 2020B0101340002)；国家重点研发计划(No. 2021YFA0718700).
通信作者： 杨景婷(1990-)，女，博士，高级工程师，主要研究方向为超导薄膜制备(E-mail: yangjingting@sslab.org.cn).

Abstract: The past five decades have seen many successes in superconducting radio frequency (SRF) tecknique, and Nb SRF cavities have been widely used in frontier particle accelerators. However, in the twenty-first century, the development of niobium cavities has decelerated due to the limitation of intrinsic material properties, making it difficult to meet higher requirements for future accelerators. Nb_3Sn, with higher transition temperature, higher superheating field and lower surface resistance than Nb, is not only able to improve cavity performance, but also save operating costs by raising the operating temperature to 4.2 K. During the past few decades, several coating techniques of Nb_3Sn have been development to produce Nb_3Sn coated thin film superconducting radiofrequency cavities, including vapor diffusion, sputtering, bronze processing and chemical vapor deposition. Herein, this review article summarizes these coating techniques from the aspects of fabrication, results, properties and prospects. The Nb_3Sn cavity representing the-state-of-art performance was a single cell 1.3 GHz elliptical cavity fabricated with vapor diffusion technique on Nb substrate by FermiLab. It showed accelerating gradient E_{acc} reaches ~22.5 MV/m at 4.4 K and a quality factor Q_0 of $\sim 2\times10^{10}$ at 10 MV/m and 4.4 K. By the way, the-state-of-art performace of Nb_3Sn cavity in China showed an E_{acc} of ~16.1 MV/m at 4.2 K and a Q_0 of $\sim 6\times10^{9}$ at 10 MV/m and 4.2 K. The acceleration gradient of the Nb_3Sn cavities can theoretically reach 90 MV/m, thus there is still great improvement potential in terms of performance.

Key words: SRF; Nb_3Sn cavity; Vapor diffusion; Sputtering; Bronze processing

0　引言

射频超导(Superconducting Radio frequency, SRF)腔作为射频超导技术的核心，因其损耗低、在连续波或者长脉冲运行时加速梯度高等优点，在国际上新兴的已建成或在建中的加速器装置(如 LHC、E-XFEL、LCLS-II、FRIB 等)上有着广泛的应用[1-2]。

我国目前运行、在建，以及规划中的包含射频超导加速器的大科学装置如图 1 所示。自 20 世纪 90 年代以来，我国在射频超导加速器领域经历了从无到有、从小到大、从弱到强的发展阶段。目前我国在该领域的多个方向上达到了国际领先，其中包括世界上最高质子/重离子束流连续波功率(CAFe 装置，兰州 2021)、正在建设中的世界最大的先进自由电子激光(SHINE，上海)、正在建设中的先进加速器驱动核能系统(ADANES 及 CiADS，惠州 2021)、正在建设中的世界最大重离子加速器(HIAF，惠州 2018)，以及未来竞争世界第一环形粒子对撞机宝座，为人类揭开希格斯粒子背后奥妙的 CEPC 等。

加速梯度 E_{acc} 和品质因数 Q_0 是衡量 SRF 腔性能优劣的两个主要指标。E_{acc} 的大小代表腔内的平均加速电场强度，正比于峰值表面电场 E_{pk} 和峰值表面磁场 B_{pk}。过热场 B_{sh} 是超导材料维持无磁通涡旋

图 1　我国包含射频超导加速器的大科学装置分布及状态。图标圆心为装置位置，大小表示使用超导腔数量，颜色表示项目状态(橙色为运行装置，红色为建设中装置，绿色为立项论证装置)

Fig. 1 Distribution and status of domestic SRF-related large-scale scientific facilities. The circles' center represents the facilities' location. The circles' size represents the number of cavities used in this very facility. And the circles' color represents the facility status: orange for commissioned facilities, red for under construction facilities, and green for in design facilities.

亚稳态的最大磁场，是峰值表面磁场的理论极限。当 B_{pk} 达到过热场 B_{sh}，磁通可以自由出入超导体，

并在射频场作用下以极高的频率进出超导体，带来大量损耗，导致超导体失超。实际运行时，腔体一般会因为电子倍增效应、场致发射等因素在低于 B_{sh} 的地方发生失超（第 1 节）。Q_0 值与腔体的损耗成反比，可定义为 $Q_0=\frac{G}{R_S}$，其中 G 是与谐振腔几何参数有关的常量（椭圆超导腔 $G\sim250\ \Omega$，Spoke 超导腔 $G\sim133\ \Omega$，四分之一波长谐振腔 $G\sim30\ \Omega$）。表面电阻分为两部分[3-5]：

$$R_S(T,B_{pk})=R_{BCS}(T,B_{pk})+R_{res}(B_{pk}) \quad (1)$$

其中第一部分由 BCS 理论可推出：

$$\text{当 } T\leqslant T_c/2,\ R_{BCS}=A\frac{f^2}{T}\exp\left(-\frac{\Delta}{k_bT}\right) \quad (2)$$

这里，Δ 是超导能隙，k_b 是玻尔兹曼常数，f 是频率，T 是温度，T_c 是超导临界温度，A 是材料参数。剩余电阻 R_{res} 是低温极限下的表面电阻，实验发现其来源有俘获磁通、移动磁通、杂质产热、晶界弱连接/散热和导热不均匀等。E_{acc} 和 Q_0 越高，超导腔性能越好[3]。

目前，主流的射频超导腔都是以高纯度 Nb 材制作的。图 2 展示了近年来纯 Nb 射频超导腔的发展[1-2]。进入 21 世纪后，E_{acc} 和 Q_0 的增长速率都变慢，趋向于极限。E_{acc} 的极限通常被认为与腔体超导材料的过热磁场（B_{sh}）有关。根据金兹堡-朗道公式，Nb 的过热磁场 B_{sh} 约为其热力学临界磁场 B_c 的 1.2 倍。图 2(b) 显示，1.3 GHz 单 cell Nb 腔的 Q_0（2 K，~10 mT）已经达到了 BCS 理论预测的最大值（粗实线，$\sim4.5\times10^{10}$）。

为了进一步减少超导腔数量和降低功耗，未来的大型超导加速器对超导腔性能提出了更高的要求——更高 Q_0 和更高 E_{acc}。尝试新材料是提升超导腔性能最重要的方法之一。突破 Nb 腔的加速梯度限制要求新材料有足够大的 B_{sh}。由于腔体材料的表面电阻与谐振腔微波损耗成正比，更高的 Q_0 需要新材料有足够低的表面电阻。表 1 列举了第Ⅱ类超导体的特性和其在加速器上的应用[1]。与纯 Nb 相比，Nb_3Sn 的优点主要是：(1) B_{sh} 可达到 430 mT，而 Nb 只有 210 mT，因此理论上 Nb_3Sn 腔的极限加速梯度 E_{acc} 可达 ~90 MV/m，是目前 Nb 腔的 1.75 倍；(2) 在同温度下表面电阻 R_s 比 Nb 小，对应具有更高的 Q_0 值（图 3）[6]；(3) 超导转变温度 T_c 达 18.3 K（Nb 为 9.2 K），可以在 4.2 K（小于 $1/4T_c$）环境下得

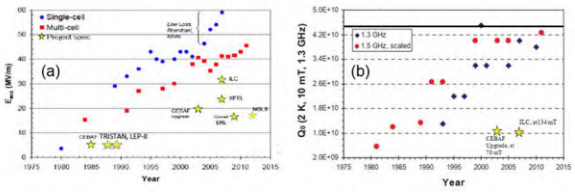

图 2 (a) 1.3 GHz 椭球形超导腔在 2 K 下的加速梯度随时间的变化趋势[1]；(b) 1.3 GHz 椭球形超导腔在 2 K 下的品质因数 Q_0 随时间的变化趋势；粗实线为 Q_{BCS}（2 K，1.3 GHz 下）的最大值[2]

Fig. 2 (a) Progress of accelerating gradient in single cell and multicell 1.3 GHz SRF cavities[1]; (b) Q_0 (2 K, ~10 mT, 1.3 GHz) of 1.3 GHz SRF cavities measured over the years. The thick solid line indicates the maximum of the Q_{BCS}-value which should be obtainable at 2.0 K and 1.3 GHz[2]

到基本饱和的热力学临界磁场（B_c）与临界电流密度（J_c），提高了射频超导腔的工作温度。因为循环效率的差异，在 4.2 K 下的制冷机所消耗的电力仅为 2 K 下相同功率制冷机所消耗的 ~28%（2 K 下制冷机带走 1 W 热量，需要 ~830 W 的市电功率，而 4.2 K 时为 240 W），所以提高工作温度直接意味着大幅降低运行成本[6]。

表 1 第Ⅱ类超导体的物性及在粒子加速器中的应用[1]

Table1 Characteristics of Type-II Superconductors in Applications for Particle Accelerators[1]

材料	T_c(K)	B_{c1}(T)	B_{sh}(T)	B_{c2}(T)	应用领域
Nb	9.2	0.18	0.21	0.28	SRF
NbTi	9.2	0.067	--	11~14	磁体
Nb_3Sn	18.3	0.05	0.43	28~30	磁体/SRF
MgB_2	39	0.03	0.31	39	磁体
YBCO	92	0.01	--	100	磁体
B-2212	94	0.025	--	>100	磁体
B-2223	110	0.0135	--	>100	磁体

但是，Nb_3Sn 易脆且导热性差（4.2 K 下，Nb_3Sn 的热导率比 Nb 低三个数量级），必须镀在 Cu 或 Nb 等导热性能更好的金属上才能用作 SRF 腔。Nb_3Sn 的磁场穿透深度为 ~100 nm，所以 Nb_3Sn 膜需要至少 ~500 nm 才能有效地屏蔽磁场[7-8]。由于 Cu 比 Nb 有 5 倍以上的热导率，相比于 Nb 腔镀膜，Cu 腔镀膜可以减少“热点”出现（局域温度升高）所导致

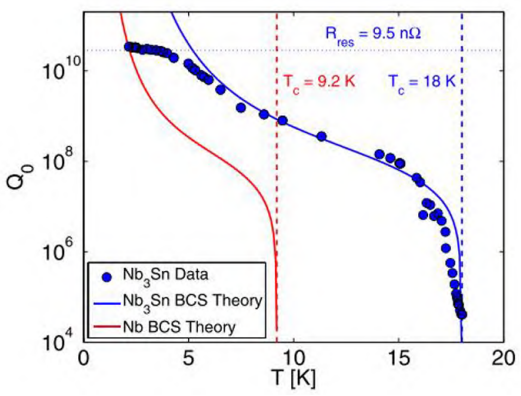

图 3　根据 BCS 理论计算出 Nb_3Sn 和 Nb 谐振腔在 1.3 GHz 时的 Q_0 与 T 的关系，并与 Nb_3Sn 谐振腔的测量结果进行了比较[8]

Fig. 3 Q_0 versus T at 1.3 GHz from calculations based on BCS theory for Nb_3Sn and Nb compared to measurement of a Nb_3Sn cavity

的失超（见第 1 节“热崩溃”），提高系统热稳定性[9]。使用 Cu 腔镀膜还可以大幅度降低加速器制造成本，主要原因是：（1）纯 Nb SRF 腔使用的高纯度 Nb 材成本价约 5 600 元/kg，而优质无氧 Cu 的价格低于 200 元/kg；（2）Cu 腔因为导热性能优异，无需整腔外裹钛制氦槽，整腔的加工成本有望下降 30%以上。

在过去数十年中，发展出了多种制备 Nb_3Sn 薄膜的技术，如气相扩散[8,10-11]、磁控溅射[12-13]、青铜法[14-16]、化学气相沉积。气相扩散法（第 2 节）是目前制备 Nb_3Sn 镀膜腔最成熟且性能最好的方法，但沉积温度通常为 1 100～1 200 ℃，无法在 Cu 基底上进行镀膜（Cu 的熔点为 1 083 ℃，但 Cu 和 Nb_3Sn 热膨胀系数差异大，且 Cu 腔法兰的焊接温度为 830 ℃，因此 Cu 腔镀膜需要<830 ℃[13,17]）。磁控溅射法（第 3 节）可灵活改变化学成分配比，便于物相研究，同时制备温度也低于气相扩散法。青铜法（第 4 节）采用 Nb-Sn-Cu 三元反应替代 Nb-Sn 二元反应，大大降低反应温度，是 Cu 镀膜腔最有潜力的制备方法之一。化学气相沉积法（第 5 节）可在较低温度下快速制备 Nb_3Sn 薄膜，但不含 C、O 的金属有机源价格较高。本文围绕发展历程、研究现状、工艺参数调控和物理机制研究，重点介绍了上述 Nb_3Sn 镀膜方法，分析了影响 Nb_3Sn 腔性能的因素，如 Nb-Sn 成相、Sn 含量和成分分布、晶格应力、晶界、表面粗糙度、缺陷（比如 Sn 残留），讨论了如何通过调控工艺参数来改善腔体性能。

经过近十年的发展，Nb_3Sn 薄膜射频超导腔已经触及了实用化的门槛。在 2021 年的报道中[18]，单 cell 椭球型薄膜腔的加速梯度达到 20 MV/m 以上，9-cell Tesla 型薄膜腔的加速梯度达到 15 MV/m（均为气相扩散法制备）。以上两腔的测试结果已能够满足在 4.2 K 工作温度下达到与 2 K 下纯 Nb 腔接近的损耗和加速梯度，具备了工程化的基本条件。同时在 2022 年初的 TTC 会议上，与薄膜腔配套的材料学研究[19-20]、运行配套技术[21-22]、专用冷却技术等[23-24]也展现出迅猛发展的势头。美国费米实验室在 2019 年就预计：在 LCLS-II-HE 项目之后，未来的高能射频超导加速器和工业小型高功率加速器将全面转向 Nb_3Sn 技术[25]。目前看来这个预言正在一步一步成为现实。

我国北京大学、中科院近代物理研究所、中科院高能物理研究所等单位也在 2015 年前后开始了 Nb_3Sn 射频超导的相关研究。但与国际同行相比，研究团队历史积累较少、材料学研究手段匮乏、低温测试能力不足，在前期与国际同行特别是美国射频超导界有着较大差距。但随着国内合作氛围的形成，以及国内相关学科研究团队和工业界合作者的参与，Nb_3Sn 薄膜射频超导腔的制备及应用方面我国追赶速度很快。目前国内 Nb_3Sn 薄膜腔性能也已达到工程实用化门槛[26]，特别是国内首台基于 Nb_3Sn 射频超导腔的加速单元即将于 2022 年完成束流实验，正在竞争 Nb_3Sn 薄膜腔实用化的技术高地。

1　影响 Nb_3Sn 腔关键参数的因素

过去 50 年 Nb 腔的研究使人们了解了许多影响超导腔性能的因素，以及可以采用的优化办法，为研究 Nb_3Sn 镀膜腔性能提供了经验。图 4 是 Nb 腔品质因数 Q_0 和加速梯度 E_{acc} 关系示意图，展示了电子倍增、热崩溃、场致发射、氢中毒等可导致 Nb 超导腔性能下降甚至引起失超（Quench）的因素[27]。这些失超因素根据起因可以大致地分为两类：（1）由谐振腔对高频信号作出响应时，电磁热效应引起腔体阻跃变（最常见的诱因是腔体发生了超导-常导转变）所引起的，热崩溃和高场 Q 值下降属于这类因素；（2）腔内产生了强烈的电子发射行为（如场

致发射和电子倍增效应等)，也能使整个腔的微波阻抗剧变，在加速器运行上显示出来跟超导腔失超类似的表现，这种行为我们目前称之为 e-quench。因此，虽然图 4 讨论的是影响 Nb 超导腔性能的因素，但是电子倍增、热崩溃、场致发射和高场 Q 值下降这些因素同样也会影响 Nb_3Sn 腔的性能。由于电磁热效应相关的因素与材料特征性能(如微结构)紧密相关，本文后续对 Nb_3Sn 腔性能的讨论将集中于电磁热效应相关的因素。

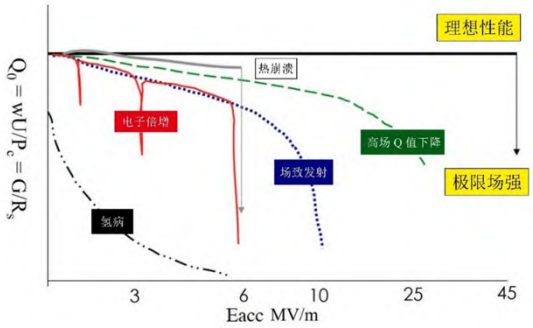

图 4 Nb 腔在不同情况下 Q_0 vs E_{acc} 示意图。理想情况下，腔体达到过热场 B_{sh} 前，Q_0 的曲线是平坦的直线[27]

Fig.4 Q_0 versus E_{acc} curves showing the ideal performance of Nb and the typical Q-degradations due to various phenomena. The ideal performance is a flat Q_0 curve till the ultimate quench field is reached at the theoretical superheating field limit B_{sh} [27]

氢中毒(Hydrogen Q-disease)：没有氧化层保护时，Nb 很容易吸附 H。Nb 与 H 形成的铌氢化合物只在低场下超导，可使 Nb 腔 Q_0 值在几 MV/m 后降至 10^7，对 Nb 腔性能有很大的损害。在电解抛光 EP 或者缓冲化学抛光 BCP 等化学处理过程中会使用到氢氟酸。如果 BCP 过程中用的酸温度过高(T >15 ℃)或者 EP 过程太多的 H 聚集到腔体表面，Nb 腔就会溶解大量的 H，损害腔体性能。对于 Nb 腔的氢中毒，最好的办法是采用退火过程将 Nb 中的 H 除去[28-30]。

电子倍增效应(Multipacting)是指在射频场的影响下，电子在真空外壳(如空腔、传输线、功率耦合器)中的共振倍增现象。腔体表面发射出的初级电子(场致发射、光电发射等)在高频场中加速后与表面碰撞可产生二级电子，二级电子产生的数目与表面材料的性质和碰撞电子的能量、角度有关(二级电子与初级电子的比值为二级电子产额)。这些二级电子在高频场中被加速、发生碰撞，继续产生下一代电子。如果高场处(赤道)的电子以准圆形或者准 8 字形轨迹运动回到发射点附近与表面发生碰撞时，振荡相位和发射时相近，且级次电子产额大于 1，会发生电子倍增现象，导致 Q_0 值急剧降低。目前，避免电子倍增现象最好的办法是通过改变腔体的几何形状来改变电磁场分布，从而影响电子运动轨迹，破坏共振条件，抑制电子倍增[27,31]。

热崩溃(Thermal breakdown)在 Nb 腔中被主要认为是 0.1~1 mm 尺度的缺陷导致的，可以通过减少材料缺陷，或者提高腔体的导热性能来改善。减少 Nb 中的间隙杂质(如 O、C、H、N 等)可以提高 Nb 的热导电性，提高热稳定性。剩余电阻率(RRR)常用于高纯金属的纯度表征，它也与材料结构、晶粒度、退火态等有关。RRR 值越大代表杂质或者其他晶体缺陷的数量越少。超导材料的 RRR 值定义为其室温电阻和临界温度之上的剩余电阻之比。对于 SRF 用的 Nb 材，RRR 需要达到>280。

表面缺陷、异常薄区域[32]、磁通钉扎[9,33]、电子倍增效应[31]等会导致局部温度的升高，形成“热点”。根据公式 2 和图 3，当 $T \leqslant T_c/2$ 时，R_s 随着温度升高而增加[4]，产生的焦耳热 $P = \frac{1}{2} R_s H^2$ 增大，进一步提高温度 $\Delta T = R_{th} P$(热阻 R_{th} 与热导率成反比关系)，直至热量被制冷系统带走，“热点”区域再次冷却下来，或者温度最终超过 T_c，引发腔体失超[34]。对于 Nb_3Sn 镀膜腔，由于 Cu 比 Nb 有 5 倍以上的热导率，对比 Nb 镀膜腔，Cu 镀膜腔可以减缓热反馈，减少“热点”引发的失超，提高热稳定性[9]。

场致发射(Field emission)：材料表面在高电场下会发生场致发射电子的现象。场致发射电子会消耗微波功率、破坏谐振模式、甚至损坏微波器件。场致发射电流大小能够通过 Fowler-Nordheim 公式(F-N 公式)[35]进行描述。F-N 公式表明了微波表面微米和亚微米尺寸的不平整结果和污染物粒子是高场下场致发射的主要发射源。一般的解决方式为通过电化学抛光等方式将腔体内壁粗糙度降低至 1 μm 以下，并通过对腔体进行高压纯水冲洗后在十级或百级洁净室组装的方法来减轻场致发射情况[27,36]。

高场 Q 值下降(High Field Q-slope，HFQS)：机制未明。在 Nb 腔中可通过电解抛光(以制备光滑

表面，粗糙度<0.3 μm）、烘烤等来改善。在气相扩散法进行 Nb 基底 Nb_3Sn 镀膜腔制备中，HFQS 是困扰了人们很久的问题，直到 Cornell 实验室（Cornell Laboratory for Accelerator-based Sciences and Education，CLASSE）制备出了 4.2 K 下品质因数 Q_0 ~1×1010@10 MV/m，最大加速梯度 E_{acc} 达~17 MV/m 的 1.3 GHz ERL 形（与 Tesla 形腔体类似，1.3 GHz 腔最常见为 Tesla 形腔，而 1.5 GHz 腔最常见为 CEBAF 形腔，它们均为椭球形腔）Nb_3Sn 射频超导腔，人们才确认 HFQS 并不是 Nb_3Sn 的本征性质。引起 Nb_3Sn 射频超导腔 HFQS 的原因有很多猜测，包括缺陷、晶界、表面粗糙度、斑片状区域等等，我们将会在第 3 节进行详细讨论。

2　气相扩散法：铌腔镀膜 Nb_3Sn

2.1　Nb_3Sn 基本性质

Nb_3Sn 属于 A15 相的金属间化合物，其单胞结构如图 5 所示，晶格常数为 0.5246 nm[7-8]。从 Nb-Sn 二元相图（图 6）知，当反应温度在 950~2 000 ℃之间，Sn 的原子百分比在 17%~26%，可以形成 Nb_3Sn 纯相（不与 Nb、液态 Sn 或者 Nb-Sn 其他相共存）。Nb 和 Sn 的化学计量比会显著影响 Nb_3Sn 的超导性能，包括电阻、超导转变温度、上临界场等（图 7（a-c））。为了获得最佳性能，Sn 原子百分比应在 23%~26%。此外，Nb_3Sn 中 Sn 含量还调控了晶格尺寸。图 7（d）中，随着 Sn 含量从~18%增大到~25%，a 轴晶格尺寸从 5.28 Å 增大到 5.29Å[7-8]。

2.2　气相扩散法制备的 Nb_3Sn 镀膜腔进展

目前，气相扩散法是制备 Nb 基底 Nb_3Sn 镀膜腔最成熟和性能最好的方法。表 2 汇总了国际先进实验室/团队用气相扩散法制备的 Nb_3Sn 镀膜腔的性能。使用气相扩散法在 Nb 腔上制备 Nb_3Sn 薄膜的历史可追溯到 20 世纪 70 年代。Siemens 公司利用 Saur 和 Wurm 的蒸汽扩散方法[8]，在高频 TE 和 TM 模式的 10 GHz 腔体上镀上了 Nb_3Sn 薄膜（表 2），达到了非常高的峰值表面磁场，证明了 Nb_3Sn 镀膜有巨大的潜力制备高加速梯度的射频腔[4d]。随后，这一技术被应用于制备 Nb_3Sn 射频超导腔，包括 Wuppertal 大学、Jefferson 实验室（Thomas Jefferson National Laboratory，JLab）、CLASSE 及其合作单位都陆续开启了研究。此后的相当长时间内，各组制备的腔体在高场均存在强烈的 Q 值下降（HFQS），最大加速梯度只达到 5~10 MV/m（图 8 三角形数据点）。直到 2014 年，CLASSE 通过延长退火时间（图 8 中 A 腔退火时间为 30 min，B 腔体退火时间为 6.5 h），制备的 1.3 GHz ERL 形 Nb_3Sn 射频腔在性能上得到了重要突破，4.2 K 下测得了 Q_0 ~1×10^{10}@10 MV/m，E_{acc} 最高达到 17 MV/m 的高性能（B 腔体，Nb_3Sn 膜厚~1~3 μm）（表 2 加粗 CLASSE）[10]。这一成功极大地鼓舞了科研人员，它表明了高场强下的 Q_0 值衰退并不是 Nb_3Sn 的本征行为，而是镀膜工艺所导致的。随后，JLab 也尝试

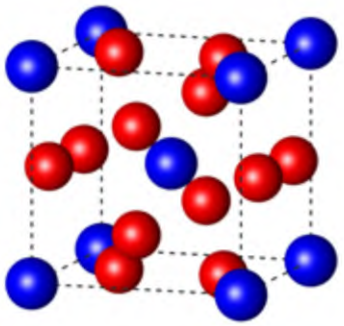

图 5　Nb_3Sn A15 相晶胞结构，其中蓝色为 Sn 原子，红色为 Nb 原子[8]

Fig.5 The unit cell of A15 Nb_3Sn, showing the tin atoms in blue and the niobium atoms in red [8]

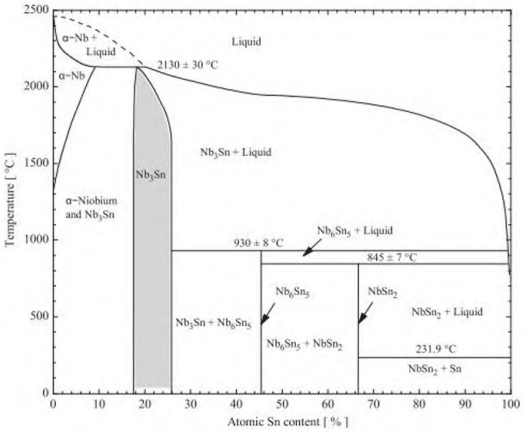

图 6　Nb-Sn 二元相图[8,37]

Fig.6 The binary phase diagram of the niobium – tin system [8,37]

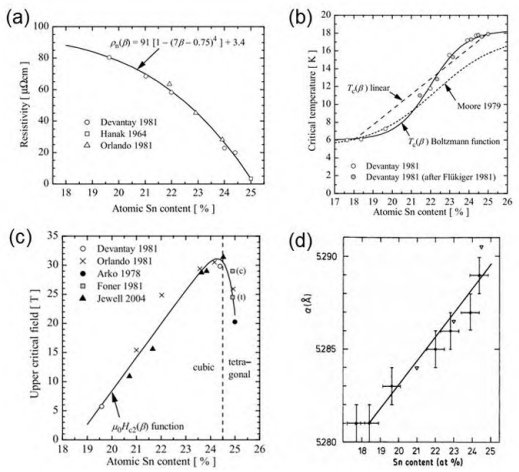

图 7 (a) 电阻率[37-39]、(b) 超导转变温度[37,39-41]、(c) 上临界场[37,39-40,42-44]和(d) a 轴晶格常数随 Sn 含量的变化[37,39,45]

Fig.7 Plots of (a) Resistivity[37-39], (b) the critical temperature[37,39-41], (c) the upper critical field[37,39-40,42-44], and (d) lattice constant of Nb_3Sn as a function of the atomic percent tin content[37,39,45]

通过加长退火时间来改善射频腔残留 Sn 问题,以提高加速梯度。然而,JLab 发现,延长退火时间对他们的腔体性能并没有改善,更长的退火时间还可能导致 Sn 的蒸发,进一步导致腔体性能的恶化[50]。后续对薄膜成晶的系统研究发现,成核、Sn 流速(Sn 流速由蒸汽气压、温度、Sn 源暴露面积、Sn 源个数等决定)、沉积温度、升温控温方式、后处理等镀膜参数会改变 Nb_3Sn 表面粗糙度、晶粒尺寸、结晶取向、Sn 含量、成分分布、缺陷含量等物理性质,从而影响 Nb_3Sn 腔体的性能(详细介绍在 2.4 节和表 3)。现在,CLASSE、JLab、Fermilab 等多个实验室的 1.3 GHz 单 cell 椭球形射频超导腔均可在 4.2 K 下达到 $Q_0>10^{10}$@10 MV/m 和>15 MV/m 的最大加速梯度。通过采用预氧化形成 Nb_2O_5、$SnCl_2$ 源快速高温过冲成核、~15 mm 大尺寸 Sn 源盘、开放腔体阻止 Sn 大液滴的坐落等系列调控手段,美国 Fermilab 成功地将加速梯度推进到 22.5 MV/m,这也是目前国际上的最高纪录(图 9,表 2 斜体 Fermilab)[11]。Nb_3Sn 的过热场 B_{sh} 可高达~400 mT,根据 Tesla 腔体基模的峰值磁场强度 H_{pk} 与加速梯度 E_{acc} 关系 $H_{pk}/E_{acc}\approx 42$ Oe/MVm^{-1},E_{acc} 的理论极限可达~90 MV/m,因此 Nb_3Sn 超导镀膜腔的性能还存在很大的提升空间[55]。此外,气相扩散镀膜技术还逐步从单个 1.3 GHz 扩展到 2.6 GHz、650 MHz 腔体,3-cell、5-cell 和 9-cell 等多种多 cell 型射频腔的制备中,并取得一定的进展(表格 2)。

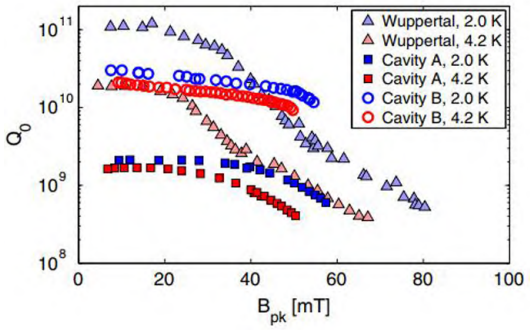

图 8 2014 年 CLASSE 制作的 Nb_3Sn 腔(1.3 GHz,单 cell,ERL 形)性能与 Wuppertal 大学制作的腔体(1.5 GHz,单 cell,CEBAF 形)对比[10]

Fig. 8 RF performance curve of cavities A and B (1.3 GHz, single ERL-shaped cavities) produced by CLASSE in 2014 compared to the Wuppertal cavity (1.5 GHz, CEBAF-shaped single cavity)[10]

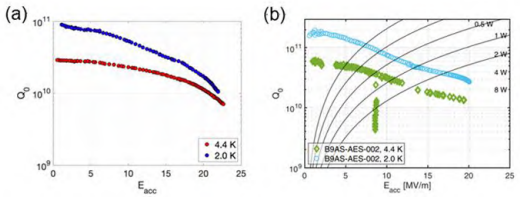

图 9 (a) Fermilab 的 1.3 GHz,单 cell 椭球形腔的最高纪录(2019 年,编号 CBMM-D),E_{acc} 达到 22.5 MV/m。薄膜厚度为 1 μm,晶粒尺寸为~0.7 μm;(b) Fermilab 的 650 MHz,单 cell 椭球形腔的(2019 年,编号 B9AS-AES-002)性能,在测试过程 9 MV/m 附近出现电子倍增效应导致的 Q 值衰退,但未引起失超[11,25]

Fig. 9 (a) Performance of 1.3 GHz single cell elliptical cavity CBMM-D produced by Fermilab in 2019; (b) Performance of 650 MHz single cell cavity B9AS-AES-002 produced by Fermilab in 2019. The multipacting at 9 MV/m was processed during the test[11,25]

表 2　气相扩散法制备 Nb_3Sn 镀膜腔（Nb 基底，连续波射频功率测试结果）

Table2 Performance of Nb_3Sn cavities by vapor diffusion with Nb substrate and CW measurements

单位	工作频率	Q_0 /峰值表面磁场 H_{pk}	E_{acc} (MV/m) /B_{pk}	使用的（改良）办法	年份/图片	引用
Siemens AG	10 GHz，TE_{011}	4.2 K 下，R_s ~1 μΩ @ 50 mT	106 mT		1970s	[46]
	10 GHz，TM_{010}	4.2 K 下，R_s ~1 μΩ @ 50 mT	84 mT			
Wuppertal	单 cell，1.5GHz，CEBAF 形	4.2 K 下，2×10^{10} @ 2 MV/m	~8		2000	[47]
JLab	单 cell、2-cell，1.3、1.5 GHz，椭球形	2 K 下，~1×10^{10} @ 5 MV/m	~11 (2 K)		2015	[48]
CLASSE	单 cell，1.3 GHz，ERL 形	4.2 K 下，1×10^{10} @ 10 MV/m	17	退火时间从 30 min 加长到 6.5 h（晶粒尺寸从 1 μm 增大到 2 μm）	2014	[10]
	单 cell，2.6 GHz，Tesla 形	4.2 K 下，8×10^{9} @ 3 MV/m	17		2019	[49]
JLab	单 cell，1.3 GHz	4 K 下，≥2×10^{10} @ 10 MV/m	>15	2 腔体设置；腔体上下位置温度差 85 ℃；2 个 Sn 源	2019	[50]
	5-cell，1.3 GHz，CEBAF 形	4 K 下，>2×10^{10} @ 1 MV/m	2	单个 Sn 源	2018	[51]
		4 K 下，~1×10^{10} @ 5 MV/m	10	2 个 Sn 源，腔体上下位置温度差 80 ℃	2020	[52]
Fermilab	*单 cell，1.3 GHz，椭球形*	*4.4 K 下，2×10^{10} @ 10 MV/m*	*22.5*	*$Nb_2O_5+SnCl_2$ 预氧化；$SnCl_2$ 源温度快速过冲；大尺寸的 Sn 源（~15 mm）；开放腔体；更薄的薄膜（~1 μm）；N_2 后处理。*	2019	[11]
	单 cell，650 MHz，椭球形	4.4 K 下，~5×10^{10} @ 5 MV/m	20			[25]
	9-cell，1.3 GHz，椭球形	4.4 K 下，>1×10^{10} @ 10 MV/m	15			[11，25]
KEK	单 cell，1.3 GHz，Tesla 形	4.2 K 下，3.9×10^{9} @ 1 MV/m	11		2021	[53，54]
中科院近物所	单 cell，1.3 GHz，Tesla 形	4.2 K 下，6×10^{9} @ 10 MV/m	16.1		2021	[18，26]

2.3　气相扩散法基本制备过程

气相扩散法是将 Sn 蒸汽在高温环境下传送到 Nb 基底上扩散沉积制备成 Nb_3Sn 薄膜，如图 10(a) 所示。主要步骤是：①去除腔体中残留水分；②生长成核，通常使用 SnF_2 或者 $SnCl_2$ 作为成核剂（改进了 Siemens 公司方法中，Nb 腔没有完全被 Nb_3Sn 完全覆盖的问题）；③再次升温，达到薄膜生长所需温度，防止低温下形成杂相；④薄膜生长：根据 Nb-Sn 二元相图 6，只有在温度>930 ℃下，才能形成 Nb_3Sn 合金相，因此沉积腔温度通常为 1 100~1 200 ℃；此外，为了保持 Sn 蒸汽压差，让 Sn 蒸汽更好地沉积到 Nb 腔上，Sn 源温度通常比沉积腔体温度高 100~200 ℃；⑤退火，使表面多余的纯 Sn 扩散并形成 Nb_3Sn 相；⑥后处理，有时候会加入 EP、或者氧抛光等后处理过程，以减小表面粗糙度[8]。

不同研究团队加热源个数及布局也有区别：Siemens 公司、JLAB 采用单个加热源；而 Wuppertal、CLASSE 和 Fermilab 通过引入多个加热源，可以分

开控制 Sn 源和沉积腔的温度以及退火时间。图 10(b)是 CLASSE 制备 Nb_3Sn 的沉积腔和 Sn 源温度随时间变化的示意图:预热温度为 200 ℃;成核温度为 500 ℃,Nb_3Sn 沉积温度为 1 100 ℃,同时 Sn 源温度为 1 200 ℃,略高于沉积腔温度。Sn 源先于沉积腔体降温,将腔体保留在沉积温度退火一段时间是为了让 Sn 能更充分地扩散到 Nb 中去[10]。

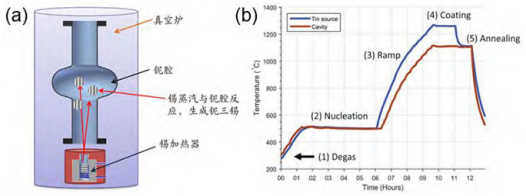

图 10 (a)气相扩散法示意图;(b)CLASSE 镀膜过程中炉子和 Sn 源温度随时间的变化示意图,镀膜腔和 Sn 源温度分开控制[8]

Fig. 10 (a) Schematic of vapor diffusion; (b) Temperature profile of the coating furnace used at Cornell University since February 2016. The temperature of the cavity and the tin source are given separately, reflecting the presence of the second hot zone[8]

2.4 气相扩散法中影响 Nb_3Sn 镀膜腔性能的因素及对应的调控手段

相干长度 ξ 表明了超导体敏感的表面无序尺寸的大小。Nb_3Sn 的相干长度只有 3~4 nm,远小于 Nb 的相干长度(~23 nm),令 Nb_3Sn 对微结构更敏感[8]。表面粗糙度、晶界、斑片状区域、成分分布变化等都可能对 Nb_3Sn 镀膜腔 Q_0 值和 E_{acc} 产生影响。

2.4.1 斑片状区域

成核不佳或者生长过程中流速控制不良容易形成斑片状区域(Patchy Region)[32,58]。图 11(a-c)是斑片状区域表面形貌图,图 11(c)中区域 1 为斑片状区域,区域 2 为附近正常的形貌。从 XRD 上看(图 11(d-e)),正常区域和斑片状区域都是仅有 Nb_3Sn A15 相,没有其他合金相[32]。总结一下 CLASSE[32,58]、JLab[57] 和 Fermilab[32,58] 观测到的斑片状区域,其特性有:

- 薄膜异常薄(图 11(f)[57]),相比正常区域 2 μm厚,斑片状区域仅有~0.1 μm;
- 斑片状区域晶粒尺寸大(图 11(f)),几微米到几十微米宽,晶界少,生长速度慢;
- Sn 含量对比正常区域偏低;
- CLASSE 和 Fermilab 的联合研究表明,该区域偏向于形成取向为 Nb_3Sn(120)//Nb(111) 和 Nb_3Sn(002)//Nb(011)(命名为取向 C,图 11(g-h)[58])的晶粒。

大量研究表明(表 3),可以通过将 Nb 基底预氧化形成 Nb_2O_5[59-60]、使用 $SnCl_2$ 作为成核剂[61]、使用 $SnCl_2$ 源温度快速过冲成核(最高温~1 000 ℃)[11] 或沉积 Nb_3Sn 前先用电镀方法制备一层 Sn(取代 $SnCl_2$ 成核步骤)[62] 等来得到更密集、更均匀、尺寸更大的 Sn 成核岛,使得制备出来的 Nb_3Sn 薄膜晶粒更小、斑片状区域更少。

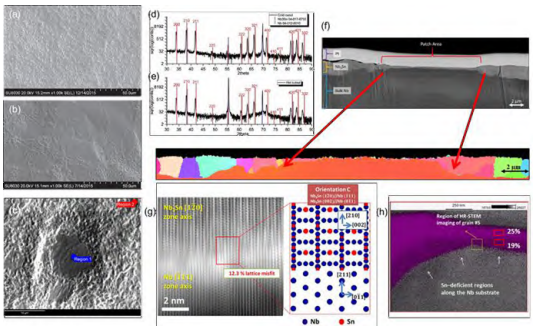

图 11 斑片状区域。正常区域(a)和斑片状区域(b-c)表面形貌[32];正常区域(d)和斑片状区域(e)XRD[32];(f)斑片状区域界面厚度和晶粒尺寸[56-57];(g-h)Lee 报道 C 取向晶粒在斑片状区域出现的概率比其他情况大;(g)Nb_3Sn/Nb 界面处 C 取向晶粒(方向定义如原子示意图所示)的 HR-STEM 图和(h)Sn 的 EDS 图[58]

Fig. 11 Property of patchy regions. SEM images of (a) patchy and (b-c) normal regions[32]; XRD in (d) normal and (e) patchy regions[32]; Red and blue markers indicate positions of the reference peaks for Nb_3Sn and Nb, respectively; (f) A cross-sectional view of a Nb_3Sn film with patchy regions[56-57]; (g) Atomically-resolved HR-STEM image of the Nb_3Sn/Nb heterophase interface of grain with Orientation C, which more likely appears in patchy regions than normal regions; (h) HAADF-STEM-EDS Sn L map of corresponding grain[58]

表 3　气相扩散法中影响 Nb_3Sn 镀膜腔性能的因素及对应的调控手段

Table3 Factors affects the performance of Nb_3Sn cavity and corresponding recipe of vapor diffusion

序列	阶段	调控手段	状态描述/原理解析	性能影响	单位	文献
1	成核	预氧化形成 Nb_2O_5	辅助成核，阻止斑片状区域的形成	阻止斑片状区的形成，降低成膜后薄膜表面粗糙度	JLab & CLASSE	[59-60]
2		$SnCl_2$	$SnCl_2$ 沉积后可观测到 40%～70% Sn 成分分布（由晶粒尺寸决定）		JLab	[60-61]
3		$SnCl_2$ 源温度快速过冲	减少 Sn 平均自由程		Fermilab	[11]
4		电镀 Sn 成核替代 $SnCl_2$ 成核			CLASSE	[62]
5	薄膜生长	Sn 源尺寸	Sn 源面积越大，薄膜晶粒尺寸越小，薄膜越平整		JLab	[63]
6		沉积腔上下温度梯度	在腔体不同位置，Sn 流速不一致，为避免生长后期由于冷凝导致的 Sn 残留所作改良	减少 Sn 残留		[50,56]
7		两个 Sn 源	增加 Sn 源可减小 Sn 平均自由程，成膜更均匀		JLab	[32,56,64]
8		Sn 源和沉积腔温度均增加 20 ℃	消除了晶界的 Sn 偏析	减少捕获磁通，E_{acc} 提高	Fermilab	[65]
9		镀膜腔的一个或多个端口与沉积腔保持开放	防止 Sn 液滴在封闭体积中由于高蒸汽气压而在表面凝结	减小表面粗糙度	Fermilab	[11]
10		双腔体设置	避免生长后期由于冷凝导致的 Sn 残留	减少 Sn 残留	JLab	[50]
11	退火	带少量 Sn 源进行退火	退火过程补充少量的 Sn 源，Sn 残留反而能够大大减轻		JLab	[63]
12		退火处理	改善晶界 Sn 含量分布偏析		Fermilab	[65]
13		退火时间	1 退火时间太长会导致 Sn 蒸发过量； 2 退火时间过短，Sn 扩散不足	合适的退火时间可使晶粒尺寸增大，晶界减少，性能提升	JLab & CLASSE	[10,50]
14	后处理	氧抛光	氧抛光 800 nm 可减少一半表面粗糙度		CLASSE	[66]
15		电解抛光	减小表面粗糙度		CLASSE & JLab	[67-68]

图 12 对比了使用 $SnCl_2$ 成核剂和没使用 $SnCl_2$ 成核剂制备的样品的 SEM 图（样品达到镀膜温度 1 200 ℃后很快停止镀膜，表 3 第 2 行），可以明显看出未使用 $SnCl_2$ 的样品出现大量的斑片状区域[61]。

根据 $\frac{dM}{dt} = A \times P_{Sn} \times \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}}$，Sn 源流速 $\frac{dM}{dt}$ 可以由 Sn 蒸汽气压 P_{Sn}、Sn 源暴露面积 A 和温度 T 等共同决定[63]。表格 3 中 5－10 行列举了双 Sn 源[32,56,64]、双腔体设置（两个单腔串联在一起蒸发，但只使用离 Sn 源近的腔体）[50]、温度梯度[50,56]、Sn 源尺寸[63]等用以稳定和控制 Sn 流速的方法及其成效。2019 年，Northwestern 大学联合 CLASSE 和 Fermilab 对 Sn 流速如何调控 Nb_3Sn 晶格取向、斑片状区域形成、Sn 含量和薄膜超导性能做了细致的研究[58]。其研究发现，通过调整 Sn 流速，在 Nb 上可形成具有不同微观结构的 Nb_3Sn 薄膜（图 13）。当 Sn 流速过大的时候，薄膜的晶粒尺寸会异常大，其 Sn 含量偏大（～26%），薄膜具有较大的表面粗糙度。而当 Sn 流速过小的时候，薄膜容易形成这种薄的斑片状区域。他们还通过统计分析了正常区域和斑片状区域出现 C 取向的概率，分别为 12% 和 39%。不同的晶格取向意味着 Nb_3Sn/Nb 之间的晶格失配也不一样，比如说低 Sn 流速容易形成的取向

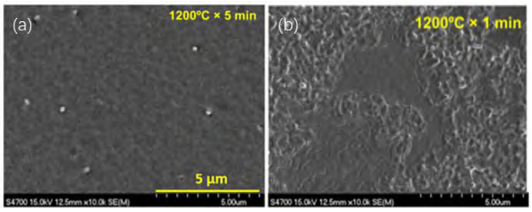

图 12 使用 $SnCl_2$ 成核剂(a)和没使用 $SnCl_2$ 成核剂(b)的样品的 SEM 图。(a)温度达到镀膜温度 1 200 ℃后 5 min 停止沉积;(b)温度达到镀膜温度 1 200 ℃后 1 min 停止沉积;更长时间(3 h)的镀膜后,这些斑片状区域仍存在[61]

Fig. 12 SEM images obtained from coated samples with (a) and without (b) $SnCl_2$, soon after reaching the coating temperature. These patchy regions in (b) were also seen after 3 hours of longer coating [61]

C 中 $Nb_3Sn(002)$ //$Nb(0\bar{1}1)$ 的晶格失配为12.3%。第一性原理计算表明,大的晶格失配可容忍更多的 Sn 缺位,导致 Sn 含量偏低,与实验结果一致。

斑片状区域缺 Sn 还与 Nb_3Sn 薄膜生长机制相关。从图 11(g)可以看出 Nb_3Sn/Nb 界面处 Sn 含量偏低,这是由 Nb_3Sn 的薄膜生长机制,即晶界扩散为主导的生长机制所导致的[61,69]。Sn 沿着 Nb_3Sn 晶界的扩散远远高于晶粒内部[70],Sn 原子从 Nb_3Sn 表面沿着晶界扩散到 Nb_3Sn/Nb 和 Nb 作用形成 Nb_3Sn,逐渐增大 Nb_3Sn 薄膜厚度。所以当 Sn 扩散的速度低于薄膜形成的速度,Nb_3Sn/Nb 界面附近 Sn 含量会比 Nb_3Sn 表面低。JLab 用“overcoat”的方法研究了 Nb_3Sn 薄膜的生长机制[61]。图 14 是初始层 Nb_3Sn 薄膜的 EBSD 图,不同的颜色表示不同的晶体取向。晶界处的薄膜生长速度明显高于晶粒内部,形成了“杯状”晶粒,这是 Sn 原子沿着晶界扩散进行薄膜生长的有力证据[61]。此外,Posen 团队(Fermilab)运用原子探针断层扫描和高分辨率扫描透射电子显微镜在未退火样品晶界处检测到 Sn 含量的偏高(对比晶粒内部)也证明了 Nb_3Sn 薄膜的生长依赖于 Sn 沿晶界的扩散(具体在下一小节讨论)[65]。因此,斑片状区域由于晶界数量低、Sn 扩散率低,导致薄膜生长速度慢并且容易形成缺 Sn 区域,造成薄膜射频超导性能的衰减。CLASSE 通过温度扫描发现,斑片状区域很容易形成“热点”,成为腔体失超起始点(Sn 原子含量降低 2%~3%足可将过热场从 400 mT 拉到 200 mT 以下[71])[32]。同

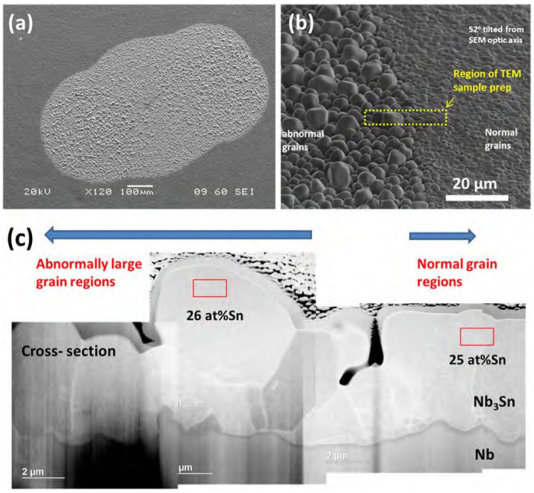

图 13 (a) Fermilab 制备的 Nb_3Sn 有异常大晶粒区域的 SEM 图片;(b)异常大区域和正常区域的边界的 SEM 图;(c) Nb_3Sn/Nb 横截面 HAADF-STEM 图像,横截面为正常晶粒和异常大晶粒区域。使用 EDS 分析估测了异常大晶粒的 Sn 含量~26%,而正常区域~25%[58]

Fig. 13 (a) SEM image of abnormally large grain regions of the Nb_3Sn coating prepared at Fermilab; (b) SEM image of the boundary between abnormally large-grain regions and normal grain regions tilted by 52° from the SEM's optic axis; (c) HAADF-STEM image of a cross-section of Nb_3Sn/Nb across regions with normal grains and abnormally large grains. The composition of one of the abnormally large grains is estimated using STEM-EDS analyses exhibiting similar values (26 at% Sn compared to 25 at% Sn in the normal grains) [58]

理,如果成核阶段形成更密集、更均匀的 Sn 成核岛,抑制晶粒横向生长,提供足够的晶界进行 Sn 的扩散,就可以避免斑片状区域的形成。

2.4.2 晶粒和晶界

Fermilab 和美国西北大学合作,利用原子探针断层扫描和高分辨率扫描透射电子显微镜技术观测到 Nb_3Sn 的成分在晶界处发生偏析(图 15)[65]。当以较大的 Sn 流速进行沉积时,可观测到晶界处 Sn 含量高达到 35%(Nb 含量 65%)(意味着 Gibbsian 界面过量 Sn 值达到 $\Gamma_{Sn}=18.1\pm1.7$ atom/nm^2),成分偏析宽度达 ~3 nm,大于晶界原子结构范围(~1 nm)。影响 Nb_3Sn 晶界成分偏析有热力学和动力学原因。动力学原因是薄膜生长 Sn 的补充主要依赖晶界扩散(Sn 沿着界面扩散的速度远高于体扩散速度),这是晶界附近 Sn 成分比晶粒内部高的

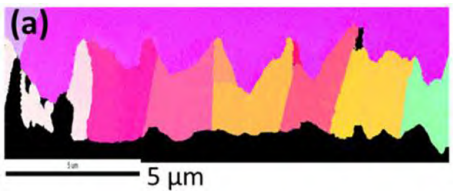

图 14　Overcoat 样品第一层横截面 EBSD 图像，不同的颜色表示不同的晶体取向。Nb_3Sn 晶粒尺寸小于 Nb 晶粒[61]

Fig. 14 Cross-sectional EBSD images of first sequential in overcoat samples. Different colors here refer to different crystallographic orientations. Nb_3Sn grains are significantly smaller compared to Nb grain, which is represented by single color on top of each image[61]

主要原因。而影响 Sn 在晶界附近产生成分偏析的动力学原因与 Sn 和 Nb 反位缺陷的形成能有关。第一性原理计算表明，过量 Sn 存在 Nb_3Sn 晶粒内部会在晶界产生很高的偏析驱动力 ~0.8 eV/m(零温时)。对于像 Ni_3Al、CoAl 和 Ni_3Si 这些有序合金，整体的化学配比对晶界成分偏析的影响是非常重要的: 当成分配比偏离理想成分配比时，合金会产生反位缺陷，这些缺陷在晶界处分离，以降低晶界自由能。当样品经过 1 100 ℃、3 h 退火处理后，晶界处 Sn 成分分布偏低(图 16(a)，表 3 第 12 行)，这有可能是退火过程中衬底的 Nb 进入到 Nb_3Sn 薄膜中造成。通过优化生长过程工艺，晶界 Sn 偏析可以被减轻甚至消除。对比上述样品，图 16(b) 中样品在制备过程中 Sn 源和沉积腔均提高 20 ℃，Sn 流速增加了 37%，晶界附近成分偏析明显降低(表 3 第 8 行)。图 16(c) 是 4.4 K 时测量的 Nb_3Sn 射频腔的无载品质因数(Q_0)与加速梯度(E_{acc})的曲线。晶界 Sn 成分偏析样品(Fermilab Cavity 1 和 2)在 ~8 MV/m附近发生了失超，而无成分偏析样品(Fermilab Cavity 3) Q 值和最大加速梯度都得到了提升[65,72]。

根据上述实验结果，Liarte 等人通过理论计算发现，Nb_3Sn 的富 Sn 晶界可成为磁通钉扎中心。当场强不够大时，磁通会沿着晶界形成的钉扎面运动，而不进入晶粒内部。此时，磁通在每个射频循环中都会发生一次成核和湮灭，湮灭造成的损耗局域在晶界附近，表现为 Q_0 值的下降。而如果施加的磁场足够大，磁通进入晶粒内部，会引发腔体整体失超[72]。此外，当所加射频电场略低于失超电场时，

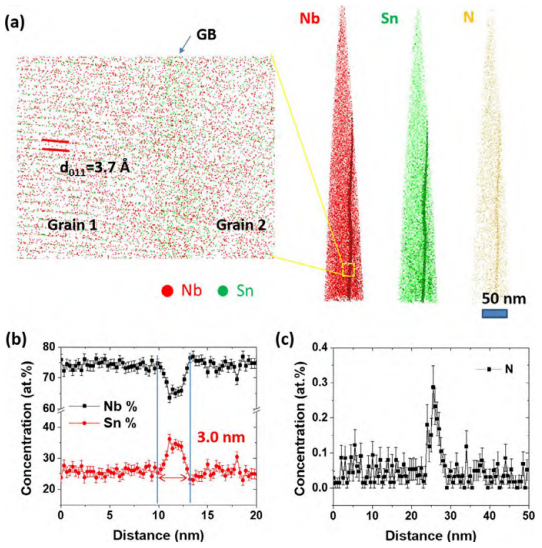

图 15　(a) 3 维重建 Nb、Sn 和 N 原子分布图; (b) 穿过晶界的原子含量分布图表明，Sn 在晶界处的偏析和 Nb 的缺乏，成分偏析分布范围为 3 ± 0.2 nm; (c) 穿过晶界的 N 原子含量分布[65]

Fig. 15 (a) 3-D reconstructed Nb, Sn, and N atomic distribution maps; (b) Concentration profiles across a grain boundary (GB) plane displaying Sn segregation and concomitantly Nb depletion. The measured full-width of the segregated zone is 3.0 ± 0.2 nm; (c) Nitrogen concentration profile across a GB[65]

Hall 等人在腔体失超起始点处(SEM 表明疑是存在晶界)观测到具有回滞效应的温度突变现象(图 17)[33]。这一温度突变现象与磁通被晶界形成的 Josephson 磁通钉扎中心俘获，造成的交流功率损耗的行为一致[73]。

综上所述，Nb_3Sn 晶界特性总结如下:

- Sn 沿着晶界扩散是薄膜生长的主导方式;
- 不同沉积条件或微观结构下，偏向形成的晶格取向不同[74];
- 晶界处的 Sn 成分偏析与镀膜参数的调控: Fermilab 通过提高 Sn 流速，消除了晶界处 Sn 成分的偏析(图 16(b));
- 成分偏析晶界容易成为弱钉扎中心，引起 Q_0 值降低甚至引发腔体失超;
- Nb_3Sn 层的晶格取向与 Nb 基底无关: JLab 用背散射衍射研究了 Nb_3Sn 薄膜的晶格取向，表明了 Nb_3Sn 薄膜的晶格取向不随 Nb 基底的取向影响[8]。

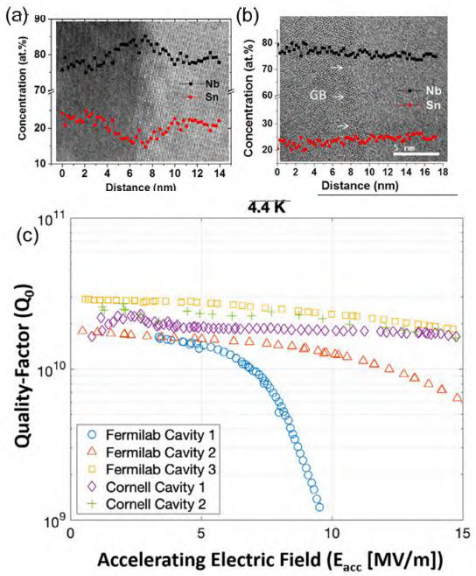

图 16 (a) 晶界 Sn 偏析样品经过 1 100 ℃、3 h 退火后成分分布，晶界 Sn 成分分布偏低；(b) 提高 Sn 源和镀膜腔的温度，增加 Sn 流速制备的 Fermilab Cavity 3 样品，晶界处 Sn 分布无明显偏析；(c) 4.4 K 时测量的 Nb_3Sn 射频腔空腔的品质因数 Q_0 与加速梯度 E_{acc} 之间的关系：Fermilab Cavity 1 和 2 样品是晶界 Sn 偏析样品，Fermilab Cavity 3 为 (b) 样品[65,72]

Fig. 16 (a) Concentration profiles across a GB and the corresponding HR-STEM micrograph of a Nb_3Sn sample, which originally exhibited Sn segregation at GB in the as-coated state and then was annealed at 1 100 ℃ for 3 h Tin segregation disappears and concomitantly Nb segregation is observed; (b) BF-STEM and corresponding Nb and Sn concentration profiles across a GB from a witness sample produced using higher temperature; (c) Quality factor (Q_0) versus accelerating gradient (E_{acc}) curves of Nb_3Sn SRF cavities measured at 4.4 K. Fermilab Cavity 1 and 2 are witness samples with Sn segregation in GB and Fermilab Cavity 3 is sample from (b) [65,72]

2.4.3 表面粗糙度

理论计算表明当 ~1% 的腔面从超导态转变为正常导体，就足以引起腔体的整体失超。表面粗糙度的增大会降低通量穿透的能垒，造成表面磁场的显著增强，降低最大加速梯度[73]**。我们通常定义磁场增强系数 β 为 $\beta = H_{rough}/H_{smooth}$，$H_{rough}$ 和 H_{smooth} 分别是沿粗糙表面和光滑表面的表面磁场，因此 β 值越小越好。**

斑片状区域、晶界、Sn 残留等缺陷都会增大表面粗糙度。图 11(f) 是斑片状区域的界面 SEM 图，异常薄的斑片状区域与正常区域之间的高度差增加了 Nb_3Sn 薄膜的表面粗糙度。通过良好的成核和生长过程 Sn 源流速等参量的控制，避免形成斑片状区域，可以有效地降低薄膜表面粗糙度(RSM)。

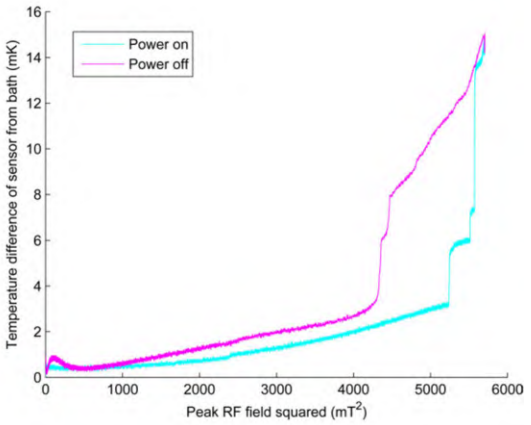

图 17 所加射频电场略低于失超电场时，腔体失超起始点处温度传感器测得的 ΔT 与腔体射频磁场强度的平方的关系。图中，欧姆损耗呈现线性关系[33]

Fig. 17 A plot of the ΔT of the sensor at the quench origin with respect to the bath versus the square of the RF magnetic field in the cavity. In this plot, Ohmic losses appear as a linear dependence [33]

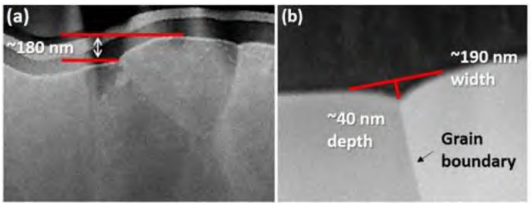

图 18 HAADF-STEM 图表明了 (a) 晶粒之间的高度差，~180 nm；(b) 晶界处 ~190 nm 宽、~40 nm 深的凹槽增加了 Nb_3Sn 薄膜的表面粗糙度[11]

Fig. 18 HAADF-STEM images illustrate the causes of surface roughness in a matte Nb_3Sn coating: (a) height differences across grains, ~180 nm, and (b) groves at GBs with ~190 nm width and ~40 nm depth [11]

图 18 是 Nb_3Sn 薄膜的 HAADF-STEM 图，晶粒之间的高度差 (~180 nm) 和晶界处的凹槽 (~190 nm宽、~40 nm 深) 也增加了 Nb_3Sn 薄膜的表面粗糙度[11]**。通过对薄膜厚度、Sn 流速等参数进行调控，可平衡晶粒尺寸和晶界数目，一定程度上**

降低表面粗糙度。Fermilab 发现薄膜越厚，晶粒尺寸越大，他们 2021 年公布的 Nb 基底镀膜 Nb_3Sn 1.3 GHz射频腔(表 2，斜体 Fermilab) 的加速梯度 E_{acc}达到 22.5 MV/m，成为世界最高纪录[11]。对比以往的 Nb_3Sn 腔(Nb_3Sn 镀膜 ~2 μm，晶粒尺寸 ~1.5 μm，表面粗糙度 R_a ~150 nm)，更薄的薄膜(Nb_3Sn 镀膜 ~1 μm) 和更小的晶粒尺寸(~1 μm) 使得它有非常小的表面粗糙度(R_a ~80 nm)。

JLab(采用单一加热源) 研究人员发现距离 Sn 源不同位置的 Nb_3Sn 镀膜，由于 Sn 流速不同，沉积的薄膜质量存在很大差异。远离 Sn 源位置的薄膜通常比离 Sn 源近的位置沉积质量差，容易出现冷凝导致残留 Sn 和成核不良导致的薄膜不均匀等问题，导致薄膜表面粗糙度大(表 3 第 6、7 和 10 行)[32,50,56,64]。除了可以通过双腔体设置、镀膜腔上下温度差、保持镀膜 Nb 腔与沉积腔体的开放、提高 Sn 源和沉积腔的温度、增加 Sn 源等方法来减少 Sn 残留缺陷，降低 Sn 原子的平均自由程来提高成膜质量，直接使用氧抛光或者电解抛光等方法进行镀膜腔后处理也可以有效减小表面粗糙度(表 3 第 14-15 行)[66-68]。Porter 等人(CLASSE) 使用氧抛光方法刻蚀了 800 nm 的 Nb_3Sn 薄膜，使得表面粗糙度降低了一半，对应的表面磁场增强系数 β 从 1.45 降低到 1.21(理论计算)[66]。

2.4.4 热导率

引言中我们提到，Cu 热导率是 Nb 的 5 倍以上，而 Nb 的热导率又远比 Nb_3Sn 高[76-77]。在 Nb 镀膜腔的降温过程中，由于磁通钉扎、缺陷等引起的突变温度无法快速被传走，形成的“热点”容易引起腔体失超[9]。但是使用气相扩散法制备 Nb_3Sn 镀膜，沉积温度一般>1 100 ℃，超过 Cu 腔镀膜的温度要求(<830 ℃)，因此采用气相扩散法是无法在 Cu 腔上制备 Nb_3Sn 的。目前为了改善 Nb_3Sn 镀膜腔体(Nb 基底) 的热导率，人们采用两种办法: 一种是在镀膜腔外腔壁上镀上高热导率的 Cu 薄膜[78-79]；另一种是沉积较为薄的 Nb_3Sn，减少 Nb_3Sn 薄膜导致的低热导率。较薄的 Nb_3Sn 镀膜(~1 μm) 在 Fermilab 已经实现了较好的结果[11]。而 Nb_3Sn 外腔镀膜的方法目前并没有实际上提高腔体的性能，其原因可能是制备 Cu 镀膜过程导致了 Nb_3Sn 层的性能下降[80]。

总之，气相扩散法制备的 Nb_3Sn 镀膜腔中，Nb-Sn成相、Sn 含量和成分分布、晶界、表面粗糙度、缺陷(比如 Sn 残留) 等因素互相作用，共同影响了射频腔的 Q_0值和最大加速梯度。通过成核、沉积温度、Sn 流速、退火处理和后处理等方法，镀膜腔的性能可受到调控。经过各实验室系列的研究，目前 4.4 K下，气相扩散制备的 Nb 基 1.3 GHz 单 cell 椭球形 Nb_3Sn 腔可达到 2×10^{10}@ 10 MV/m，E_{acc} ~22.5 MV/m[11]。但是，块材 Nb_3Sn 的过热场 B_{sh}可高达 ~400 mT，从理论上可以使 E_{acc}达到~90 MV/m。因此，Nb_3Sn 镀膜腔的性能还存在很大的提升空间。

3　磁控溅射制备 Nb_3Sn 薄膜

磁控溅射是另一种重要的薄膜制备技术，这种技术可通过调控 Nb、Sn 薄膜厚度比、Nb、Sn 靶材功率比等方法便携、有效地改变沉积薄膜的化学组分，既可制备出成分和厚度均匀的 Nb_3Sn 薄膜，也可制备组合薄膜[81]，研究材料成相图。此外，磁控溅射法溅射出的粒子动能大，溅射到薄膜上时迁移率高，因此它允许 Nb_3Sn 以较低的温度成膜(气相扩散法沉积温度一般为 1 100~1 200 ℃，而磁控溅射法所用最高温度一般为 600~950 ℃，如表 4 所示)。这让磁控溅射法制备 Cu 基 Nb_3Sn 镀膜腔(要保持 Cu 腔不变形和融化，需要在<830 ℃下制备 Nb_3Sn 镀膜层) 成为可能。欧洲核子中心(CERN) 和北京大学等机构陆续用磁控溅射法在 Cu 基底上进行了 Nb_3Sn镀膜的尝试，取得一些初步的结果，如表 4 第 3、8 和 12 行。但是，Cu 上进行 Nb_3Sn 镀膜容易出现粘附性不好、Cu 夹杂(图 19)[13]、出现裂纹(杂相多或者杂质多，图 22)[13]、致密度低等问题。通过使用 Kr 气代替 Ar 气作为工作气氛，减小工作气体在 Nb_3Sn 薄膜的残留，CERN 团队解决了薄膜裂纹问题(表 5 第 1 行)[13]；还尝试添加 Nb 或者 Ta 缓冲层来阻止 Nb_3Sn 薄膜中的 Cu 夹杂(表 5 第 7 行)[82]。

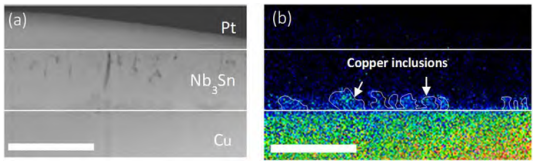

图 19 Cu 基底 Nb_3Sn 薄膜上观测到 Cu 夹杂。(a) 截面 SEM 图;(b) Cu 成分分布;比例尺为 1 μm [13]

Fig. 19 SEM image (a) and copper elemental mapping of Nb_3Sn film (b) reacted after coating. Scale bars represent 1 μm [13]

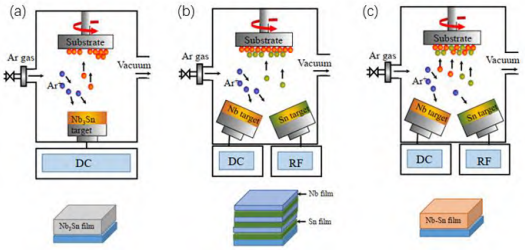

图 20 (a) 化学计量比单靶溅射;(b) 多层连续磁控溅射和 (c) 磁控共溅射法制备 Nb_3Sn 示意图 [83]

Fig. 20 Schematics of (a) magnetron sputtering using a stoichiometric target; (b) multilayer sequential sputtering and (c) magnetron co-sputtering for Nb_3Sn films fabrication [83]

表 4 磁控溅射制备的 Nb_3Sn 薄膜性能

Table 4 Performance Nb_3Sn films fabricated by sputtering

编号	沉积方法	衬底	最高温度(℃)	性能								单位	文献
				成相	Sn 含量(%)	表面形貌	RSM (nm)	T_c (K)	ΔT_c (K)	RRR (300K/20K)	R_s/Q_0		
1	化学计量比单靶溅射	Al_2O_3	800	Nb-Sn 合金混合相	23.0±0.3	团簇、孔隙	29.7±1.2	17.83	0.03	5.41		Old Dominion	[17]
2		Nb		A15 纯相	22.9±0.7		132±41	17.44					
3		Cu	750	A15 纯相	20~27,由气氛和压强决定	不开裂 (Kr 气下)		16				CERN	[13]
4	多层连续磁控溅射	Al_2O_3					31.8±3.2	17.84	0.03	4.77			[84-85]
5		Nb	950	A15 纯相	23	孔隙		17.2			R_{res}: ~5 mΩ @12 K, 7.4 GHz (气相扩散法结果:60 uΩ)	Old Dominion	[86]
6		Al_2O_3	930	A15 纯相				17.88	0.02	3.58			
7		6 GHz Nb 椭球形腔	950								Q_{BCS} (4.2 K) $<10^7$@ 0.2 MV/m	Padua 大学	[12]
8		Cu	650	A15 纯相				12				北京大学	[87-88]
9			640	A15 纯相		开裂		15					[89]
10	磁控共溅射	Si	600	A15 纯相				12.66				日本 ULVAC	[90]
11			435	A15 纯相	25.66±0.11			16.3		1.49		Darmstadt 工业大学	[91]
12		Cu	750	混合相	23	岛状		15				北京大学	[92]

根据溅射方式，磁控溅射法可分成三种，分别是化学计量比单靶溅射、多层连续磁控溅射和磁控共溅射(图 20)。其中，化学计量比单靶溅射采用单个化学计量比为 Nb: Sn = 3: 1 的靶材进行溅射; 而多层连续磁控溅射和磁控共溅射法使用 Nb、Sn 两个靶材进行溅射，可以更为灵活地调控薄膜的化学组分。根据反应方式又可以分为“沉积过程反应”和“沉积后退火反应”两大类，具体有室温生长后退火、高温生长不退火和高温生长后退火等(表 5 第 3 行)。CERN、Old Dominion 大学、Padua 大学和北京大学等机构均在磁控溅射法制备 Nb_3Sn 上展开了研究。表 4 总结了磁控溅射法在 Al_2O_3、Nb 和 Cu 衬底上制备 Nb_3Sn 薄膜的性能。相比于气相扩散法，大部分团队的研究还处在小面积薄膜的工艺开发或镀膜腔开发的初级阶段，缺乏磁控溅射法制备高质量实用 Nb_3Sn 镀膜腔的报道。

3.1　化学计量比单靶磁控溅射

3.1.1 化学计量比单靶

磁控溅射法工作时，靶面上有正交的电磁场，电子在电场 E 的作用下，在飞向基片过程中与气体原子(通常使用 Ar 气作为工作气氛)发生碰撞，使其电离产生出 Ar^+ 离子和新的电子; 当新电子飞向基片时，带正电的 Ar 离子在电场作用下加速飞向阴极靶，并以高能量轰击靶表面，使靶材发生溅射。磁场是为了增加 Ar^+ 与靶面碰撞的次数，增加生长速率。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜，而产生的二级电子会受到电场和磁场作用，被束缚在靠近靶表面的等离子体区域内，并且在该区域中电离出大量的 Ar 来轰击靶材，从而实现高沉积速率。随着碰撞次数的增加，二级电子的能量消耗殆尽，逐渐远离靶表面，并在电场 E 的作用下最终沉积在基片上。

图 20(a) 为通过磁控直接溅射化学计量配比为 Nb_3Sn 的单靶，在衬底上沉积出薄膜。调控沉积气体(气压和气氛)、衬底温度、退火温度和退火时间等参数，可改变 Nb_3Sn 薄膜性能(表 5 第 1-6 行)。

3.1.2 沉积气体的影响

CERN 研究了不同工作气氛和气压对薄膜性质的影响(表 5 第 1-2 行)[13]。他们发现，使用 Kr 气代替 Ar 气作为沉积气体，Sn 含量随工作气压的变化规律是相反的。图 21 中，从 0.001 ~ 0.01 mbar，Ar 气气压越高，薄膜 Sn 含量越高; 而 Kr 气气压越高，薄膜 Sn 含量越低。使用 Kr 气代替 Ar 气作为沉积气体，薄膜 Sn 含量整体可提高 ~ 3%。同时，在薄膜中监测到的残留 Kr 气原子比 Ar 气原子低，导致薄膜应力小，避免了裂缝的产生。需要注意的是，当工作气压太大，靶材粒子会与气氛发生更多碰撞，损失动能，导致薄膜孔隙更多、取向更加随机、粗糙度更大。他们认为 5×10^{-3} mbar 下生长的薄膜化学配比最好。

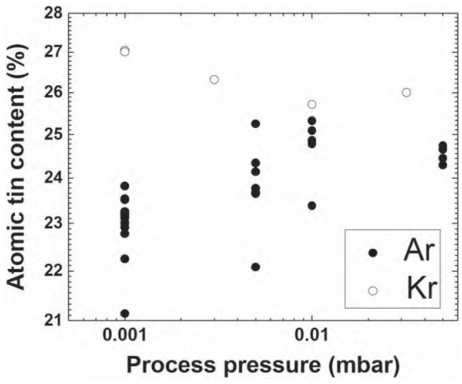

图 21　Ar 气和 Kr 气作为工作气氛下，室温生长样品 Sn 含量随气压变化规律[13]

Fig. 21 Nb_3Sn films composition with respect to coating pressure using either Kr (open symbols) or Ar (closed symbols) as a sputtering gas [13]

表 5　磁控溅射法的调控手段

Table5 Recipes of magnetron sputtering

编号	沉积方法	调控参数	调控手段	具体描述	关联参数	单位	文献
1	化学计量配比单靶	沉积气体	气氛	Kr 气代替 Ar 气作为沉积气体，Sn 含量提高，残留气体原子少，可制备无裂缝的 Cu 基底 Nb_3Sn 薄膜	Sn 含量，裂缝	CERN	[13]
2			气压	薄膜 Sn 含量随沉积气压变化	Sn 含量		
				气压太大，薄膜孔隙多、粗糙度大	表面粗糙度		

编号	沉积方法	调控参数	调控手段		具体描述	关联参数	单位	文献
3	化学计量配比单靶	沉积温度	室温生长后退火，高温生长不退火，高温生长后退火		高温生长不退火晶粒尺寸比室温生长不退火样品大；高温生长后退火长程晶序要比高温生长不退火样品长	晶粒尺寸	CERN	[17]
4		退火温度	温度过高	800 ℃最优	薄膜分解，Sn 含量下降，T_c下降	Sn 含量，晶相，晶粒尺寸，T_c		[13]
			温度过低		结晶性差，晶粒尺寸小，T_c低			
5		退火时间			最优退火温度下，调控退火时间，晶粒尺寸增大，T_c增大		Old Dominion	
6								
7		缓存层	Cu 基底	Nb 缓冲层	缓冲层阻止薄膜出现 Cu 夹杂；T_c(Ta 缓冲层) < T_c(Nb 缓冲层)，R_s(Ta 缓冲层) < R_s(Nb 缓冲层)	Cu 夹杂	CERN	[82]
				Ta 缓冲层				
8	多层连续磁控溅射	多层膜厚度	改变 Nb/Sn 比例		Nb/Sn = 4.5 时，薄膜为 Nb-Sn 合金混合相；Nb/Sn = 2，薄膜为 Nb_3Sn 纯相，且 Sn 含量更高	晶相，晶粒尺寸，表面粗糙度，Sn 含量，T_c	Old Dominion	[93]
9			固定 Sn 厚度，变 Nb/Sn 比		比例增大，Sn 含量下降，晶粒尺寸减小，RSM 减小，T_c下降			[84-85]
			固定 Nb/Sn 比，变 Sn 厚度		RSM 受到调控；最优配比为 Nb: Sn = 20 nm: 10 nm			
10		沉积温度	250 ℃生长加后退火		比室温生长后退火的样品成分分布更均匀	成分分布		[94]
11		退火温度	温度过高	>1 100 ℃	薄膜分解，可以看见 Nb 衍射峰，Sn 含量大幅度降低	成相，晶粒尺寸，Sn 含量，T_c		[85]
12			温度过低	<500 ℃	非晶		北京大学	[89]
13		退火时间	950 ℃下退火，退火时间增长，结晶尺寸增大，晶格常数减小				Old Dominion	[85]
14		缓冲层	100 nm Nb 缓冲层	Al_2O_3衬底	RSM 降低，成分分布更均匀，但 T_c降低	RSM，均匀性，T_c		[95]
				Nb 衬底	无明显变化			
15	磁控共溅射	增大 Nb: Sn 功率比		(5~6.5)	Sn 含量降低	Sn 含量，结晶性，T_c	Darmstadt 工业大学	[91]
16				(5.9~8.3)	Sn 含量降低，半高宽变窄，结晶性增强		日本 ULVAC	[90]
17					Sn 含量降低，Sn 分布更均匀，表面粗糙度更低；比值过大时，XRD 出现 Nb 峰		北京大学	[92]
18		保持 Nb: Sn 功率比，变功率值			功率值越小，羽辉动能越低，结晶晶粒尺寸小，T_c越低，Sn 含量低，半高宽越宽		Darmstadt 工业大学	[91]
19		沉积温度			230 ℃以下生长，不超导；320 ℃以上，出现超导相	晶相，T_c		
20		退火			更高的退火温度，T_c增加		北京大学	[92]

3.1.3 退火的影响

退火过程伴随着 Nb-Sn 成相和 Sn 的蒸发。根据 Nb-Sn 二元相图(图 6)，较高的退火温度有利于形成 A15 相 Nb_3Sn。但是，退火过程容易造成 Sn 蒸发，使得薄膜偏离最佳化学配比。退火温度和时间可影响薄膜结晶性(晶相、晶粒尺寸等)、Sn 含量、T_c和表面粗糙度等薄膜性质。Old Dominion 大学的研究人员总结了退火条件与薄膜结晶性、Sn 含量和 T_c之间的关系(表 5 第 4-5 行)[17]。当退火温度过高时(>1 000 ℃)，XRD 出现 Nb 峰，薄膜开始分解，Sn 含量大幅度降低，T_c下降，薄膜性质退化。退火温度为 800 ℃时，随着退火时间从 14 h 增加到 24 h，结晶尺寸增大。

3.2　多层连续磁控溅射

图 20(b) 为多层连续磁控溅射制备 Nb_3Sn 薄膜的示意图。多层连续磁控溅射法通过使用独立的 Nb 和 Sn 靶材(Nb 靶和 Sn 靶分别使用直流和交流电源)，交替地沉积 Nb 和 Sn 薄膜，可以灵活地控制 Nb 和 Sn 薄膜的厚度，改变薄膜的化学成分配比。沉积过程中，通常会先沉积一层 Nb 隔绝层，再交替沉积 Sn 和 Nb 层，最后终止层盖上一个厚的 Nb，防止退火过程 Sn 的蒸发[12,94]。

图 22(a) 为 Padua 大学多层连续磁控溅射法制备小面积 Nb_3Sn 样品的装置图，基片处在赤道面，上面是 Nb 靶，下面是 Sn 靶。步进马达带动基片转动，使得基片可以交替面对 Nb 靶和 Sn 靶，进行沉积。图 22(b) 为 Nb 腔上沉积 Nb_3Sn 的装置图，沉积过程中，Nb 腔体上下移动，以保证均匀地沉积。图 24(c) 是用多层连续磁控溅射法制备的椭球形 Nb 镀膜腔的性能，4.2 K 下的 Q_0 值 $<10^7$@ 0.2 MV/m，表明目前使用磁控溅射制备的 Nb_3Sn 镀膜腔性能甚至低于 Nb 腔性能($Q_{BCS}\approx 3\times10^7$)[12]。

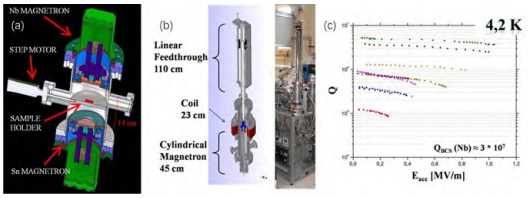

图 22　Padua 大学运用多层连续磁控溅射在(a) Al_2O_3 小面积基片上制备 Nb_3Sn 的示意图；(b) 在铌椭球形腔上制备 Nb_3Sn 的示意图和(c) 性能。(b) 中，Nb 腔体可以上下移动，以保证均匀沉积[12]

Fig. 22 (a) Sketch of multilayers deposition system for Nb_3Sn thin film deposition; (b) Sputtering system to prepare 6 GHz Nb_3Sn cavities; (c) Q_0 versa E_{acc} curves of a 6 GHz cavity measured at 4.2 K [12]

表 5 总结了使用多层连续磁控溅射法制备 Nb_3Sn 薄膜的调控手段，包括 Nb、Sn 厚度、沉积温度、退火、缓冲层(表 5 第 8-14 行)。其中，Old Dominion 大学的研究人员系统地研究了 Nb 和 Sn 膜厚对 Al_2O_3 镀膜 Nb_3Sn 性能的影响(表 5 第 8-9 行)[84-85,94]，并对比了“室温沉积后退火”和“250 ℃沉积后退火”的样品的成分分布情况，发现“250 ℃沉积后退火”样品致密度更高，截面成分分布更均匀(表 5 第 10 行，图 23)[94]。

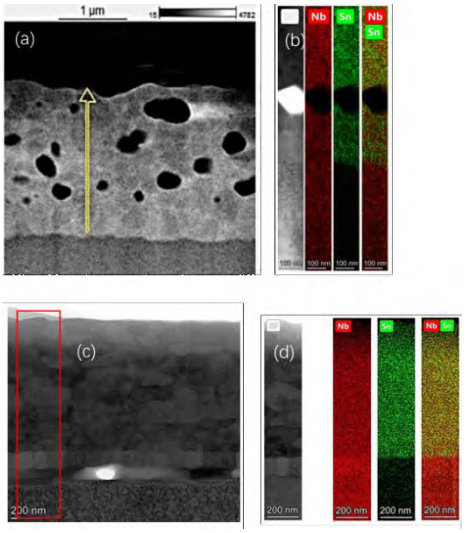

图 23　(a) 室温下沉积，950 ℃退火 3 h 的样品的截面 SEM 和成分分布示意图；(b) 250 ℃下沉积，950 ℃退火 3 h 的截面 SEM 和成分分布示意图[94]

Fig. 23 (a) A cross-sectional view and (b) EDS mapping of a Nb_3Sn film that grown at room temperature and annealed at 950 ℃ for 3 hours; (c) A cross-sectional view and (d) EDS mapping of a Nb_3Sn film that grown at 250 ℃ with same annealing process [94]

3.3　磁控共溅射

与多层连续磁控溅射不同的是，共溅射同时溅射 Nb 靶和 Sn 靶。沉积过程中，通过控制各个溅射源的功率输入比，得到不同 Nb/Sn 比例的薄膜，对组分的调控更容易。除此之外，多层连续磁控溅射采用的是“沉积过程反应”，而磁控共溅射采用“沉积后退火反应”。图 24 对比了 Old Dominion 大学研究人员采用化学计量配比单靶、多层连续磁控溅射和磁控共溅射制备的 Nb_3Sn 薄膜的 SEM。采用化学计量配比单靶、多层连续磁控溅射法制备的薄膜均有孔隙，而磁控共溅射制备的 Nb_3Sn 薄膜没有孔隙，表面粗糙度更低。

磁控共溅射可以改变 Nb/Sn 功率比、沉积温度、退火等参数，对薄膜性质进行调控(表 5 第 15-20 行)。通过调控 Nb、Sn 溅射源的输入功率，可以调控薄膜的组分。德国 Darmstadt 工业大学[91]、日本 ULVAC 公司[90] 和北京大学[92] 均研究了 Sn 含量、结晶性和表面粗糙度随着 Nb/Sn 功率比的变化(表 5 第 15-17 行，图 25)。此外，当 Nb/Sn 功率比

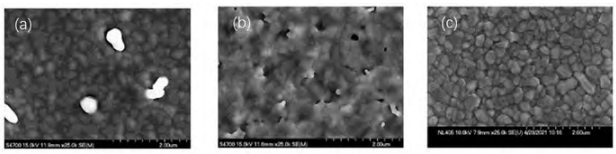

图 24 Old Dominion 大学研究人员采用(a)化学计量配比单靶;(b)多层连续磁控溅射和(c)磁控共溅射制备的 Nb_3Sn 薄膜的 SEM 图[83]

Fig. 24 SEM of Nb_3Sn thin films fabricated by (a) magnetron sputtering using a stoichiometric target; (b) multilayer sequential sputtering and (c) magnetron co-sputtering [83]

保持固定,Nb 和 Sn 的功率值也可调控 Sn 含量、半高宽和 T_c。一定程度上来说,功率值越小,羽辉动能越低,结晶晶粒尺寸越小,半高宽越宽,T_c 越低,Sn 含量越低[91]。

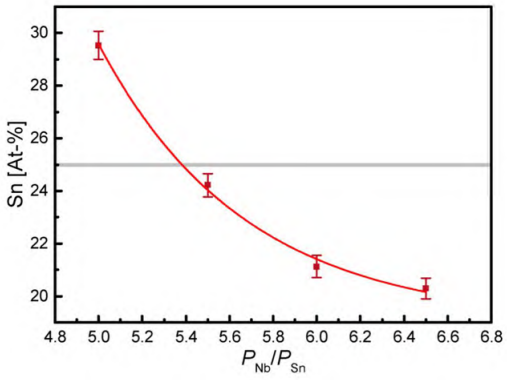

图 25 薄膜 Sn 含量与 Nb/Sn 功率比的关系[91]

Fig. 25 Tin content measured by EDX plotted as a function of Nb dc magnetron sputtering power input at room temperature [91]

4 青铜法制备 Nb_3Sn 薄膜

根据 Nb-Sn 二元相图(图 6),在温度>930 ℃下反应生成的合金相只有 Nb_3Sn。而在 845 ℃以下,Nb_3Sn 和非超导相的 Nb_6Sn_5 和 $NbSn_2$ 都是稳定的,其中 $NbSn_2$ 形成最快,Nb_3Sn 形成最慢。因此二元制备 Nb_3Sn 时,沉积温度较高,特别是气相扩散法需要 1 100 ℃以上。而 1966 年发现的“青铜法”,用 Nb-Sn-Cu 三元反应取代 Nb-Sn 反应制备 Nb_3Sn,可使热处理温度显著降低至 700 ℃以下。如图 26,700 ℃下,只有 Nb_3Sn 是稳定的合金相,从 Cu-Sn 固溶体到 Nb-Sn 固溶体的反应中,非超导相 Nb_6Sn_5 和 $NbSn_2$ 的形成不稳定。特别是,当 Sn 含量低的 Cu-Sn 二元相(如青铜)与 Nb 反应时,可直接生成细晶粒的 Nb_3Sn 相,而不会出现 Nb_6Sn_5 和 $NbSn_2$ 等中间相,避免了粗糙 Nb_3Sn 晶粒的形成[69,96]。20 世纪 70 年代人们使用青铜法,成功制备出多芯 Nb_3Sn 带材。人们在 Nb_3Sn 超导线的研究发现,虽然制备得到的 A15 相 Nb_3Sn 层中仍可以检测到 Cu,但是通常认为 Cu 只存在于晶界,而不出现在 A15 晶粒中,Cu 的加入没有显著地改变 Nb_3Sn 的超导性能[97-98]。因此,使用青铜法有望制备出实用化的 Cu 基底 Nb_3Sn 镀膜腔。

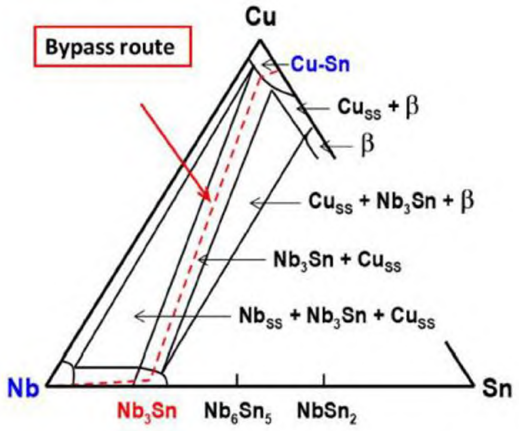

图 26 700 ℃时,Nb-Sn-Cu 三元反应相图[96]

Fig. 26 The phase diagram of the niobium - tin-cooper system at 700 ℃ [96]

4.1 青铜衬底上制备 Nb_3Sn 薄膜

1995 年,Durante 等人(意大利 INFN)首次将青铜法运用于 Nb_3Sn 薄膜的制备(表 6,第 1 行)[14]。他们在 7 wt.%(重量百分比)Sn 的青铜衬底上用磁控溅射 Nb 靶材(沉积温度为 700 ℃),沉积 12 h,并在 700 ℃后退火数小时后得到 14.2 K 的 Nb_3Sn 薄膜(480 nm)。8 K 下,样品的 Q_0 值约为 1.2×10^5(10 GHz 下)。这种沉积温度达到反应温度的方法被称为“热青铜法”,形成的 Nb_3Sn 薄膜晶粒较大。

表 6　青铜法制备 Nb_3Sn 薄膜性能

Table6 Performance of Nb_3Sn films fabricated by bronze processing

编号	年份	单位	制备方法	基底	性能				文献
					形貌	Sn 含量	T_c(K)	其他	
1	1995	INFN	Nb(磁控溅射，热青铜法)/青铜衬底	青铜衬底	大晶粒，孔洞		14.2	置于半球形铜腔上测试：8 K 下，$Q_0 = \sim 1.2\times10^5$	[14]
2	2015	Fermilab	电沉积 Cu/Sn/Cu/Nb 后，热处理	Nb 衬底	开裂，易剥落		17.68	$B_{c20} = 22.5 \sim 23.8$ T	[98]
3	2020	NIMS	冶金方法(热压和冷轧平轧)在青铜衬底上制备 10 μm 的 Nb 层，热处理形成 Nb_3Sn	青铜衬底					[99]
4	2021	NHMFL	Nb(磁控)/青铜衬底	热青铜法	青铜衬底　不开裂	26.30%	14.5	面内晶格应力 −1.24%；柱状晶粒	[100-101]
5				后退火		24.50%		面内晶格应力 −0.88%；细晶粒，青铜和 Nb_3Sn 界面有大晶粒	
6			青铜/Nb 衬底		Nb 衬底		17.3		[101-102]
7			Nb(磁控)/青铜/Ta 缓冲层/Cu 衬底		Cu 衬底　斑点		12.5		
8	2021	IMP，CAS	Nb(磁控)/青铜衬底	青铜衬底			16.5	ΔT(K) = 0.8 K	[15]
9			Nb 衬底上电化学方法制备青铜(10% wt.% Sn)，退火，电解法抛光去掉残留的青铜层	Nb 衬底	不开裂	22.5%	17.4	ΔT(K) = 0.4 K	[16]
10			青铜/Nb/Cu 衬底	Cu 衬底			17		[103]

2021 年，Withange 等人(NHMFL)[100-101] 对比了热青铜法和后退火青铜法(室温或低温沉积)制备的 Nb_3Sn 薄膜发现(表 6 第 4−5 行，图 27)，使用热青铜法制备的 Nb_3Sn 薄膜，生长速度远高于后退火法；Sn 含量更高(热青铜法为 26.3%，后处理法为 24.5%)；晶粒尺寸更大。截面 SEM 看出，其由宽度在百纳米级别的柱状晶粒形成；Nb_3Sn 薄膜和青铜的界面也更清晰和平整(图 28)。但是，热青铜法薄膜面内晶格应变比后处理法大(热青铜法和后退火法分别为−1.24%和−0.88%)，在青铜衬底上制备的 Nb_3Sn 薄膜的 T_c 差别不大，均为 14 ~ 16 K，比块材(~18.3 K)略低。

与 Withange 等人将后退火温度直接升到700 ℃进行热处理不同，潘峰等人(IMP，CAS)[15] 在后退火过程增加一个 450 ℃的中间温度(详情见图 29)，增大了 Nb_3Sn 的晶粒尺寸，提高了 Nb_3Sn 结晶性，提高了薄膜中 Nb_3Sn 相的纯度，得到的薄膜具有更高的 T_c 和更小的转变区间 ΔT(T_c = 16.5 K，ΔT = 0.8 K)。除了以上团队外，Akihiro(NIMS)[99] 在 2020 年使用冶金和热处理方法在青铜衬底上也制备出 Nb_3Sn 薄膜(表 6，第 3 行)。

4.2　Nb 和 Cu 衬底上制备 Nb_3Sn 薄膜

要实现 Nb_3Sn 谐振腔的应用，需要将 Nb_3Sn 薄膜制备到 Nb 或者 Cu 衬底上。2015 年，Barzi(Fermilab)[98] 结合电沉积法和热反应在 Nb 衬底上合成了 T_c 超过 17 K 的 Nb_3Sn 薄膜(表 6 第 2 行)。通过电沉积方法在 Nb 衬底上先后沉积 Cu 种子层、Sn 层和 Cu 隔离层，形成 Cu/Sn/Cu/Nb 结构(图 29(a))。随后，通过三步退火法(图 29(b))，与谭腾等人

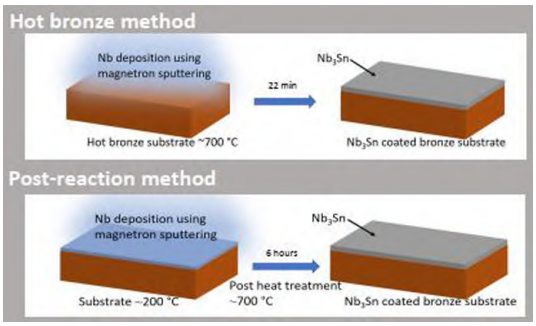

图 27　热青铜法和后退火法制备 Nb_3Sn 薄膜示意图。热青铜法在青铜衬底上制备 0.7 μm 厚的 Nb_3Sn 薄膜仅用 22 min，沉积速率是后退火法的 16 倍[101]

Fig. 27 Schematic diagram of hot bronze method and post-reaction method for Nb_3Sn thin film fabrication. Fabricating Nb_3Sn film with thickness of 0.7 μm only uses 22 min, while post-reaction method requires 16 times longer [101]

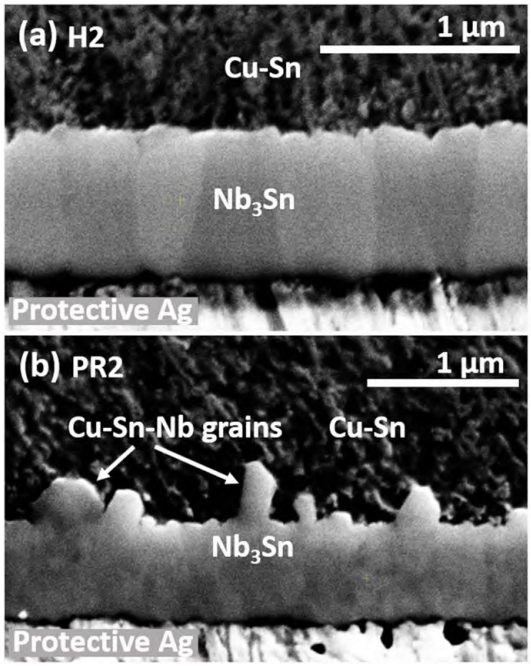

图 28　(a) 热青铜法和(b) 后退火法在 Nb 衬底上 715 ℃制备的 Nb_3Sn 薄膜截面 SEM 图。热青铜法制备的薄膜为宽度在百纳米级别的柱状晶粒，与 Thornton 薄膜结构图区域 2 类似[10]

Fig.28 SEM-SE images of cross-sections of Nb_3Sn films made at 715 ℃ by deposition of Nb on hot bronze (a) and via post-reaction (b) The columnar grain structure seen in the hot-bronze films with distinguishing features of zone 2 in the Thornton structure zones [10]

(IMP，CAS) 采用方法一致) 制备得到 Nb_3Sn 薄膜，具体步骤如下: 1) 214±2 ℃(略低于 Sn 融化温度 232 ℃) 退火 72 h，释放金属层内部应力，Cu 和 Sn 层之间开始相互扩散，这个过程会形成 η 相 Cu-Sn; 2) 458±2 ℃退火 10 h，液相 Sn 形成，Nb 和 Cu 层相互扩散; 3) 699±1 ℃退火 24 h，形成 Nb_3Sn 超导相。Barzi 等人通过 Sn-Cu-Nb 三元反应，在低反应温度下成功制备出了接近块材 T_c 值的 Nb_3Sn 薄膜，向 Nb_3Sn 射频腔应用迈出了重要的一步。但是，电沉积法制备的 Nb_3Sn 薄膜存在 $NbSn_2$、ε 相 Cu_3Sn 和 NbO 等杂相，导致薄膜出现裂痕(图 29(c))，容易剥落。同时，反应结束后，Nb_3Sn 薄膜上还覆盖着一层青铜层，阻碍了 Nb_3Sn 薄膜微波性能的测试。

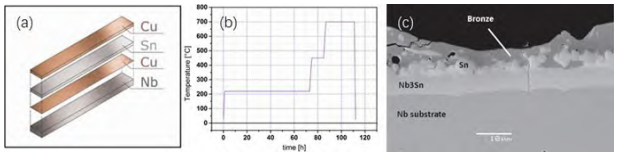

图 29　Barzi 用电沉积法在 Nb 上制备 Nb_3Sn 薄膜[98] **(a) Cu 阻挡层/Sn/Cu 种子层/Nb 衬底示意图; (b) 热处理过程示意图; (c) 截面 SEM 图**

Fig. 29 Barzi's group fabricated Nb_3Sn films on Nb substrate using electrochemical and thermal syntheses [98]. (a) Schematic diagram of copper barrier layer/Sn layer/copper seed layer/Nb substrate; (b) Average temperature as monitored by two thermocouples located with the Nb/Cu/Sn/Cu samples during reaction versus time profile; (c) cross-sectional view of a Nb_3Sn film

2021 年，谭腾等人(IMP，CAS) 和 Withange 等人(NHMFL) 结合电沉积法和青铜法，均在 Nb 和 Cu 衬底上制备出 Nb_3Sn 薄膜(表 6 第 6-7 行和 9-10 行)[16,103]。图 30(a) 是谭腾团队在 Nb 衬底上制备 Nb_3Sn 的流程图。他们先在 Nb 衬底上用电沉积法(图 30(b)) 沉积出 Sn 含量约 10 wt%的青铜; 再用三步热处理法(214 ℃(24 h) +460 ℃(20 h) +700 ℃(24 h))，热处理反应形成 Nb_3Sn 层，此时的 Nb_3Sn 层上覆盖着未完全反应的青铜(图 30(c) 和图 30(e)); 最后通过电解抛光除去青铜层(图 30(d) 和图 30(f))，得到 1.2 μm 厚的 Nb_3Sn。使用电解抛光除去剩余的青铜层，使得对 Nb_3Sn 薄膜进行微波性能的测试成为可能。谭腾团队在 Nb 衬底上制备的 Nb_3Sn 薄膜 T_c 达到 17.4 K，小的转变区间

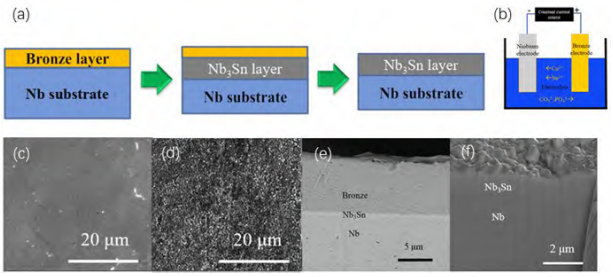

图 30　(a) 谭腾团队在 Nb 上制备 Nb_3Sn 过程示意图；(b) 通过电沉积在 Nb 上沉积反应形成青铜；电解抛光前(c) 和电解抛光后(d) 的 SEM 图；电解抛光前(e) 和电解抛光后(f) 的截面 SEM 图[16,103]

Fig. 30 (a) Schematic of bronze processing for Nb_3Sn fabrication by Tan's group on Nb substrate; (b) Schematic of electrochemical deposition; SEM image of sample surface (c) before and (d) after electropolishing; Cross-sectional SEM image of (e) before and (f) after electropolishing [16,103]

(ΔT =0.4 K) 表明 A15 相纯度高。他们也在 Cu 衬底上做了尝试，先后用磁控溅射和电沉积法制备出 Nb 层和青铜层，再采用上述热处理反应和电解抛光，最后得到的 Nb_3Sn 薄膜 T_c 为 17 K。

几乎同一时间，Withange 等人通过改变青铜的 Sn 含量和后退火时间，也在 Nb 衬底上成功制备了 T_c 约为 17.3 K 的 Nb_3Sn 薄膜(表 6 第 6 行)。通过在青铜和 Cu 衬底之间加入 Ta 缓冲层，再结合磁控溅射和热青铜法，Withange 在 Cu 衬底上制备出 T_c ~ 12.5 K 的 Nb_3Sn 薄膜(表 6.1 第 7 行)[101-102]。

综上所述，青铜法是低温 Nb_3Sn 镀膜技术的最有潜力的方法之一。目前，青铜法制备 Nb_3Sn 膜还有许多待解决的问题，如缺乏微波性能的报道、Cu 残留对 Nb_3Sn 谐振腔性能影响的研究、Cu 基底 Nb_3Sn谐振腔的工艺等。

5　化学气相沉积法制备 Nb_3Sn 薄膜

化学气相沉积法(CVD) 是一种制备 Nb_3Sn 薄膜的重要方式，该方法将气相化学物质输送到热衬底上，在衬底表面进行化学反应生成薄膜。化学气相沉积相对于其他沉积方法有很多优势[104]：1) 这种方式不需要沉积原料直接暴露在基底上，因此 CVD 可以在复杂区域沉积薄膜，利于非平面薄膜的制备；2) CVD 沉积速率快，如果能够达到沉积所需条件，沉积速率可以达到 μm/min。

金属有机化学气相沉积(MOCVD) 是利用有机金属化合物作为源物质的一种化学气相沉积技术，一般来说，有机金属化合物的热解温度低于卤化物，因此使用 MOCVD 方法对于降低反应温度有一定优势，这符合在相对较低温度下制备 Nb_3Sn 薄膜的期望。同时也能够避免卤化物法副产物氯化氢的强腐蚀性。但 MOCVD 方法所使用的有机金属源价格较高，并且用于制备 Nb_3Sn 薄膜的有机源需专门合成[105-106]，这也是 MOCVD 的一个限制因素。

等离子体增强化学气相沉积(PECVD) 又称为辉光放电化学气相沉积，这种方法使用电子能或等离子能作为激活方式，使气体分解为电子、粒子、电子激发物质组成的辉光放电等离子体，反应气体通过和电子的碰撞发生分解和电离，从而产生化学活性离子和自由基，它们在衬底表面发生化学反应生成薄膜。等离子体增强化学气相沉积可以增强反应物的活性，使沉积薄膜发生在较低温度下[105]。

总结 CVD 技术发展制备 Nb_3Sn 薄膜主要从两个方面：一方面是 CVD 制备 Nb_3Sn 薄膜的发展历程和薄膜工艺；另一方面是从 CVD 生长反应源来讨论，为后续发展 CVD 技术提供最优支持。

5.1　CVD 制备技术发展

1964 年，Hanak 等人[107] 首次提出了使用化学气相沉积技术制备 Nb_3Sn 薄膜，其使用三种设备在平面衬底、圆柱衬底和带材上制备 Nb_3Sn 薄膜，带材沉积装置如图 31 所示，他们直接氯化 Nb 金属片和熔融 Sn 产生 $NbCl_4$ 和 $SnCl_2$，$NbCl_4$ 和 $SnCl_2$ 进入腔体与还原剂 H_2 发生：$3NbCl_4 + SnCl_2 + 7H_2 \rightleftharpoons Nb_3Sn + 14HCl$。在基带(1 000 ℃) 上沉积形成 Nb_3Sn 薄膜。反应过程中，沉积腔温度保持为 700 ℃，并在腔体壁处通入 HCl 气体以抑制 Nb_3Sn 沉积到腔体表面。对制得的 Nb_3Sn 薄膜分析，研究人员发现 Nb 占据 Sn 原子位置的现象，使晶格常数发生变化，造成 T_c 的变化。Nb 含量为 76.4%时，T_c 最高(17.8 K)。但对样品退火后 T_c 会上升。表 7 总结了部分样品及退火后的 T_c 值。

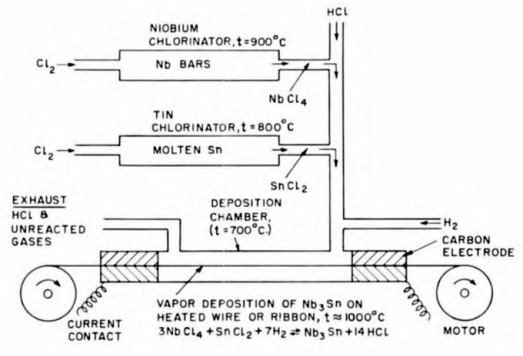

图 31 长带材沉积装置示意图[107]

Fig. 31 Apparatus for continuous vapor deposition of Nb_3Sn on metallic ribbon [107]

表 7 部分样品及退火后的 T_c 值及晶格失配度[107]

Table7 T_c values and lattice mismatch of some samples and after annealing [107]

Nb 原子含量(%)	T_c(K)	晶格失配度(%)
76.4	17.8	22
77	17.3	22
80.8	10.4	56
81.4	9.6	100
80.6	7.0	23
80.6*	16	2.6

* 为样品在 1 100 ℃退火 37 h。

* is annealed at 1 100 ℃ for 37 hours.

1972 到 1989 年多个研究机构展开使用类似 Nb_3Sn 带材设备进行掺杂及制备相关参数的研究，Enstrom[108-109] 发现在 H_2 中混合 0.25% CO_2 制得的薄膜 J_c 是未掺杂薄膜的三倍。若在掺杂时将带速降低到原来的一半，J_c 将翻一倍。他们认为掺杂提高 J_c 的原因是少量 C 的引入可以细化晶粒，形成第二相；同时，由于薄膜是均匀掺杂的，可以通过提高薄膜厚度的方法来提高 J_c。陈志山[110-111]等人基于细化晶粒能够提升 Nb_3Sn 带材的载流能力这一基本思想，改进 CVD 沉积薄膜工艺，提出了高带速多层沉积技术(HTRMD)，将沉积带速从 10 m/h 提高到 100 m/h，将 Nb_3Sn 薄膜亚晶粒度从 840 Å 降低到 410 Å，J_c 值(4.2 K、4 T)从 $6\times10^5\sim8\times10^5$ A/cm^2 提高到 $1.4\times10^6\sim1.76\times10^6$ A/cm^2。冶金部长沙矿冶所[112]重复 Enstrom 的掺杂实验，发现气体进口高速反应沉积区生成了掺碳量少、组织粗大、载流能力小的 Nb_3Sn 薄膜，在低速反应沉积区生成了掺碳量多、组织细化、载流能力强的 Nb_3Sn 薄膜。因此不能单纯通过提高膜厚的方法来提高 J_c，应该调控沉积参数，制备小晶粒 Nb_3Sn 薄膜。陈国堂等人[113]提出在使用 CVD 制备 Nb_3Sn 带材时，应尽量提高沉积时间和带速，将 Nb_3Sn 生长阶段控制在 Nb/Sn 比例上升的中间阶段或 Nb/Sn 比例稳定后期阶段，以此提高薄膜性能。这段时间内大部分研究都是关于 Nb_3Sn超导带材开展的，下面将介绍 Nb_3Sn 薄膜在其他领域的研究。

2006 年，意大利无机和表面化学研究所(ICIS) Giovanni Carta 等人[106]首次使用金属有机气相沉积方法(MOCVD)制备 Nb_3Sn 薄膜。有机金属化合物反应温度较低，因此 MOCVD 方法可以显著降低沉积温度(550 ℃)，对 Si 衬底的样品进行分析后发现，薄膜中存在 C、O、Nb 和 Sn(Nb: Sn: O: C = 0.68: 1: 1.58: 0.84)，意味着薄膜中存在 Nb 和 Sn 的氧化物。此外，使用 Cu 作为衬底时薄膜中存在岛状生长的 Sn、Cu 化合物。他们认为造成这种结果的原因是沉积系统的密封性差，而 Nb 金属极易被氧化，因此在沉积腔中要严格控制 O_2 含量。

2016 年朱骏等人[114]使用了氢还原法制备 Nb_3Sn颗粒。其本质也为 CVD 方法，在沉积温度为 1 000 ℃时，得到含 H 的 Nb_3Sn 颗粒，通过真空热处理可以将 H 从产物中分离出来，处理后的产物通过 XRD 分析为 Nb_3Sn，平均直径为 31 mm。

在第六届国际粒子加速器会议上，Pizzol 等人[115]报道了使用 PECVD 方法制备 Nb 薄膜和 NbN 薄膜。他们使用 Cu 作为衬底，沉积温度为 650 ℃，薄膜厚度为 200 nm。制得样品中，Nb 薄膜 $T_c = 9.4$ K、$RRR = 9$，但在样品中含有少量 O 杂质。

近些年来，研究人员将实现加速腔镀膜工艺的目光投向 CVD 方法。Gabriel Gaitan 等人[116]在 2019 年射频超导会议上展示了正在搭建与调试的制备 Nb_3Sn 射频腔的 PECVD 系统。该系统在 CVD 的基础上增加射频源用来将 Nb 和 Sn 的前体物质等离子体化，降低生成 Nb_3Sn 的温度。图 32 为装置示意图。该系统沉积温度为 1 100 ℃，目标真空度为 5×10^{-7} torr。

2019 年，美国 Ultramet 公司和 Cornell 大学成功使用化学气相沉积方法在 5 英寸的 Cu 衬底上制备了均匀的 Nb_3Sn 薄膜(图 33)，该样品 Sn 含量在

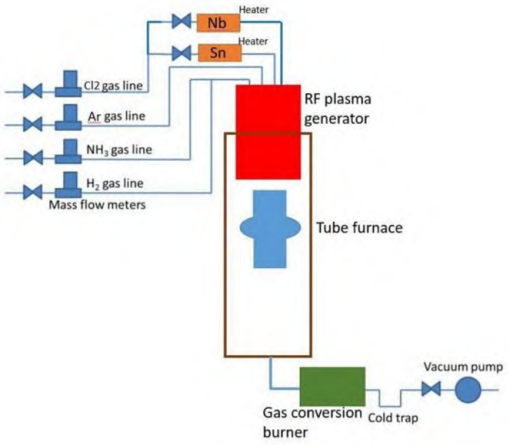

图 32　PECVD 沉积装置示意图[116]

Fig. 32 Schematic diagram of PECVD apparatus[116]

19%～22%，低于 25%的理想含 Sn 量，这导致Nb_3Sn薄膜的超导转变温度降低到 6～8 K，同时测试结果表明薄膜表面电阻达到 μΩ 级[117]。

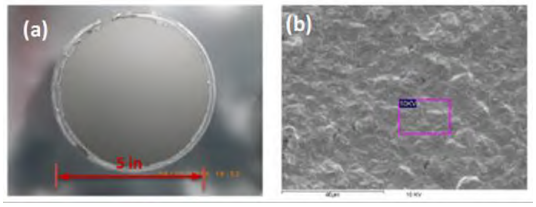

图 33　5 英寸样品图(a)和表面 SEM 图(b)[117]

Fig. 33 5-inch sample picture (a) and surface SEM image (b)[117]

2020 年美国 Ultramet 公司、Cornell 大学和 Florida 大学高磁场实验室使用 CVD 方法制备 Nb_3Sn 薄膜[118]，他们在 0.75 英寸的 Cu 衬底上得到 Sn 含量达 24%的薄膜，在 5 英寸的 Cu 衬底上 Sn 含量为 21.66%。在使用 Cu 腔作为衬底时，在不同位置有不同的厚度和 Nb/Sn 比例(图 34)。该样品表面 Nb/Sn 比例不均匀，并且 Sn 含量明显低于预期，因此第二个 Cu 腔先沉积一层 Nb，再沉积 Nb_3Sn 薄膜。对第二个样品分析发现 Nb/Sn 比例相对均匀，Sn 含量有所上升，并且 Nb 层可以防止 Nb_3Sn 薄膜与 Cu 腔之间相互扩散(图 35)。

CVD 技术制备 Nb_3Sn 选用的反应源尤为重要，制备过程中需要保证反应源能够扩散至基底表面，并且在表面发生反应。Cornell 大学在 Cu 腔表面采用 CVD 技术制备 Nb 薄膜采用 $NbCl_5$ 作为反应源[119]，反应公式为：

$$2NbCl_5+5H_2=2Nb+10HCl \quad (3)$$

采用这种技术已经能够在 Cu 腔上制备出质量较高的 Nb 薄膜，而 Nb_3Sn 薄膜的制备难度远高于 Nb 膜，除了需要较高的反应温度，还需要选择合适的反应源。

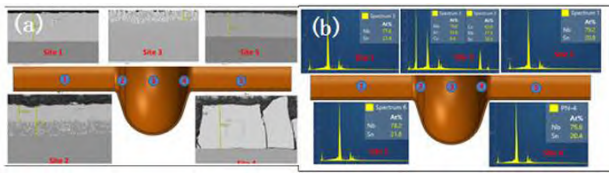

图 34　一号铜腔 Nb_3Sn 薄膜不同位置的厚度(a)；Nb_3Sn 薄膜在铜腔不同位置的 Nb/Sn 比例(b)[118]

Fig. 34 The thickness of Nb_3Sn film at different positions of the 1st copper cavity (a); Nb/Sn ratio of Nb_3Sn films at different positions in copper cavity (b)[118]

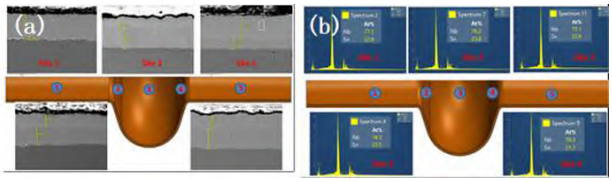

图 35　二号铜腔不同位置薄膜厚度(a)；二号样品不同位置 Nb/Sn 比例(b)[118]

Fig. 35 The film thickness of the 2nd copper cavity at different positions (a); Nb/Sn ratio at different positions of the 2nd sample (b)[118]

5.2　CVD 技术反应源发展与选择

反应源可以选择金属有机源和以卤族元素为代表的氯化物无机源。采用氯化物无机源是普遍的方式(其中最常用的是 $NbCl_5$和 $SnCl_2$体系)，原因主要是其制备成本较低，适用于商业化生产。表 8 中总结了部分 CVD 制备 Nb_3Sn 薄膜和 Nb 薄膜的反应源及 T_c[115,120]。

5.2.1 无机反应源

早期制备 Nb_3Sn 带材 CVD 过程中，Hanak 等人[121]采用 Cl_2与金属 Nb 和金属 Sn 反应生成氯化物作为反应源，用 He 和 Cl_2作为反应气体，将气体源输送到金属基带表面，然后通过氢气还原氯化物来生成 Nb_3Sn。该方法通过控制载气流量，可以较好地控制薄膜成分。随着控制技术提高，一些其他

反应源逐渐被应用在 Nb_3Sn 薄膜的制备中。Kato 等人[122]采用 $NbBr_5$ 和 $SnCl_4$ 作为反应源，在高温下(1 400 ℃)制备 Nb_3Sn 纳米颗粒。但是 $NbBr_5$ 源成本较高，并且 $SnCl_4$ 沸点在 330 K(57 ℃)，在输出与输入过程中不易控制。$NbCl_5$ 和 $SnCl_2$ 目前是 CVD 技术首选的反应源[114]，反应公式为:

$$3NbCl_5+SnCl_2+8.5H_2=Nb_3Sn+17HCl \quad (4)$$

其中，$NbCl_5$ 沸点为 254 ℃，$SnCl_2$ 沸点温度为 623 ℃。曹战民等人对 $NbCl_5-SnCl_2-H_2$ 体系进行热力学研究，结果表明当沉积温度>900 ℃且 H_2 与氯化物的摩尔比>200 时，氯化物的转换效率超过 95%[120,123]。因此，使用 $NbCl_5$ 和 $SnCl_2$ 作为反应源时，Nb_3Sn 的反应温度在 900~1 100 ℃之间。

5.2.2 MOCVD 源

2006 年，Giovanni Carta(ICIS)在尝试使用 MOCVD 沉积 Nb_3Sn 薄膜时制备了五(二甲基酰胺)铌[$Nb(NMe_2)_5$]、双(环戊二烯基)二甲基铌[Cp_2NbMe_2]、双(环戊二烯基)铌硼氢化物[Cp_2NbBH_4]、双(甲基环戊二烯基)硼氢化铌[$(MeCp)_2NbBH_4$]、双(甲基环戊二烯基)二甲基铌[$(MeCp)_2NbMe_2$]、(环戊二烯基)四甲基铌[$CpNbMe_4$]六种有机 Nb 源，实验中发现只有 Cp_2NbBH_4 和 $CpNbMe_4$ 挥发性最好，可以作为制备薄膜的有机源。Sn 源则较为成熟，使用的是已经商业化生产的三丁基锡氢化物[106]。

5.2.3 混合方式的选择

混合方式需要根据使用的反应源性质进行选择。早期 Hanak 等人在平面衬底和圆柱衬底上沉积 Nb_3Sn 时采用直接混合目标比例 $NbCl_5$ 和 $SnCl_2$ 粉末的方法，加热粉末产生 Nb 源和 Sn 源，但这两种粉末挥发速度不同，因此不易控制进入反应腔的量。在沉积带材时，他们分别氯化 Nb 片和熔融 Sn 单质，产生 $NbCl_4$ 和 $SnCl_2$，在氯化物进口处通 HCl 用以抑制 Nb_3Sn 沉积到腔体表面。朱骏则分别蒸发 $NbCl_5$ 和 $SnCl_2$ 粉末产生 Nb 源和 Sn 源，并分别输送到沉积腔。这样可以更准确地控制 Nb、Sn 流量。

表 8 CVD 制备 Nb_3Sn 薄膜

Table8 Nb_3Sn films were prepared by CVD

CVD 方法沉积 Nb_3Sn 薄膜						
机构名称	反应源	蒸发室温度(℃)	沉积温度(℃)	T_c(K)	文献	备注
美国无线电公司	Nb	900	1 000	17.8	[107,121]	薄膜带材
	Sn	800				
美国无线电公司	Nb	900	1 000	13.85~16.4	[108-109]	薄膜带材
	Sn	800				
冶金工业部有色金属研究总院	Nb	900	680~750	16.5~17.1	[110-111]	薄膜带材
	Sn	800				
冶金部长沙矿冶所	Nb	900	1 000		[112]	薄膜带材
	Sn	800				
Washington 大学	Nb	375	700~950	16.1~17.8	[124]	超导接头
	$SnCl_2$					
ICIS	(环戊二烯基)四甲基铌[$CpNbMe_4$]	80		550	[106]	薄膜带材
	三丁基氢化锡	60				
北京科技大学	$NbCl_5$	150~250	1 000		[114]	Nb_3Sn 颗粒、FBCVD
	$SnCl_2$	400~500				

ASTeC 公司	Nb_5Cl		650	9.4	[115]	Nb 薄膜、PECVD
Cornell 大学	Nb		1 100		[116]	薄膜
	Sn					
Ultramet 公司、Cornell 大学					[117]	薄膜
Ultramet 公司、Cornell 大学、Florida 大学					[118]	单 cell，1.3 GHz，ILC 形

6　结论

表 9 总结了上述四种 Nb_3Sn 镀膜方法的优缺点、最新进展、性能纪录和对应使用的工艺参数。其中，气相扩散法研究进展最快，集中于单 cell 和多 cell 的整腔研究，接近实用化；其他方法均集中在薄膜研究阶段，整腔工艺远落后于气相扩散法。但是，气相扩散法沉积温度一般为~1 100~1 200 ℃，超过 Cu 腔镀膜的温度要求（<830 ℃）。因此，发展如青铜法、化学气相沉积法等的 Nb_3Sn 低温制备技术是很有必要的。

目前，Nb_3Sn 镀膜腔加速梯度的纪录仅为~22.5 MV/m，远低于理论值~90 MV/m。从实验数据看，结晶性越好、杂相越少、Sn 含量~24.5%（根据块材推测，图 7（c））、成分分布越均匀、表面粗糙度越小、杂质或者缺陷含量越少，则 Nb_3Sn 射频腔（1.3 GHz）性能越好。但是，即使是工艺最成熟的气相扩散法，其制备的 Nb_3Sn 镀膜层的成分分布仍旧不均匀（如图 11（h），Nb_3Sn/Nb 界面 Sn 含量偏低），严重制约了 Nb_3Sn 腔性能的提升。这个困难是因为 Nb_3Sn 的成分配比和分布是由 Sn 源流速、Nb_3Sn/Nb 界面的反应速度、Sn 的扩散速度（由 Sn 沿 Nb_3Sn 晶界扩散的速度和 Sn 向晶粒内部扩散的速度共同决定，同时 Sn 沿晶界扩散的速度远高于体扩散速度）和 Sn 挥发（退火过程）三个因素共同调控的[58,69-70]。因此，晶粒尺寸对 Nb_3Sn 超导性能至关重要：晶粒尺寸大代表结晶性好，超导成分占比高（即晶界占比少，晶粒占比高），晶界处形成的磁通钉扎力小[125]，但 Sn 原子难以扩散，容易造成缺 Sn（缺 Sn 的异常薄区域还会造成薄膜整体表面粗糙度增大）；晶粒尺寸小的优点是 Sn 容易扩散，Sn 含量高，但是晶界多，如果晶界成分偏析，会形成弱磁通钉扎中心，同时，晶粒之间的高度差和晶界处的凹槽也会增大表面粗糙度。我们相信，以上关于气相扩散法中晶粒尺寸和成分分布的讨论可以推广到其他方法中。但是具体多大的晶粒尺寸是最优值，当磁控溅射和化学气相沉积法同时提供 Sn 源和 Nb 源时，晶粒尺寸的重要性发生多大的改变，都是待系统研究的问题。此外，还有其他微结构，如杂相、孔隙（磁控溅射法中常出现）、表面和体内残留的杂质（残留 Sn、磁控溅射法中残留工作气体原子、青铜法中残留的 Cu）、Cu 基底上的缓冲层等，也会影响 Nb_3Sn 薄膜的超导性能。因此，建立 Nb_3Sn 超导性能（T_c、R_s 或者 Q_0、E_{acc} 等）与薄膜微结构（如晶粒尺寸、晶格常数、表面粗糙度等）的物性相图、与不同方法工艺参数的关系、与多元反应甚至掺杂的物性相图、与缓冲层的关系，对推进 Nb_3Sn 镀膜技术的发展和改善 Nb_3Sn 超导腔性能有重大的帮助。而磁控共溅射法由于组分调控容易，是进行上述的物性研究的有力手段。但由于低温下多种 Nb-Sn 第二相产物的存在，如果想通过共溅射方法制备较为纯净的 Nb_3Sn 薄膜，需要对溅射过程中各种产物生长的竞争机制以及控制方法做出进一步的研究。

表 9 制备方法汇总

Table9 Summary of coating techniques

方法	优点	缺点	进展			最佳工艺
			阶段		最高性能	
气相扩散	研究进度快，接近实用化	反应温度>1 100 ℃，无法制备铜镀膜腔	整腔	铌镀膜腔	E_{acc}~22.5 MV/m，Q_0~4×10^{10}@1.3 GH，单 cell，4.4 K	1) $Nb_2O_5+SnCl_2$ 成核；2) $SnCl_2$ 源温度快速过冲；3) 大尺寸的 Sn 源；4) 开放腔体；5) 较薄膜厚；6) N_2 气后处理[11]
磁控溅射	组分调控容易，便于物相研究	反应温度受限于衬底	薄膜	Al_2O_3	T_c~17.8 K，ΔT~0.03，Sn 含量~23%	化学配比单靶：Ar 气(3 mTorr)，沉积温度 800 ℃，磁控电流 150 mA，DC 功率 48~50 W，800 ℃退火 24 h[11]；多层连续磁控溅射：Ar 气(3 mTorr)，Sn 初始层，Nb 截止层，Nb：Sn 比为 2(Nb 20 nm，Sn 10 nm，总厚度 900 nm)，950 ℃退火 3 h[8]
				Nb	T_c~17.4 K，Sn 含量~23%	与上行化学配比单靶条件相同[11]
				Cu	T_c~16 K，Sn 含量~26%，无裂缝	化学配比单靶：Ar 气(5×10^{-3} mbar)，功率 200 W，室温或者 600~735 ℃生长，750 ℃退火 24 h
青铜法	反应温度<700 ℃，最有可能实现铜镀膜腔	工艺控制较复杂；是否残留 Cu 及其对微波性能的影响未明	薄膜	Nb	T_c~17.4 K，ΔT~0.4 K，Sn 含量 22.5%	电沉积法生成青铜；三步热处理法(214 ℃(24 h)+460 ℃(20 h)+700 ℃(24 h))生成 Nb_3Sn 层；电解抛光除去上层青铜[16,10]
				Cu	T_c~17 K，无裂缝	磁控溅射在 Cu 上沉积一层 Nb，后续步骤同上
化学气相沉积	反应温度低，沉积速率快	碳氧污染，不含氧的有机源价格高	薄膜带材	β-钨	T_c~17.2 K	分别氯化固态 Nb(900 ℃)和熔融 Sn(800 ℃)产生 $NbCl_4$ 和 $SnCl_2$，在 1 000 ℃带材上发生 $3NbCl_4+SnCl_2+7H_2 \rightleftharpoons Nb_3Sn+14HCl$ 反应生成 Nb_3Sn[10]

参考文献：

[1] Yamamoto A. The Future of Superconducting Technology for Accelerators [C]. //Proceedings of 8th International Particle Accelerator Conference (IPAC'17). Copenhagen, Denmark, 2017: 19-23.

[2] Ciovati G. Where next with SRF? [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA (United States), 2013.

[3] Gurevich A. Theory of RF superconductivity for resonant cavities [J]. Superconductor Science and Technology, 2017, 30(3): 034004.

[4] Proch D. Superconducting cavities for accelerators [J]. Reports on Progress in Physics, 1998, 61(5): 431.

[5] Turneaure J, Weissman I. Microwave surface resistance of superconducting niobium [J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(9): 4417-4427.

[6] Posen S, Liepe M, Hall D L. Proof-of-principle demonstration of Nb_3Sn superconducting radiofrequency cavities for high Q_0 applications [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(8): 955-889.

[7] Godeke A. A review of the properties of Nb_3Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state [J]. Superconductor Science and Technology, 2006, 19(8): R68-R80.

[8] Posen S, Hall D L. Nb_3Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects

[J]. Superconductor Science and Technology, 2017, 30(3): 033004.

[9] Ciovati G, Anlage S M, Gurevich A V. Imaging of the Surface Resistance of an SRF Cavity by Low-Temperature Laser Scanning Microscopy [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2013, 23(3): 3500506-3500506.

[10] Posen S, Liepe M. Advances in development of Nb_3Sn superconducting radio-frequency cavities [J]. Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams, 2014, 17(11): 112001.

[11] Posen S, Lee J, Seidman D N, et al. Advances in Nb_3Sn superconducting radiofrequency cavities towards first practical accelerator applications [J]. Superconductor Science and Technology, 2021, 34(2): 025007.

[12] Rossi A, Deambrosis S, Stark S, et al. Nb_3Sn films by multilayer sputtering [C]. //Proceedings of 14th International Conference RF Superconductivity (SRF 2009). Berlin, Germany, 2009.

[13] Ilyina E A, Rosaz G, Descarrega J B, et al. Development of sputtered Nb_3Sn films on copper substrates for superconducting radiofrequency applications [J]. Superconductor Science and Technology, 2019, 32(3): 035002.

[14] Durante M, Musenich R, Parodi R, et al. Preparation method and RF behaviour of Nb/sub 3/Sn thin films obtained by bronze process [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 1995, 5(2): 837-840.

[15] Pan F, Lu M, Wu A, et al. Structural and superconducting properties of Nb_3Sn film for superconducting radio-frequency cavities synthesized via bronze route [J]. Functional Materials Letters, 2021, 14(05): 2151030.

[16] Lu M, Pan F, Guo H, et al. Electrochemical and thermal synthesis of Nb_3Sn coatings on Nb substrates [J]. Materials Letters, 2021, 292: 129557.

[17] Sayeed M N, Pudasaini U, Reece C E, et al. Properties of Nb_3Sn films fabricated by magnetron sputtering from a single target [J]. Applied Surface Science, 2021, 541: 148528.

[18] Posen S. Efforts Towards First Applications of Nb_3Sn SRF Cavities [C]. //Proceedings of 2021 International Conference on RF Superconductivity, 2021.

[19] Verboncoeur N. High Field Behavior of Nb_3Sn Films for SRF Cavities [C]. //Proceedings of Tesla Technology Collaboration (TTC'22). Japan, 2022.

[20] Cano A, Martinello M Z, Sung D B, et al. Surface structural studies of SRF Nb cutouts at cryogenic conditions using synchrotron radiation-based characterization techniques [C]. //Proceedings of Tesla Technology Collaboration (TTC'22). Japan, 2022.

[21] Diop M. Solid state amplifiers for SESAME [C]. //Proceedings of Tesla Technology Collaboration (TTC'22). Japan, 2022.

[22] Lad M. Solid state amplifiers for PIP-II [C]. //Proceedings of Tesla Technology Collaboration (TTC'22). Japan, 2022.

[23] Umemori K. High Pressure Gas Safety Code and Transportation for ILC Cryomodule [C]. //Proceedings of Tesla Technology Collaboration (TTC'22). Japan, 2022.

[24] Goudket P. Initial experience with ESS crymodules [C]. //Proceedings of Tesla Technology Collaboration (TTC'22). Japan, 2022.

[25] Posen S, Tennis B, Lee J, et al. Nb_3Sn at fermilab: exploring performance [C]. //Proceedings of 19th International Conference RF Superconductivity (SRF'19), Dresden, Germany, 2019.

[26] Yang Z, Huang S, He Y, et al. Low-Temperature Baking Effect of the Radio-Frequency Nb_3Sn Thin Film Superconducting Cavity [J]. Chinese Physics Letters, 2021, 38(9): 092901.

[27] Padamsee H. 50 years of success for SRF accelerators—a review [J]. Superconductor Science and Technology, 2017, 30(5): 053003.

[28] Smith J. The H-Nb (Hydrogen-Niobium) and D-Nb (Deuterium-Niobium) systems [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1983, 4(1): 39-46.

[29] Barkov F, Romanenko A, Grassellino A. Direct observation of hydrides formation in cavity-grade niobium [J]. Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams, 2012, 15(12): 122001.

[30] Barkov F, Romanenko A, Trenikhina Y, et al. Precipitation of hydrides in high purity niobium after different treatments [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(16): 164904.

[31] 张　猛. 高频腔中二次电子倍增效应的研究 [D]. 中国科学院上海应用物理研究所, 2009.

[32] Trenikhina Y, Posen S, Romanenko A, et al. Performance-defining properties of Nb_3Sn coating in SRF cavities [J]. Superconductor Science and Technology, 2018, 31(1): 015004.

[33] Hall D, Liepe M, Porter R, et al. Cavity quench studies in Nb3Sn using temperature mapping and surface analysis of cavity cut-outs [C]. //Proceedings of 18th International

Conference on RF Superconductivity (SRF'17). Lanzhou, China, 2017.

[34] Miyazaki A. Basics of RF superconductivity and Nb material [EB/OL], Tutorial program on SRF2021, 2021.

[35] Fowler RH, Nordheim L. Electron emission in intense electric fields [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1928, 119(781): 173-181.

[36] Padamsee H. Overview of advances in the basic understanding of dark current and breakdown in RF cavities [C]. //Proceedings of Proceedings of the 1997 Particle Accelerator Conference (Cat. No. 97CH36167), 1997: 2884-2888.

[37] Godeke A. A review of the properties of Nb_3Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state [J]. Superconductor Science and Technology, 2006, 19(8): R68.

[38] Flükiger R. Atomic ordering, phase stability and superconductivity in bulk and filamentary A15 type compounds [EB/OL]. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH Germany, 1987.

[39] Devantay H, Jorda J, Decroux M, et al. The physical and structural properties of superconducting A15-type Nb-Sn alloys [J]. Journal of Materials Science, 1981, 16(8): 2145-2153.

[40] Flükiger R. Superconductivity in d-and f-Band Metals ed W Buckel and W Weber Kernforschungszentrum: Karlsruhe, 1982.

[41] Moore D, Zubeck R, Rowell J, et al. Energy gaps of the A-15 superconductors Nb_3Sn, V_3Si, and Nb_3Ge measured by tunneling [J]. Physical Review B, 1979, 20(7): 2721.

[42] Orlando T, McNiff Jr E, Foner S, et al. Critical fields, Pauli paramagnetic limiting, and material parameters of Nb_3Sn and V_3Si [J]. Physical Review B, 1979, 19(9): 4545.

[43] Orlando T, Alexander J, Bending S, et al. The role of disorder in maximizing the upper critical field in the Nb-Sn system [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1981, 17(1): 368-369.

[44] Arko A, Lowndes D, Muller F, et al. de Haas-van Alphen Effect in the High-Tc A15 Superconductors Nb_3Sn and V_3Si [J]. Physical Review Letters, 1978, 40(24): 1590.

[45] Foner S, Scwartz B. Superconductor materials science [J]. 1981.

[46] Hillenbrand B, Martens H, Pfister H, et al. Superconducting Nb_3Sn-cavities [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1975, 11(2): 420-422.

[47] Müller G, Piel H, Pouryamout J, et al. Status and Prospects of Nb_3Sn cavities for superconducting linacs [C]. //Proceedings of Workshop on Thin Film Coating Methods for Superconducting Accelerating Cavities, 2000: 2000-2015.

[48] Eremeev G V, Kelley M J, Reece C E, et al. Progress with multi-cell Nb_3Sn cavity development linked with sample materials characterization [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA, 2015.

[49] Porter R, Liepe M, Maniscalco J. High Frequency Nb_3Sn Cavities [C]. //Proceedings of 19th International Conference RF Superconductivity (SRF'19), Dresden, Germany, 2019.

[50] Pudasaini U, Eremeev G, Reece C, et al. Recent results from Nb_3Sn single cell cavities coated at Jefferson Lab [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19), 2019.

[51] Pudasaini U, Kelley M J, Ciovati G, et al. Nb_3Sn multicell cavity coating at JLab [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA (United States), 2018.

[52] Eremeev G, Clemens W, Macha K, et al. Nb_3Sn multicell cavity coating system at Jefferson Lab [J]. Review on Scientific Instruments, 2020, 91(7): 073911.

[53] Takahashi K K E, Umemori K, Sakai H, et al. First Nb_3Sn Coating and Cavity Performance Result at KEK [C]. //Proceedings of 2021 International Conference on RF Superconductivity (SRF'21), 2021.

[54] Takahashi K I H, Kako E, Konomi T, et al. Umemori K First Cavity Performance Test for Nb_3Sn Superconducting Cavity by Vapor Diffusion Process at KEK [C]. //Proceedings of 9th International Workshop of Thin Films and New ideas for Pushing the Limits of RF Superconductivity, 2021.

[55] Padamsee H. The science and technology of superconducting cavities for accelerators [J]. Superconductor Science and Technology, 2001, 14(4): R28.

[56] Pudasaini U, Eremeev G, Reece C, et al. Nb_3Sn growth on Nb in vapor diffusion process and its application to large RF surfaces [C]. //Proceedings of The 8th International Workshop on Thin Films and new ideas for pushing the limits of RF Superconductivity, 2018.

[57] Pudasaini U, Eremeev G, Reece C E, et al. Insights into

formation of Nb_3Sn Film during the vapor diffusion process [C]. //Proceedings of 18th International Conference RF Superconductivity (SRF'17), 2017: 539-542.

[58] Lee J, Posen S, Mao Z, et al. Atomic-scale analyses of Nb_3Sn on Nb prepared by vapor diffusion for superconducting radiofrequency cavity applications: a correlative study [J]. Superconductor Science and Technology, 2019, 32(2): 024001.

[59] Daniel H, Matthias L. High Performance Nb_3Sn Cavities [C]. //Proceedings of 18th International Conference RF Superconductivity (SRF'17). Lanzhou, China, 2017.

[60] Pudasaini U, Kelley M, Eremeev G, et al. Surface studies of Nb_3Sn coated samples prepared under different coating conditions [C]. //Proceedings of 18th International Conference RF Superconductivity (SRF'17), 2017: 894-899.

[61] Pudasaini U, Kelley M, Angle J, et al. Nb_3Sn films for SRF cavities: genesis and RF properties [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA (United States), 2019.

[62] Porter R. Field Limitation in Nb_3Sn Cavities [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF2019), 2019.

[63] Pudasaini U, Tiskumara J, Reece C E. Managing Sn-supply to tune surface characteristics of vapor-diffusion coating of Nb_3Sn [C]. //Proceedings of 2021 International Conference on RF Superconductivity, 2021.

[64] Pudasaini U, Kelley M, Eremeev G, et al. Insights into Nb_3Sn coating of CEBAF cavities from witness sample analysis [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA (United States), 2019.

[65] Lee J, Mao Z, He K, et al. Grain-boundary structure and segregation in Nb_3Sn coatings on Nb for high-performance superconducting radiofrequency cavity applications [J]. Acta Materialia, 2020, 188: 155-165.

[66] Porter R, Furuta F, Hall D, et al. Effects of Chemical Treatments on the Surface Roughess and Surface Magnetic Field Ehancement of Niobium-3 Tin Films for Superconducting Radio-Frequency Cavities [C]. //Proceedings of 18th International Conference on RF Superconductivity (SRF'17), Lanzhou, China, July 17-21, 2017, 2018: 848-850.

[67] Hu H, Liepe M, Porter R D. Reducing surface roughness of Nb_3Sn through chemical polishing treatments [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19). Dresden, Germany, 2019.

[68] Pudasaini U, Eremeev G, Reece C E, et al. Electrochemical Finishing Treatment of Nb_3Sn Diffusion-coated Niobium [C]. //Proceedings of 18th International Conference RF Superconductivity (SRF'17), Lanzhou, China, 2017: 900-905.

[69] Xu X. A review and prospects for Nb_3Sn superconductor development [J]. Superconductor Science and Technology, 2017, 30(9): 093001.

[70] Müller H, Schneider T. Heat treatment of Nb_3Sn conductors [J]. Cryogenics, 2008, 48(7-8): 323-330.

[71] Hall D, Cueva P, Liarte D, et al. Quench Studies in Single-Cell Nb_3Sn Cavities Coated Using Vapour Diffusion [C]. //Proceedings of 8th International Particle Accelerator Conference (IPAC'17). Copenhagen, Denmark, 2017: 1119-1122.

[72] Carlson J, Pack A, Transtrum M K, et al. Analysis of magnetic vortex dissipation in Sn-segregated boundaries in Nb_3Sn superconducting RF cavities [J]. Physical Review B, 2021, 103(2): 024516.

[73] Sheikhzada A, Gurevich A. Dynamic transition of vortices into phase slips and generation of vortex-antivortex pairs in thin film Josephson junctions under dc and ac currents [J]. Physical Review B, 2017, 95(21): 214507.

[74] Angle J, Kelley M, Tuggle J, et al. Crystallographic Characterization of Nb3Sn Coatings and N-Doped Niobium via EBSD and SIMS [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF), Newport News, VA (United States), 2019.

[75] Porter R, Hall D L, Liepe M, et al. Surface Roughness Effect on the Performance of Nb_3Sn Cavities [C]. //Proceedings of 28th Linear Accelerator Conference (LINAC2016). East Lansing, MI, USA, 2016.

[76] Cody G, Cohen R. Thermal conductivity of Nb_3Sn [J]. Reviews of Modern Physics, 1964, 36(1): 121.

[77] Koechlin F, Bonin B. Parametrization of the niobium thermal conductivity in the superconducting state [J]. Superconductor Science and Technology, 1996, 9(6): 453.

[78] Ciovati G, Cheng G, Pudasaini U, et al. Multi-metallic conduction cooled superconducting radio-frequency cavity with high thermal stability [J]. Superconductor Science and Technology, 2020, 33(7): 07LT01.

[79] Dhuley R C, Posen S, Geelhoed M I, et al. First demonstration of a cryocooler conduction cooled superconducting radiofrequency cavity operating at practical cw accelerating gradients [J]. Superconductor Science and Technology,

2020，33(6)：06LT01.

[80] Ciovati G，Cheng G，Daly E，et al. A multi-layered SRF cavity for conduction cooling applications [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19). Dresden，Germany，2019.

[81] 金 魁，吴 颉. 高温超导体组合薄膜和相图表征高通量方法 [J]. 物理学报，2021，70(1)：17.

[82] Arzeo K I，Rosaz G J，Miyazaki A，et al. Cryogenic RF performances of Nb_3Sn films on copper [C]. //Proceedings of 8th international workshop on thin films and new ideas for SRF，2018.

[83] Sayeed M N，Elsayed-Ali H E，Eremeev G V，et al. Cylindrical magnetron development for Nb_3Sn deposition via magnetron sputtering [C]. //Proceedings of 2021 International Conference on RF Superconductivity (SRF'21)，2021.

[84] Sayeed M N，Pudasaini U，Reece C E，et al. Effect of layer thickness on structural，morphological and superconducting properties of Nb_3Sn films fabricated by multilayer sequential sputtering [J]. IOP Conference Series：Materials Science and Engineering，2020，756：012014.

[85] Sayeed M N，Pudasaini U，Reece C E，et al. Structural and superconducting properties of Nb_3Sn films grown by multilayer sequential magnetron sputtering [J]. Journal of Alloys and Compounds，2019，800：272-278.

[86] Sayeed M N，Eremeev G V，Owen P，et al. Microstructural and Superconducting Radiofrequency Properties of Multilayer Sequentially Sputtered Nb_3Sn films [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity，2021，31(5)：1-4.

[87] Xiao L，Lu X，Xie D，et al. The study of deposition method of Nb_3Sn film on Cu substrate [C]. //Proceedings of 18th International Conference RF Superconductivity (SRF'17)，Lanzhou，China，2017：131-133.

[88] Xiao L，Lu X，Xie D，et al. The technical study of Nb_3Sn film deposition on copper by HiPIMS [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19)，2019：846-847.

[89] Tan W，Lu X，Xie D，et al. Nb_3Sn Thin Film Deposition on Copper by DC Magnetron Sputtering [C]. //Proceedings of 18th International Conference on RF Superconductivity (SRF'17). Lanzhou，China，2017：512-515.

[90] Ito R，Hayano H，Ito H，et al. Nb_3Sn Thin Film Coating Method for Superconducting Multilayered Structure [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19)，Dresden，Germany，2019：628-631.

[91] Schäfer N，Karabas N，Palakkal J P，et al. Kinetically induced low-temperature synthesis of Nb_3Sn thin films [J]. Journal of Applied Physics，2020，128(13)：133902.

[92] Tan W，Ma R，Pan H，et al. The observation of tin islands in Nb_3Sn thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Physica C：Superconductivity and its Applications，2020，576：1353667.

[93] Sayeed M N，Elsayed-Ali H，Eremeev G，et al. Magnetron Sputtering of Nb_3Sn for SRF Cavities [C]. //Proceedings of 9th International Particle Accelerator Conf (IPAC'18)，2018：3946-3949.

[94] Md Nizam Sayeed HEE-A，Uttar Pudasaini，Charles E. Reece，Grigory V. Eremeev Nb_3Sn growth by multilayer sequential sputtering for SRF application [C]. //Proceedings of 9th International Workshop of Thin Films and New ideas for Pushing the Limits of RF Superconductivity，2021.

[95] Sayeed M N，Elsayed-Ali H，Burton M，et al. Deposition of Nb_3Sn films by multilayer sequential sputtering for SRF cavity application [EB/OL]. Thomas Jefferson National Accelerator Facility (TJNAF)，Newport News，VA (United States)，2019.

[96] Li M，Du Z，Guo C，et al. Thermodynamic optimization of the Cu - Sn and Cu - Nb - Sn systems [J]. Journal of Alloys and Compounds，2009，477(1-2)：104-117.

[97] Godeke A. Performance boundaries in Nb_3Sn superconductors [EB/OL]. Ernest Orlando Lawrence Berkeley NationalLaboratory，Berkeley，CA (US)，2006.

[98] Barzi E，Bestetti M，Reginato F，et al. Synthesis of superconducting Nb_3Sn coatings on Nb substrates [J]. Superconductor Science and Technology，2016，29(1)：015009.

[99] Allay K. Nb_3Sn thick layers synthesized via bronze route approach from the nb/bronze composite wire process [J]. TESLA Technology Collaboration (TTC2020)，CERN，Switzerland，2020.

[100] Withanage W K，Juliao A，Cooley L D. Rapid Nb_3Sn film growth by sputtering Nb on hot bronze [J]. Superconductor Science and Technology，2021，34(6)：06LT01.

[101] Wenura K. Withanage A J，Shreyas B，et al. Development of Nb_3Sn Coatings Using Bronze Routes for SRF Cavities [C]. //Proceedings of 2021 International Con-

ference on RF Superconductivity (SRF'21), 2021.

[102] Wenura K. Withanage A J, Shreyas B, et al. Cooley. Bronze route inspired Nb_3Sn thin film coatings for SRF cavities [C]. //Proceedings of 9th International Workshop on Thin Films and New Ideas for Pushing the Limits of RF Superconductivity, 2021.

[103] May L. Electrochemical and thermal synthesis of Nb_3Sn coatings on Nb substrates [C]. //Proceedings of 9th International Workshop on Thin Films and New Ideas for Pushing the Limits of RF Superconductivity (TFSRF'21), 2021.

[104] Paolo P. Superconductive Thin Films for Rf Applications. United Kingdom: The University of Liverpool, 2018.

[105] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings [J]. Progress in materials science, 2003, 48: 57-170.

[106] Carta G, Rossetto G, Zanella P, et al. Attempts to deposit Nb_3Sn by MOCVD [C]. //Proceedings of Int. Workshop on Thin Films and New Ideas for Pushing the Limits of RF Superconductivity (Padua), 2006.

[107] Hanak J J, Strater K, Cullen G W. Preparation and properties of vapor-deposited niobium stannide [J]. RCA Review, 1964, 25: 342-365.

[108] Enstrom R E, Hanak J J, Cullen G W. Compounds and Alloys for Superconducting Applications [J]. RCA Review, 1970, 31(4): 702-714.

[109] Enstrom R E, Hanak, et al. Effect of Impurity Gas Additions on the Superconducting Critical Current of Vapor-Deposited Nb_3Sn [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(6): 743-747.

[110] 陈志山, 魏体仲, 赖远生等. 化学气相沉积法快速制备 Nb_3Sn 超导带新工艺 [J]. 稀有金属, 1981, 02: 30-33.

[111] Cui B, Chen Z. Preparation Of High Performance Nb_3Sn Tape By A High Tape Rate Cvd Process [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1981, 17(1): 1013-1016.

[112] 崔炳祟, 袁凤池, 彭荻田等. 对连续化学气相沉积过程中 Nb_3Sn 生长特点的探讨 [J]. 矿冶工程, 1981, 1: 44-48.

[113] 陈国堂. 连续 CVD Nb_3Sn 层生长的规律及特征的研究 [J]. 矿冶工程, 1989, 9: 51-55.

[114] Zhu J, Jiao S, Zhang L, et al. Facile Synthesis of Nb_3Sn Via a Hydrogen Reduction Process [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(1): 286-293.

[115] Pizzol P, Hannah A, Malyshev O, et al. Superconducting Coatings Synthetized by CVD/PECVD for SRF Cavities [C]. //Proceedings of 6th International Particle Accelerator Conference, 2015: 3246-3248.

[116] Gabriel G, Sun Z M, Holic A. Development of a system for coating SRF cavities using Remote Plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19), 2019.

[117] Ge M, Arrieta V, Gruber T, et al. CVD Coated Copper Substrate SRF Cavity Research at Cornell University [C]. //Proceedings of 19th International Conference on RF Superconductivity (SRF'19), 2019.

[118] Shawn McNeal, Victor A, Cheikh M. Thin-film CVD Nb_3Sn Coating Process Development for Copper SRF Cavities [C]. //Proceedings of 20th International Conference on RF Superconductivity (SRF'20), 2020.

[119] Porter R, Hall D L, Liepe M, et al. High-performance Thin-film Niobium Produced via Chemical Vapor Deposition (CVD) [C]. //Proceedings of 18th International Conference on RF Superconductivity (SRF'18), 2018: 674-680.

[120] Toffolon C, Servant C, Gachon J C, et al. Reassessment of the Nb-Sn system [J]. Journal of phase equilibria, 2002, 23(2): 134-139.

[121] Hanak J, Brock G. Metallurgy of Advanced Electronic Materials. New York: Interscience, 1963.

[122] Kato A, Takanori W, Nakamatsu T. Formation of ultrafine Nb_3Sn by a vapour phase reaction [J]. Journal of the Less Common Metals, 1982, 83(2): 227-234.

[123] 曹战民, 朱 骏, 朱鸿民等. 气相氢还原合成 Nb_3Sn 粉末过程的热力学模拟 [J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 478-481.

[124] Kosky P G, Peters H C, Spiro C L, et al. Superconducting Nb_3Sn joints by chemical vapour deposition [J]. Cryogenics, 1994, 34(9): 753-759.

[125] Gurevich A, Sheikhzada A. Current-blocking grain boundaries in SRF cavities and RF dissipation due to nonlinear dynamics of Josephson vortices under strong RF fields [C]. //Proceedings of 18th International Conference on RF Superconductivity. Lanzhou, China, 2017.