

# Nb/Nb<sub>3</sub>Sn 复合超导材料的 高压电子显微镜观察

吴自勤 高巧君

(北京大学物理系)

李永洪 唐先德

(冶金工业部有色金属研究总院) (宝鸡有色金属研究所)

1980年2月4日收到

## 提 要

用1000kV高压电子显微镜观察了单芯和多芯Nb/Nb<sub>3</sub>Sn复合材料的显微组织，看到了由Nb<sub>3</sub>Sn/Nb<sub>3</sub>Sn晶粒重叠而成的叠栅图和Nb基体/Nb<sub>3</sub>Sn晶粒重叠而成的叠栅图。

对气相沉积在基带上的Nb<sub>3</sub>Sn，用王水腐蚀掉基带后再用含氢氟酸的混合酸腐蚀减薄得到的Nb<sub>3</sub>Sn薄膜，可以用普通电子显微镜进行观察<sup>[1,2]</sup>，但是对扩散法生成的Nb/Nb<sub>3</sub>Sn超导材料，由于铌的化学稳定性远超过Nb<sub>3</sub>Sn，用化学减薄法制备成的薄膜，用普遍电子显微镜观察时结果很不理想<sup>[3]</sup>。为了克服这一困难，可以采取离子轰击减薄法<sup>[4]</sup>。我们则利用高压电子显微镜的强穿透能力，采用下列很简单的制样方法，就得到满意的结果，特别是观察到了尚未见报道的Nb<sub>3</sub>Sn/Nb<sub>3</sub>Sn和Nb/Nb<sub>3</sub>Sn两种叠栅图(moire pattern)。

实验样品是：1. 2mm×0.1mm单芯带材，经750℃，48小时热处理，在Nb-3.6wt%Zr芯和Cu-10wt%Sn基体界面生成约7μm厚Nb<sub>3</sub>Sn层。2. 直径0.2mm的1369芯(直径为10μm)丝材和带材，经700℃，71小时，在铌和Cu-12wt%Sn界面上生成约1.5μm厚Nb<sub>3</sub>Sn层。3. 2mm×0.1mm3025芯(其尺寸约为几十μm×1-2μm)带材(图1)，经700℃，32小时，在界面生成约0.4μm厚Nb<sub>3</sub>Sn层，显然在铌芯边缘的铌和Nb<sub>3</sub>Sn层厚度显著小于上述数值。



图1 3025芯带材(局部)(1485×)

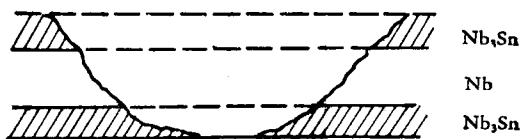


图2 单芯 Nb<sub>3</sub>Sn 的制样方法

对单芯材料先用 1:1 的硝酸和水将 Cu-Sn 基体腐蚀干净, 再将 Nb<sub>3</sub>Sn/Nb-Zr 芯平放在玻璃片上, 四周均用真空胶敷住, 只留下中间一个窗口, 用 3:1:1 硝酸、氢氟酸和水从上往下腐蚀到穿孔时取出清洗(图 2)。此法得到的 Nb<sub>3</sub>Sn 膜在 1000kV 高压电子显微镜中有足够大的穿透区。

对多芯材料将 Cu-Sn 腐蚀干净后即可用高压电子显微镜观察。对多芯丝材只能在边缘部分获得不大的穿透区, 但对多芯带材来说可以在边缘部分获得相当大的穿透区。实验所用高压均为 1000kV。

在单芯试样中观察到的 Nb<sub>3</sub>Sn 多晶明场像见图 3(a), 图 3(b) 是图 3(a) 上方衍射很强(衬度很黑)的尺寸约 0.3μm 的晶粒的选区衍射。衍射斑点的指标见图 3(c), 其中的 [122] 衍射的结构振幅是零, 属于禁止衍射, 它的出现显然是二次衍射的结果。

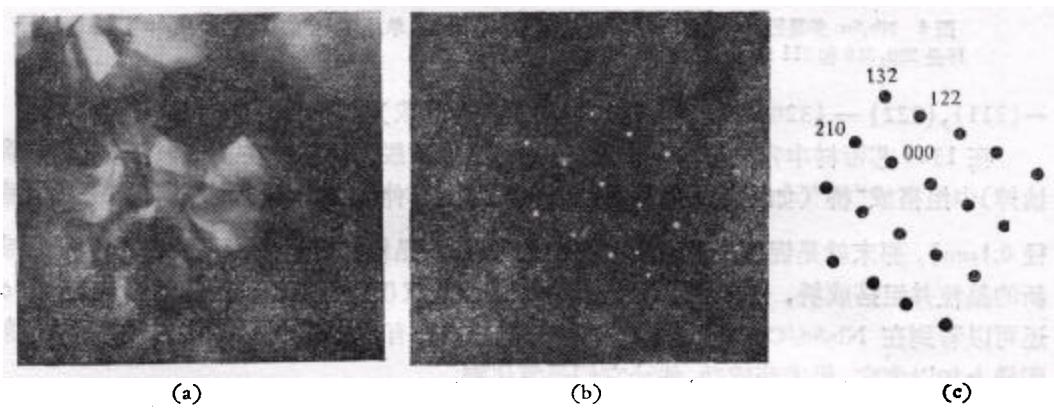


图 3 单芯材料中 Nb<sub>3</sub>Sn 多晶明场象(3(a)), 选区单晶衍射(3(b))及其指标化(3(c))

表 1 列出 Nb<sub>3</sub>Sn 的一些强衍射的结构振幅  $F_{hkl}$ , 其中的  $f_1$  和  $f_2$  分别是锡和铌的原子散射振幅。显然 [122] 禁止衍射是通过二次衍射  $[210] + [\bar{3}\bar{1}2] = [1\bar{2}2]$  得到的。

表 1 Nb<sub>3</sub>Sn 的一些结构振幅

$hkl$	200	210	222	320	321	400	420	421	332
$F_{hkl}$	$2f_1 + 2f_2$	$4f_2$	$2f_1 + 6f_2$	$-4f_2$	$2f_1 + 2f_2$	$2f_1 + 2f_2$	$2f_1 + 2f_2$	$4f_2$	$2f_1 + 2f_2$

我们应用动力学衍射理论计算了 1000kV 下 Nb<sub>3</sub>Sn 的 [210] 和 [213] 衍射的消光距离, 它们分别是 810 Å 和 1290 Å, 比晶粒厚度(估计显著超过 1000 Å)小, 因此动力学效应显著, 二次衍射斑点可以很强。多晶中形成同样禁止衍射的二次衍射还可以有

$$[200] + [021] = [221], [420] + [\bar{2}01] = [221],$$

$$[320] + [0\bar{2}0] = [300], [332] + [0\bar{3}\bar{2}] = [300]$$

等等, 因此在多晶衍射中会出现上述禁止衍射环。同样地理论强度仅 1.5 的弱 110 线也会由二次衍射而增强, 文献[1]报道 110 线比 200 线还强(后者理论强度为 44.2), 但我们的实验结果相反, 前者还是比后者弱许多(见图 4)。

单芯材料的 Nb<sub>3</sub>Sn 晶粒常有重叠, 少量重叠部分出现叠栅图, 如图 5。出现叠栅图的地区不到整个视场的千分之一。叠栅条纹间距为 50—60 Å, 看来它们属于旋转叠栅图, 因为 Nb<sub>3</sub>Sn/Nb<sub>3</sub>Sn 平行叠栅图条纹间距较大者有 34.4 Å, 37.0 Å 和 41.2 Å(分别由 {200}

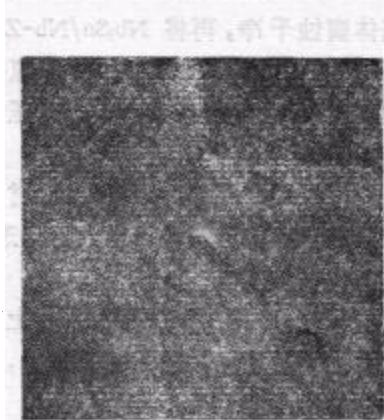


图 4  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  多晶衍射 内部三个紧靠的环是 200, 210 和 211 环, 更里边的 110 环很弱

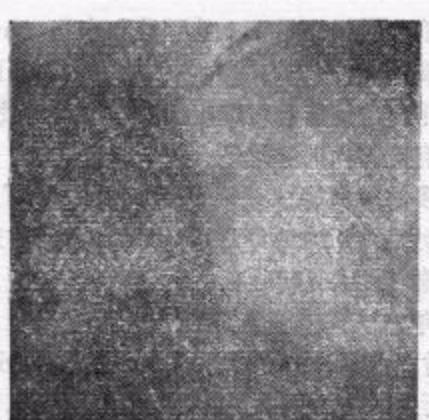


图 5 单芯材料中的  $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}_3\text{Sn}$  叠栅图(234,000 $\times$ )

$-\{211\}, \{222\} - \{320\}$  和  $\{320\} - \{321\}$  晶面叠合而成)等, 比实验值显著小。

在 1369 芯带材中常发现  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒在局部地区脱离铌芯并在 Cu-Sn 基体(已被腐蚀掉)中组搭成“桥”(如图 6), 如果不是原来铌芯上有伸向 Cu-Sn 基体的微观“毛刺”(直径  $0.1\mu\text{m}$ ), 那末就是铌原子通过某些突出的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒扩散出来, 不断地和锡原子形成新的晶粒并组搭成桥, 这就要求改变  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  的生长仅仅靠锡原子扩散的假设<sup>[3]</sup>。从图 6 还可以看到在  $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Cu}-\text{Sn}$  界面和  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒内部有不少几十  $\text{\AA}$  的颗粒, 企图从衍射图样上加以鉴定, 但未获成功, 估计它们是氧化物。

在 3025 芯带材中观察到大量  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒, 晶粒常有重叠, 个别地区出现裂缝(见图 7)。由图 7 可见, 裂缝边界大都具有晶粒边界的规则外形, 属于晶界脆断, 但也有局部地方裂缝两边仍有牵连, 可能是剩余的铌芯的塑性形变。

在这种试样中经常观察到叠栅图, 出现的区域约为整个视场的  $1/100$ , 比单芯材料中出现的几率大一个数量级。图 8(a)中有三处出现叠栅图, 其局部放大见 8(b), 8(c)和



图 6 1369 芯带材中的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒及氧化物颗粒(45,000 $\times$ )



图 7 多芯材料中的裂缝(80,000 $\times$ )

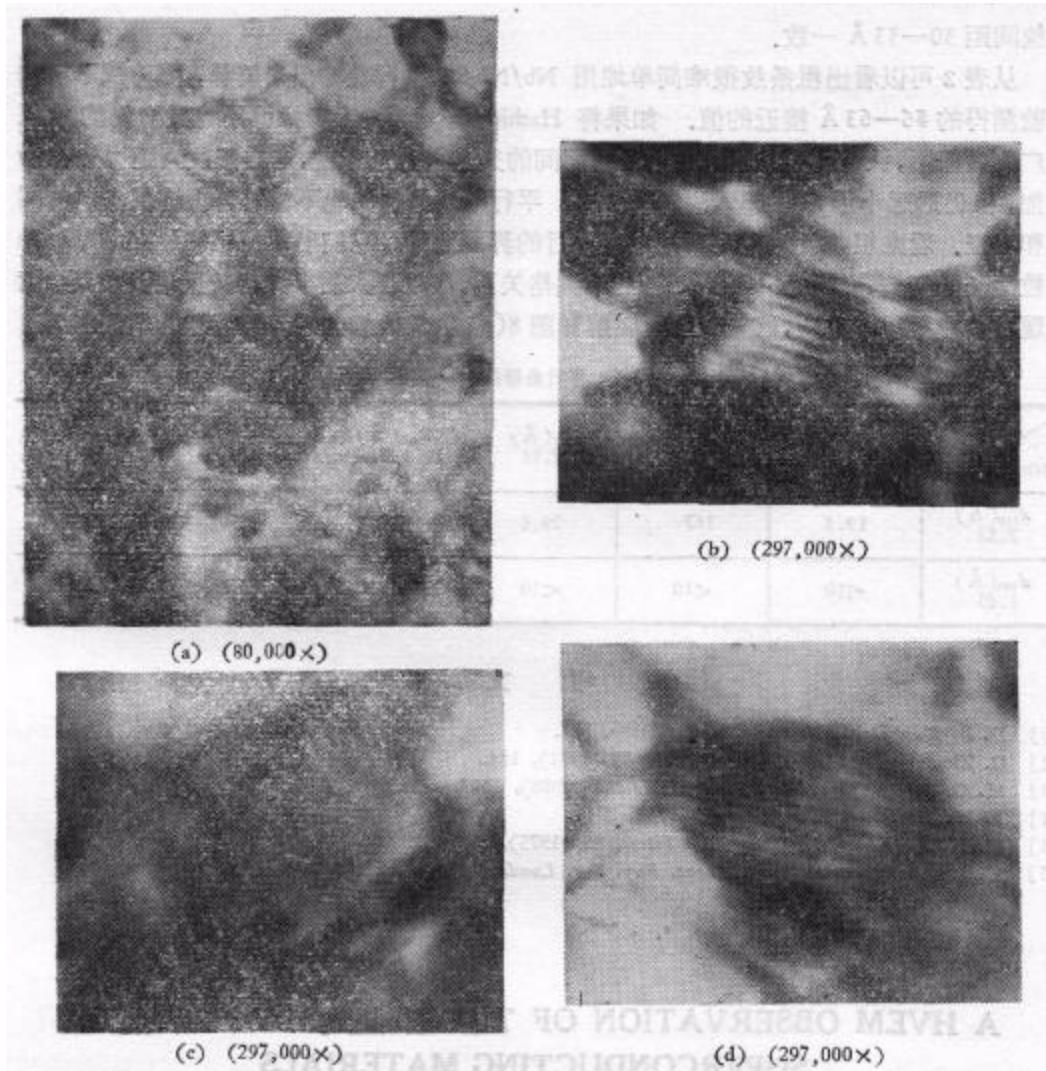


图 8 3025 芯带材中的叠棚图 (a) 中三处叠棚图基本平行, (b), (c), (d) 是 (a) 的局部放大

8(d). 其特点是叠棚图基本上遍及整个晶粒, 不是图 5 那样仅限于两晶粒重叠的区域。条纹间距大多是 30—33 Å (8(c)), 少数是 56—63 Å (8(b)), 个别是 45 Å, 还有个别的条纹 (8(d)) 很特殊, 可以看到由粗条纹分叉成细条纹 (其条纹间距分别属于以上两种范围)。第二个特点是在一个视场中所有叠棚图基本平行 (图 8(a)) 或者它们之间的夹角很小、不超过 15°。

我们认为, 这些叠棚图是由 Nb 和 Nb<sub>3</sub>Sn 两层晶体叠成的。理由是: 1. 剩余铌芯晶粒尺寸比 Nb<sub>3</sub>Sn 晶粒 ( $\sim 0.1\mu\text{m}$ ) 大得多, 二者叠成的叠棚图应该基本上遍及 Nb<sub>3</sub>Sn 晶粒。而 Nb<sub>3</sub>Sn/Nb<sub>3</sub>Sn 叠棚图应该局限于两晶粒重叠的边缘部分。2. 铌芯经高度冷加工形成板织构, 取向规则, 与 Nb<sub>3</sub>Sn 形成的平行叠棚图在大范围内基本平行或夹角很小。3. 铌(110)面间距 2.33 Å, Nb<sub>3</sub>Sn (211) 面间距 2.16 Å, 两者形成的叠棚条纹间距是 29.6 Å, 考虑到高压电子显微镜自动显示的放大倍数有一些误差, 上述数值与大多数叠棚图的

条纹间距  $30\text{--}33 \text{\AA}$  一致。

从表 2 可以看出粗条纹很难简单地用  $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$  平行叠栅图来解释, 因为找不出和实验测得的  $56\text{--}63 \text{\AA}$  接近的值。如果将 Hashimoto 等<sup>[6]</sup>关于劈状单晶的晶格象的结果推广到叠栅图, 认为  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒上、下表面间的夹角可达几十度, 这样条纹间距可以有所增加, 但仍远远小于  $56\text{--}63 \text{\AA}$ 。考虑旋转, 平行混合叠栅图也不能解释上述粗条纹的间距和特征。看来粗条纹的出现可能来自平行的界面位错, 它们出现在某些位向的  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  晶粒生长的初期, 以保持  $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}$  的半共格关系, 晶粒长大后半共格关系遭到破坏, 就出现细条纹平行叠栅图, 这一设想可以解释图 8(d) 中粗条纹分叉成细条纹的现象。

表 2  $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$  平行叠栅图的一些条纹间距

$\text{Nb}_3\text{Sn}$	$d_{200}(\text{\AA})$ 2.65	$d_{210}(\text{\AA})$ 2.37	$d_{211}(\text{\AA})$ 2.16	$d_{220}(\text{\AA})$ 1.87	$d_{300}(\text{\AA})$ 1.67	$d_{222}(\text{\AA})$ 1.52
$d_{110}(\text{\AA})$ 2.33	19.3	167	29.6	<10	<10	<10
$d_{200}(\text{\AA})$ 1.65	<10	<10	<10	14.1	26.4	13.8

### 参 考 文 献

- [1] D. B. Hart *et al.*, *J. Phys. D*, **2** (1969), 521.
- [2] G. Ziegler *et al.*, *Z. Angew. Physik*, **31** (1971), 184.
- [3] M. G. Benz, *Trans. Met. Soc. AIME*, **242** (1968), 1067.
- [4] R. M. Scanlan *et al.*, *JAP*, **46** (1975), 2244.
- [5] H. H. Farrell *et al.*, *Thin Solid Films*, **25** (1975), 253.
- [6] H. Hashimoto *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **253** (1961), 459.

## A HVEM OBSERVATION OF THE $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$ COMPOSITE SUPERCONDUCTING MATERIALS

WU ZI-QIN GAO QIAO-JUN

(Department of Physics, Peking University)

LI YONG-HONG

(General Research Institute of Non-Ferrous Metals, Ministry of Metallurgical Industry)

TANG XIAN-DE

(Baoji Institute of Non-ferrous Metals Research)

### ABSTRACT

The microstructure of the single core and multifilamentary  $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$  composite materials has been observed using a 1000 kV HVEM. Two types of moiré patterns, formed by overlapping  $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}_3\text{Sn}$  and  $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$  crystals respectively, have been found.