

Ni-基金属复合基带的制备及其结构*

郭汉生 周美玲 刘丹敏 左铁镛 翟乐恒

(北京工业大学材料科学与工程学院,北京 100022)

胡小军 傅祖民

(首都钢铁公司冶金研究院,北京 100085)

摘要 经过轧制和退火处理得到纯的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 结构铁镍合金带材,在结构铁镍基带上用真空镀膜顺序沉积Pd过渡层和Ag膜得到Ni-基复合基带.用极图分析方法和取向分布函数计算研究Pd和Ag层的结构,讨论Pd和Ag的外延生长机制.

关键词 立方结构 铁镍合金 复合基带 真空镀膜

在 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ (YBCO)超导体的涂层带材研究中,柔性基带的研制是人们始终关注的课题.由于YBCO的输运特性的各向异性,要实现YBCO超导膜优良的超导电性,达到满足实际应用的临界电流密度,作为载体的基带不仅不能与YBCO超导体反应,而且应该具有适于其外延生长的结构,如与其晶格区配的立方结构.与Ag相比,强立方结构镍基带和铁镍基带容易制取,而且它们的强度高、弹性性能好.但由于在高温镀膜过程中基带对YBCO超导体的侵蚀性,在基带上制备结构缓冲层成为使用的前提^[1,2].

Ag不与YBCO超导体反应,可以用于直接涂层YBCO超导体.我们研究了Ni-基复合金属基带的制备工艺,复合基带结构为Ag/Pd/Ni-基.结果表明,借助于Pd过渡层Ag外延了Ni-基底的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 取向分布函数值远远高于目前由Ag坯经过轧制和退火得到的Ag基带的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 取向分布函数值^[3].本文介绍Ni基复合金属基带的制备工艺,并探讨其结构外延机制.

1 实验

铁镍合金经过冷轧和氢气退火得到纯的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 结构基带,基带样品分别表示为Ni100(99.93%Ni); Ni80(80%Ni; 5.4%Mo; 其余为Fe); Ni51(51%Ni; 其余为Fe). Ni100的厚度为0.18 mm; Ni80和Ni51的厚度为0.15 mm,总变形量为95%.

用电子束蒸发沉积Pd膜,沉积过程中真空室真空度优于 4×10^{-5} Pa.膜厚由石英膜厚仪监控.沉积参数为:沉积速率0.1 nm/s,基底温度400℃,膜厚200 nm. Pd膜样品分别表示为Pd/Ni100, Pd/Ni80和Pd/Ni51.

为了比较真空条件、沉积速率、基底温度以及Ag膜厚度对Ag膜结构的影响,选择Pd/

1999-04-05 收稿,1999-07-08 收修改稿

* 国家“八六三”计划基金(批准号:CD863-030106)、北京市自然科学基金及北京市科技干部管理局基金资助项目

Ni100 样品,用两种方法蒸镀 Ag 膜.

1. 用电子束蒸发沉积 400 nm Ag 膜: 沉积真空度 $\sim 7 \times 10^{-5}$ Pa, 沉积速率约 0.15 nm/s, 基底温度 400℃. 样品记为 APN1.

2. 用热蒸发沉积 Ag 膜: 沉积真空度 $\sim 3 \times 10^{-3}$ Pa, 基底温度分别取 400℃ 和 100℃, 用 30 min 沉积不同厚度的 Ag 膜. 样品统一标为 APN2.

用 Rigaku D/max-3C 全自动 X 射线衍射仪作基底和膜层的 X 射线衍射分析. 衍射仪用 Cu 靶并配以石墨单色器. 极图分析 α 角的测量范围为 $0 \sim 70^\circ$, 间隔 5° , β 角测量范围为 $0 \sim 360^\circ$. 扣除本底和倾角校正后用 Bunge CUB-ODF 程序^[4]计算膜层的取向分布函数 $f(g)$, 它将各晶粒相对于轧面法向、轧向和横向的取向机率表示出来, 能完整和定量表示织构内容^[5].

2 结果和讨论

经过冷轧和退火的铁镍合金出现强的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 织构. 图 1 给出 Ni100 的 (111) 和 (200) 极图. 图 2 表示 Pd/Ni100 和 Pd/Ni51 的 Pd(111) 和 Pd(100) 极图. 表 1 给出合金基底和 Pd 膜的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 织构取向分布函数的最大值.

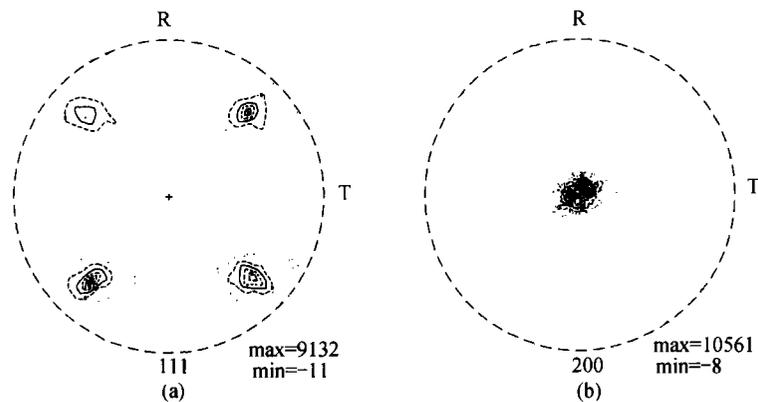


图 1 Ni100 基带的极图

$\alpha = 0 \sim 60^\circ$, R——轧向, T——横向. (a) (111) 极图, (b) (200) 极图

表 1 立方织构取向分布函数值

样品	合金基带			Pd 膜		
	Ni100	Ni80	Ni51	Pd/Ni100	Pd/Ni80	Pd/Ni51
$f(g)_{\max}$	195	162	141	93		105

2.1 Ni-基金属对 Pd 膜织构的影响

由 Pd/Ni100 和 Pd/Ni51 的 X 射线衍射谱测出, Pd 膜的 (111) 和 (200) 衍射峰的强度比值分别为 $I_{\text{Pd}(111)}/I_{\text{Pd}(200)} = 1/100$ 和 $1/25$, 表明 Pd 在 Ni51 基底表面上的错排几率增加. 产生这个差别的主要原因将在 2.3 中讨论.

Pd(200) 的晶面间距和铁镍合金基底的晶面间距很接近, 衍射角之差 $(2\theta)_{\text{Pd}(200)} - (2\theta)_{\text{Ni}(111)} \approx 2^\circ$. 由于 Pd 膜的厚度仅为 200 nm, Pd(200) 极图中 54.7° 圆周上 4 个衍射斑点来自基底的

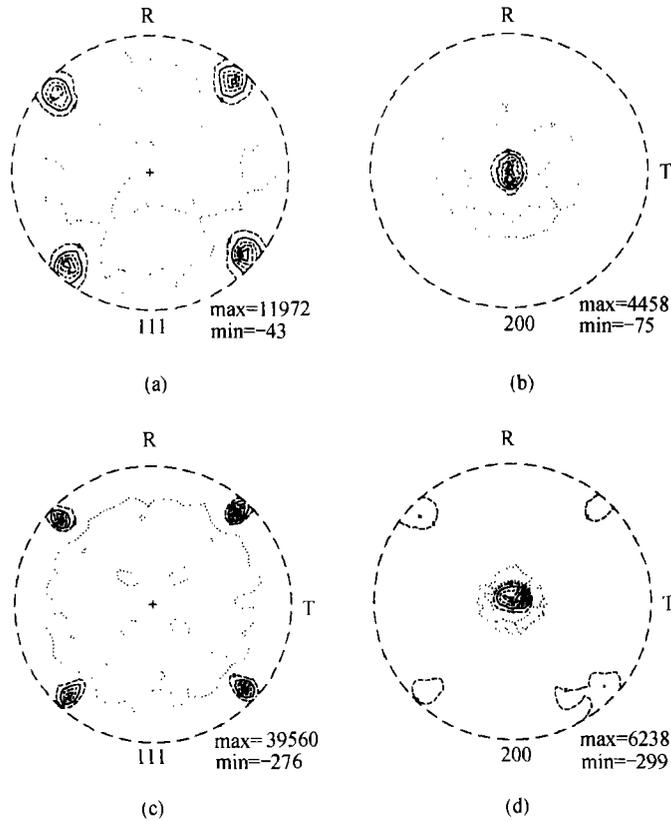


图 2 Pd膜的(111)和(200)极图

$\alpha = 0 \sim 60^\circ$. (a)和(b)为 Pd/Ni100 样品, (c)和(d)为 Pd/Ni51 样品

(111)反射. 为了确定 Pd(111)极图是否含有基底的贡献(如基底的(111)晶面反射), 在 $(2\theta)_{\text{Pd}(111)}$ 角上测量了 Ni100 的(111)极图. 在 $(2\theta)_{\text{Pd}(111)}$ 角上 Ni100 的(111)极图基本是均匀的本底强度, 可以断定 Pd(111)极图的 4 个衍射斑点没有基底的贡献.

2.2 沉积条件对 Ag 膜结构的影响

由于 Ag 的外延仅依赖于 Pd 的结构, 以下只对 Pd/Ni100 基底上蒸镀 Ag 膜的结果展开讨论. 用热蒸发在 400°C 和 100°C 基底温度下制备的 Ag 膜(APN2)厚度分布在 $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$, 所有 Ag 膜的 X 射线衍射谱的 Ag(111) 峰的强度与 Ag(200) 峰的强度比 $I_{\text{Ag}(111)}/I_{\text{Ag}(200)} < 6\%$. 分别取在 400°C 和 100°C 下制备的 Ag 膜进行了 X 射线衍射极图分析. 为了避开 Ni 基底和 Pd 膜的影响, 测量 Ag 膜的(111)和(220)极图, 并将结果和 APN1 的 Ag(111)和 Ag(220)极图在图 3 中一并给出. 图 4 给出这 3 个样品的 ODF 截面图($\phi_2 = 45^\circ$). APN1, APN2(400°C)和 APN2(100°C)的 $\{100\}\langle 001 \rangle$ 取向分布函数值分别达到 244, 106 和 153, 远远高于目前由 Ag 坯经轧制和退火处理得到的 Ag 带的 $\{100\}\langle 001 \rangle$ 取向分布函数值^[3], 说明 Ag 膜在 Pd/Ni100 基底上取得了外延生长.

2.3 复合基带的外延生长机理

对 APN1 和 APN2 做了扫描电子显微镜观测, 后者包括 400°C 和 100°C 下得到的 Ag 膜. 尽管 100°C 下得到的 Ag 膜也很好地区外延了基底的 $\{100\}\langle 001 \rangle$ 结构, 但膜层不够致密, 而 400°C 下

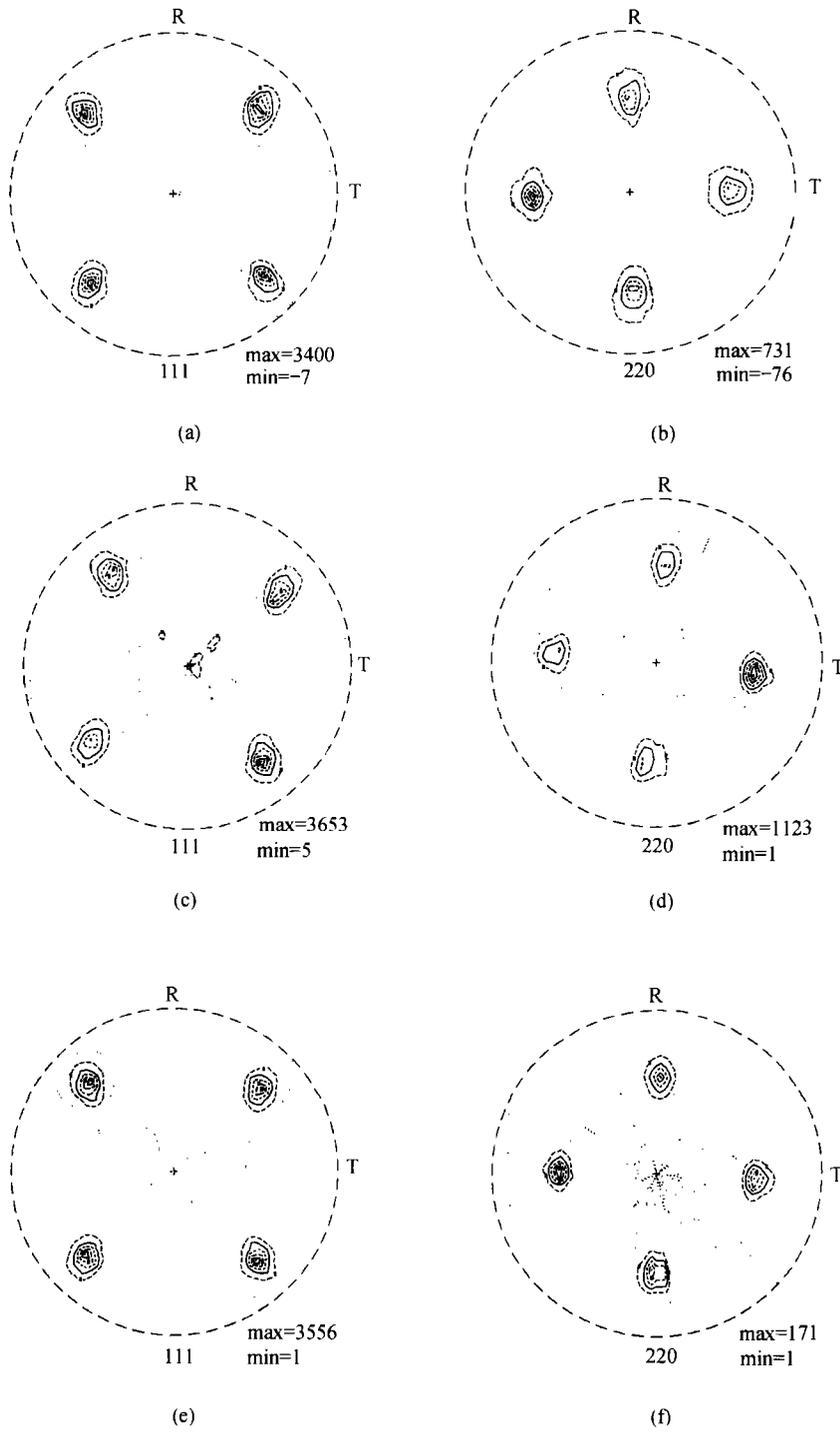


图 3 Ag 膜的(111)和(220)极图
 $\alpha = 0 \sim 70^\circ$. (a) APN1 样品, (b) APN2(400 $^\circ\text{C}$)样品, (c) APN2 (100 $^\circ\text{C}$)样品

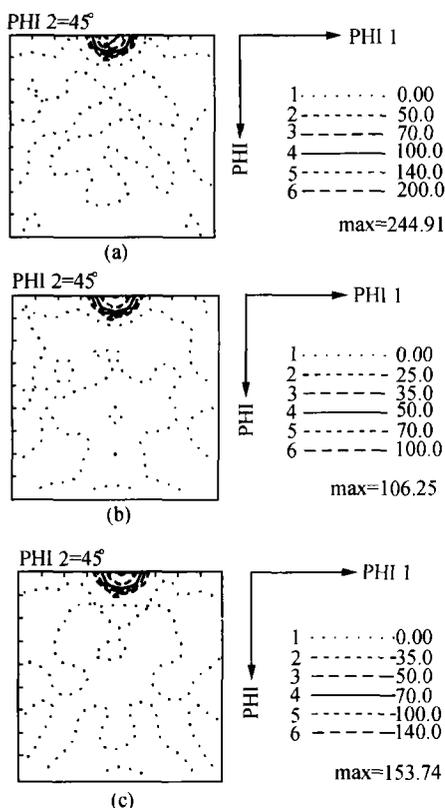


图 4 Ag 膜的 ODF 截面图 ($\phi_2 = 45^\circ$)

(a) APN1 样品, (b) APN2 (400 $^\circ$ C) 样品, (c) APN2 (100 $^\circ$ C) 样品

得到的 Ag 膜平整光洁. 对这个结果我们解释如下, 在 100 $^\circ$ C 基底温度下 Ag 在基底表面的吸附能大于 Ag 自身的热动能, Ag 到达基底表面即被吸附, 在表面迁移和扩散机率很小. 而在 400 $^\circ$ C 下 Ag 原子可以沿基底表面短程扩散, 占据势能较低的位置, Ag 膜趋于均匀致密.

图 4 中 3 种 Ag 膜样品的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 织构的 $f(g)$ 值的差别显然不是由基底温度的差别造成的. APN2 (400 $^\circ$ C) 的 $f(g)$ 值低可能是沉积速率的涨落引起的, 因为在制备 APN2 时没有沉积速率自动监控. 另外, 试样 APN1 和 APN2 的差别表明, 在较高真空下, 同时控制在较低的沉积速率更有利于强化 Ag 膜的立方织构.

在 Ni100 基底上在 100 $^\circ$ C, 400 $^\circ$ C 和 600 $^\circ$ C 下直接沉积 Ag, 没有得到外延 Ag 膜. Ag/Pd/Ni100 结构中 Pd 的晶格常数 (0.388 9 nm) 缓解了 Ag 和 Ni 晶格常数 (分别为 0.408 6nm 和 0.352 4 nm) 之间的失配度, 但是, 上述事实说明, 织构处延的首要条件是相邻物质之间要互溶. Ag 在 Pd/Ni100 表面吸附成键, 使得外延生长成为可能. Pd 作为 Ag 在 Ni100 基底上的外延中介, 只要 Pd 在表面形成均匀覆盖, Ag 就具备了外延的基础. Pd 在 Ni51 基底上错排几率大的原因可能是 Ni51 中铁镍固溶不均匀造成的, Pd 和 Ni 完全互溶, 而 Pd 和 Fe 基本不互溶, 铁镍合金中的任何不均

匀性都会干扰 Pd 的外延生长.

尽管高温下, 比如在 YBCO 膜的制备温度下, 复合基带中各金属层之间可能发生互相扩散, 但当 Ag 膜较厚时能起到扩散隔离层的作用. 因此 Ni-基结构复合基带可用作涂层 YBCO 超导膜, 在该基带上用脉冲激光方法沉积 YBCO 膜的工作正在进行.

4 结论

通过增加中介 Pd, 在 Ni 基结构基带上可以实现 Ag 按 Ni 基基底的取向外延生长, 基底温度、沉积速率和 Ag 膜厚度均有较大的选择范围. Ag/Pd/Ni 基基带的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 织构优于目前由 Ag 坯直接制备得到的 $\{100\}\langle 001\rangle$ 织构, 它为 YBCO 超导体的带材研究提供了新的物质基础.

参 考 文 献

- 1 Kakutomi M, Aoki S, Komori K, et al. Laser deposition of YB₂Cu₃O₇ thin films on a metallic substrate with biaxially textured YSZ

- Buffer layers prepared by modified bias sputtering. *Physica C*, 1994, 219: 333 ~ 339
- 2 Kikuchi A, Tachikawa K, Ichinose A, et al. Synthesis of biaxially aligned Y_2O_3 buffer layer directly on Ni tapes through the electron beam deposition. In: *Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity*, Gifu, Japan, Oct 27—30, 1997, 124
 - 3 刘丹敏,周美玲,郭汉生,等. 高温超导 Ag 基带的织构研究. *有色金属学报*, 1999
 - 4 Bunge H J. *ODF-Analysis*, Göttingen: Cuvillier Verlag, 1993
 - 5 Bunge H J. *Texture Analysis in Materials Science*. London: Butterworths, 1982