

利用电子束浮区熔法制备钨单晶体*

閔乃本 范崇禧 李 齐 徐有尚 馮 端

(南京大学物理系)

提 要

本文简单介绍自制的 1.5 千瓦电子束浮区熔装置及其工作情况。应用这种装置我们制备了直径 4 毫米、长 2—5 厘米的钨单晶体，并掌握了制备定向单晶体的实验技术。制备的钨单晶体没有择优取向；显微镜观察发现晶体表面有大量的台阶（高度在 2.3×10^{-5} — 6.3×10^{-4} 厘米），初步推断为蒸发台阶。

一、引 言

为了对钨的基本性能进行研究，往往需要制备高纯度的单晶体。由于熔点很高（2620°C），且在熔态时性能活泼，无法找到适当的坩埚材料，过去只能用形变再结晶法来制备^[1,2]。要获得纯度更高的单晶体，电子束浮区熔法是十分合适的^[3-8]。

二、仪器与实验技术

在高真空中金属样品作为阳极，围绕样品的单圈钨丝作为阴极。钨丝用电流加热产生电子发射。发射的电子受到电场的加速，轰击在竖直的样品上，以产生悬浮的熔区。由于熔融金属的表面张力的作用，悬浮的熔区可以稳定地保持在固态样品之间，不致于崩塌。样品由一拉曳机构移动，因而可使熔区相对于样品移动，产生区熔效应。整个装置可以分为三部分：仪器本体、真空系统及电力系统，兹分述如下：

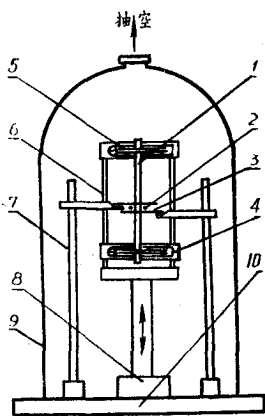


图 1 仪器本体

1. $\phi 0.4 \times 10$ 厘米钨样品；
2. 电子发射体（钨丝）；
3. 聚焦钨片；
4. 可动 V 型夹头；
5. 夹持用钨丝；
6. 框架；
7. 电极；
8. 威尔逊密封；
9. 玻璃钟罩；
10. 钢板。

1. 仪器本体 略如图 1 所示，样品为 $\phi 0.4 \times 10$ 厘米的钨棒 1，用 $\phi = 1$ 毫米的钨丝 5 夹持在可以上下移动的框架 6 上。可动的 V 形夹头 4 可以适应夹持不同长度样品的需要，这种夹持可以避免因加热或冷却的热应力而引起样品形变。发射电子的电极为一钨丝环（环的直径为 1.25 厘米，钨丝直径为 0.4 毫米），通以 15—25 安培的电流即可产生热电子发射。样品接地，而发射电子的阴极则处于负高压。在阴极上下有二片水平放置的钨片 3，也处于负高压，作用为使电子束聚焦，因而获得狭窄的熔区（熔区宽度约为 3—5 毫米）。装有样品的框架通过钢板 10 上的威尔逊密封 8，与真空室外的拉曳机构相联。因而样品可以

* 1962 年 1 月 20 日收到。

在不破坏真空度的条件下相对于阴极移动, 区熔速度为 1 厘米/分。

2. 真空系统 一个 $\phi 25 \times 40$ 厘米的玻璃钟罩 9 和钢板 10 组成真空室。由前级机械旋转泵和油扩散泵 (300 升/秒) 将真空度维持在 10^{-4} — 10^{-5} 毫米汞柱间。真空室和油扩散泵间有传导式捕集器以捕集金属蒸汽和油蒸汽。

3. 电路系统 如图 2 所示, 高压变压器 4 的输出经全波整流装置得到 0—5000 伏的直流高压 (最大输出电流为 300 毫安)。电压的高低可由自耦变压器 6 调节。变压器 5 是用以加热钨丝的, 在初级线圈与次级线圈之间, 具有良好的绝缘, 并可由自耦变压器 7 将电流控制在 0—25 安之间, 以获得不同强度的电子束。

输入功率决定于样品的种类(熔点)和直径, 我们的工作经验证明 J. A. Belk^[6] 给出的经验公式是合适的:

$$P = Ad + Bd^2,$$

其中 P 为输入功率(瓦), d 为样品直径(毫米), A 、 B 为两常数, 决定于样品的熔点及仪器结构(导热条件)。在用我们的仪器区熔钼时, $A = 50.2$, $B = 9.45$; 例如对 $\phi 4$ 毫米的钼棒, 应用 2000 伏, 170 毫安。

作为热电发射体的钨丝 ($\phi 0.4$ 毫米), 在加热时常因形变而发生障碍。在使用前若经过退火热处理 (1000°C , 20 分钟), 则可以减轻这个毛病。

区熔过程中, 因熔融钼中气体及挥发物的逸出而引起金属的喷溅, 往往凝聚在钨丝上(图 3 之 b 及 c); 这样一方面增加了发射体的重量, 造成钨丝下垂, 可能引起短路; 另一方面使钨丝电阻减小, 因此要保持同样的电子束强度, 必须随着钨丝的沾污而增加电流(由开始区熔时的 15 安增加到 27 安)。这样明显地缩短了钨丝的使用寿命。在我们的工作中, 钨丝的平均工作寿命(指经历区熔的时间)只有 20 分钟左右。

4. 操作 首次区熔时, 由于样品中有大量气体和杂质逸出, 使浮区不稳定而在样品上形成流痕(图 4 a 、 b), 严重时会使样品熔断。另一方面, 由于扩散泵不能及时地将这些气体与蒸汽排除, 会造成局部地区暂时的辉光放电, 不仅使样品容易熔断, 而且对高压变压器也有危险。在电源电路中加接一磁饱和稳压器可

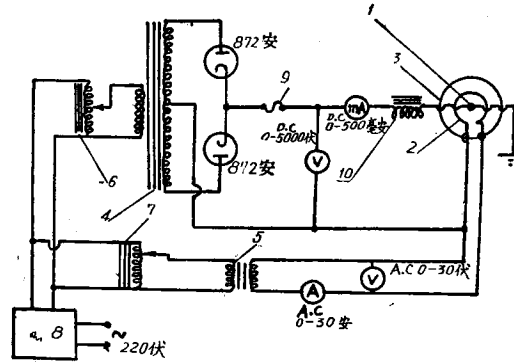


图 2 电路系统

1. 样品; 2. 电子发射体; 3. 聚焦钨片; 4. 高压变压器 (5 千伏—0—5 千伏, 300 毫安); 5. 发热体加热变压器; 6 和 7. 自耦变压器; 8. 磁饱和稳压器; 9. 300 毫安保险丝; 10. 20H 扼流线圈。

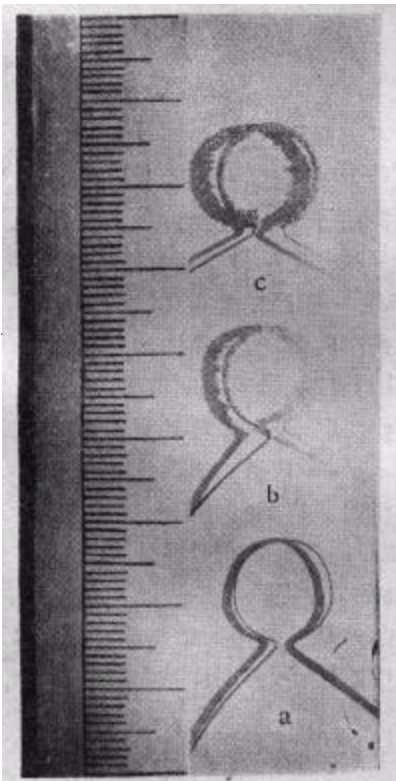


图 3 发射体的沾污

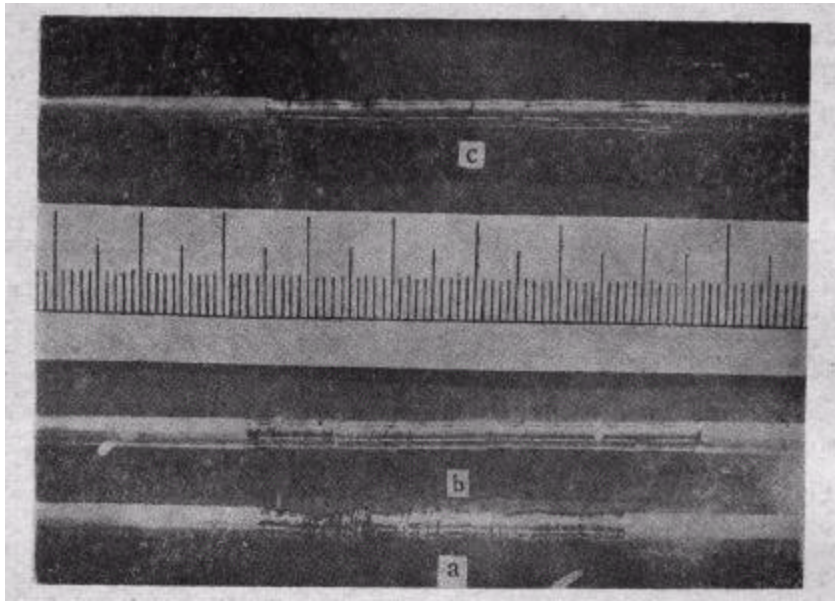


图4 区熔后样品的外观

- a. 一次区熔, 放气严重流痕显著 b. 一次区熔, 放气不严重, 流痕不显著
c. 二次区熔, 放气殆尽, 流痕消失.

以改善这种情况。但在二次或三次区熔时, 由于样品中的气体和挥发物已排除殆尽, 故可得到比较光滑的表面(见图4)。

三、结果和讨论

样品经过二次或三次区熔后用金相显微镜检查, 就看不到晶界; 进一步用X射线背射劳厄法鉴定, 肯定了区熔后的样品是单晶体。单晶体的直径为4毫米, 长度2—5厘米。

为了研究所制备的单晶体的取向, 我们用背射劳厄法测定了18个样品的取向与几何

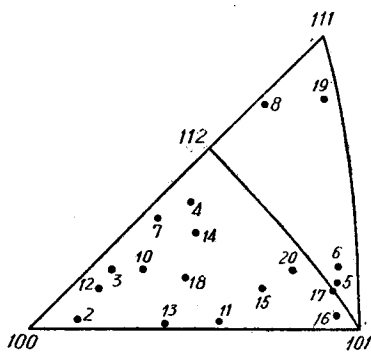


图5 样品的几何轴与晶体取向的关系

轴的关系。我们将样品的几何轴投影到标准极射赤面投影图中(参看图5)。样品轴散布在 $[100][101][111]$ 极点所构成的三角形内, 表明单晶体的生长没有择优取向。这和文献[5]、[7]、[10]中制备铋、锆单晶体的结果相同, 但和 Belk 用电子束区熔法制备锆单晶体的结果有一些差异^[6], 他所获得的单晶体的几何轴的投影全部落在 $[100][101][112]$ 三角形中。

我们进一步研究用子晶生长定向单晶体的方法, 发现用电子束焊接子晶的方法是合适的。已经制取了定向单晶体多个。子晶是从已制得的单晶体中截取

的, 而作为生长部分的另一段, 则不一定要是单晶体, 但应区熔过, 否则样品中将逸出大量气体和挥发物, 使浮区的稳定性受到干扰而不利单晶生长。

我们首先将子晶和下半段的轴线对准, 用电子束将它们焊接起来, 然后将发射电子的钨丝移在子晶部分产生熔区, 一次拉曳后能得到取向与子晶相同的单晶体样品, 摄取子晶

和生长部分的劳厄相,斑点完全重合,証实了两者的取向相同。

这不仅能使我们获得任意给定取向的单晶体,而且能生长更长的单晶体。只需将已得的单晶体当作子晶,用与制备定向单晶体相同的方法,使单晶体一段一段的生长下去。采用这种方法,我们获得了长达 8 厘米的单晶体。如有需要,还可适当地延长。

在用电子束熔断法截断单晶体的同时,上段由于表面张力的作用缩成球状,只需缓慢地将电子束强度减弱,就可以得到单晶球。

对于制备的单晶体表面进行金相显微镜观察时,发现有大量的层状台阶(图 6)和一些文献中所记载的晶体生长台阶或蒸发台阶相似^[11,12]。由于样品是在高真空下凝固的,而且台阶出现在缩颈(即大量金属蒸发处)的附近,因此初步断定是蒸发台阶。



图 6 蒸发台阶

我们在台阶上涂制了一层油膜,利用多光束干涉法测定了台阶高度在 2.3×10^{-5} — 6.3×10^{-4} 厘米间,这和文献中记载的其他金属蒸发台阶的观测结果相符^[11,12]。

对于电子束区熔的提纯效果只作了初步的分析^[13],定性光谱分析表明未提纯的样品

有鉛、鎳、鎂、鎢的譜綫。一次区熔后,这些譜綫全部消失。只有当对于杂质进行浓集后(浓集到原来的 36.4 倍),才重新看到这些杂质的譜綫。对鉛及鎳两种杂质进行定量光谱分析的结果表明,在原始样品中含量分别为 1.8×10^{-4} 及 2.3×10^{-4} ,一次区熔后,即降为 1.4×10^{-5} 及 2.4×10^{-5} 。

本仪器设计制造过程中,范得培同志参加了工作,南京大学仪器厂寿大楨同志在仪器设计方面提供了不少宝贵的意见,在实验工作中楊永順同志給予不少协助,特此致謝。

参 考 文 献

- [1] Tsien L. C. (錢临照), Chow Y. S. (周如松), *Proc. Roy. Soc.*, **A 163** (1937), 19.
- [2] Chen N. K. (陈能寬), Maddin, R., Pond R. B., *Trans. AIME.*, **191** (1951), 461.
- [3] Calverley, A., Davis, M., Lever, R. F., *J. Sci. Instr.*, **34** (1957), 142.
- [4] Birbeck, F. E., Calverley, A., *J. Sci. Instr.*, **36** (1959), 460.
- [5] Carlson, R. G., *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959), 49.
- [6] Belk, J. A., Jones, F. O., *J. Less-common Metals*, **1** (1959), 56.
- [7] Бриллиатов Н. А., Старостина Л. С., Федоров О. П., *Кристаллография*, **6** (1961), 261.
- [8] Mordike, B. L., *Z. Metallkde.*, **52** (1961), 587.
- [9] Pollard, J. E., *Rev. Sci. Instr.*, **24** (1953), 996.
- [10] Schadler, H. W., *Trans. AIME.*, **281** (1960), 649.
- [11] Graf, L., *Z. Metallkde.*, **42** (1951), 336.
- [12] Knacke, O., Stranski, I. N., *Prog. Metal Phys.*, Vol. 6, 181.
- [13] 丁垂典、陈繼传、丁家言, 南京大学毕业論文 (1961)

PRODUCTION OF MOLYBDENUM SINGLE CRYSTALS WITH ELECTRON-BEAM FLOATING ZONE MELT

MING NAY-BEN, FAN TSUN-I, LI CHI, HSU YOU-SAN, FONG DUAN
(Department of Physics, Nanking University)

ABSTRACT

An electron bombardment furnace for laboratory use for the production of refractory metal single crystals is described. Molybdenum single crystals have been prepared and examined. Technique for the production of single crystals with controlled orientation is described. Microscopic examinations disclosed numerous terraces on the surfaces of Mo crystals, these terraces were tentatively identified as evaporation terraces.