

晶体生长角和凝固速率对贵金属电子束区域熔炼晶体生长的作用

李双明 耿振博 胡锐 刘毅 罗锡明

Effects of growth angle and solidification rate on crystal growth of precious metal prepared by electron beam floating zone method

Li Shuang-Ming Geng Zhen-Bo Hu Rui Liu Yi Luo Xi-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 108101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.108101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型电子俘获型材料 β - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, La^{3+} 长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of β - $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, La^{3+} phosphors

物理学报.2015, 64(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

Tm^{3+} 掺杂锗碲酸盐玻璃的近 $2\ \mu\text{m}$ 光谱性质

Spectroscopic properties of $\sim 2\ \mu\text{m}$ emissions of Tm^{3+} -doped germanate-tellurite glasses

物理学报.2014, 63(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247801>

掺 Yb^{3+} 磷硅酸盐微球腔发光特性的探究

Study on luminescent properties of Yb^{3+} -doped phosphosilicate microsphere

物理学报.2014, 63(21): 217805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217805>

$\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光粉的制备及其发光性能

Preparation and luminescent properties of $\text{Ca}_2\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x):\text{Eu}^{2+}$ green-emitting phosphors

物理学报.2014, 63(19): 197801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197801>

弯曲氧化锌微米线微腔中的回音壁模

Whispering gallery modes in a bent ZnO microwire

物理学报.2014, 63(17): 177802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177802>

晶体生长角和凝固速率对贵金属电子束区域熔炼晶体生长的作用*

李双明^{1)†} 耿振博¹⁾ 胡锐¹⁾ 刘毅²⁾ 罗锡明²⁾

1)(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

2)(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

(2014年9月19日收到; 2014年12月26日收到修改稿)

基于电子束区域熔炼中熔区上力的平衡关系式, 计算获得了基座法、等径区熔法两种工艺下稳定成形熔区高度的表达式, 探讨了试样尺寸、晶体生长角和凝固速率等参数对六种贵金属稳定成形熔区高度的影响. 结果发现, 区熔相同尺寸试样时, 六种贵金属能够稳定成形熔区高度大小依次排序为 $Ru > Pd > Ir > Pt > Ag > Au$. 同时获得了这六种贵金属的晶体生长角在 8.4° — 10.7° 之间, 而实际的晶体生长角与界面生长机制有关. 在基座法中, 连续生长机制所能支撑的熔区高度最小, 而等径区熔法中连续生长机制支撑的熔区高度大于位错生长机制和小面生长机制. 这三种晶体界面生长机制中连续生长方式对晶体生长角和区熔熔区高度影响较小, 有利于贵金属区熔单晶制备. 另外当凝固速率达到 $2.4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 位错和小面生长机制对区熔熔区高度的影响也变得很小, 预测的工艺参数与 Ir 和 Ru 单晶区熔实验报道结果基本符合.

关键词: 贵金属, 电子束区熔, 生长角, 界面生长机制

PACS: 81.10.Fq, 81.30.Fb, 47.20.Ma

DOI: 10.7498/aps.64.108101

1 引言

贵金属作为货币替代物是一个国家的战略物资材料, 有其独特性. 同时贵金属本身也有特点, 如贵金属中 Ir 是金属密度最大的材料 ($22.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ag 和 Au 分别是电导率和抗氧化性最高的两种材料 ($6.14 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 和标准电极电位 $+1.5 \text{ V}$)^[1]. 在高科技技术领域, 贵金属也是不可缺少的关键材料, 如可作为电气工程、化学工程、高温测量和催化过程中催化剂、记录和储存盘用的高矫顽力磁性合金等^[2,3]. 除此之外, 由于贵金属良好的热稳定性和抗氧化性, 使之成为目前纳米材料和催化材料研究的重点^[4-6].

如果进一步考虑工业应用, 希望获得组织可控的大块材料. 通常情况下, 贵金属可在陶瓷坩埚中

熔炼成形, 而当熔炼温度超过 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 熔炼一般只能在水冷铜坩埚中进行, 这些工艺方法获得的铸造组织都是多晶, 在后续拉拔过程中形成各向异性很强的织构组织. 如果采用水平连续铸造工艺, 获得的是柱状晶组织, 该组织有利于后续加工, 可以将贵金属 (如 Ag) 拉拔到直径很小的细丝 ($1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$)^[7], 如果材料为单晶组织, 则可以拉拔到更小的尺寸^[8], 这对贵金属材料的充分利用是非常有利的.

虽然贵金属中 Ag 和 Au 在室温下都能很好地变形, 但是其他贵金属, 如 Ir, Ru 和 Rh 室温加工困难. 多晶 Ir 室温加工中无明显塑性变形就沿晶开裂, 而单晶 Ir 却有 30% — 40% 变形^[9], 因此获得贵金属的单晶, 不仅对材料使用效率有利 (材料本身十分昂贵), 而且在其他工业领域也具有应用价值,

* 国家自然科学基金-云南省联合基金项目 (批准号: U1202273) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lsm@nwpu.edu.cn

如提拉法用的Ir单晶坩埚,寿命要比多晶坩埚长几倍^[10].

由于贵金属Ir和Ru熔点高达2443 °C和2310 °C,无合适的坩埚进行水平连续铸造,为此要制备单晶只能采用无坩埚的电子束区域熔炼工艺(electron beam floating zone method, EBFZM).以前,EBFZM技术主要针对难熔金属单晶及特种功能材料晶体^[11-13],控制的难点是保持熔区的稳定性,而熔区稳定性靠表面张力来维持,并与金属密度相关,因此贵金属Ir(比难熔金属W密度大17%左右)单晶生长存在一定的难度.除了金属Ir外,其他贵金属单晶能否用EBFZM技术制备,国内外报道很少,而对EBFZM技术中凝固工艺(凝固速率)、生长角与熔区稳定性的关系尚未见报道.

本文首先从理论上探讨EBFZM技术凝固生长贵金属的可能性,特别关注制备过程中熔区的稳定性,获得凝固工艺参数、生长角与熔区稳定性的关系,从而提出控制贵金属单晶生长工艺.上述工作对贵金属深加工和单晶生长有一定的指导作用.

2 理论模型(基座法和等径区熔法)

图1是EBFZM技术的示意图,其中图1(a)是基座法示意图,该方法中原原料尺寸较小,熔化凝固后可获得大尺寸的样品;图1(b)是区熔法的示意图,该方法中原原料尺寸与凝固后样品的差别不大.另外图1中 α 为晶体生长角,不同材料的晶体生长角会有所差别,如对半导体Ge来说, α 大约为14.3°^[14];而GaAs的则为16°^[15].生长角的大小会严重影响熔区的形状及其稳定性.

对于图1中两种形状的熔区来说,当熔区高度超过一定值时,由于液态金属表面张力不能平衡熔区高度产生的静压力,结果会导致熔区塌漏而使晶体生长实验失败.为此,研究熔区稳定性对区熔晶体生长十分重要.假设区熔晶体稳态生长中,不考虑晶体旋转造成的离心力,则液态金属表面张力与熔区高度产生的静压力相等.因此,熔区上存在如下力的平衡关系:

$$\gamma_{lv} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g z, \quad (1)$$

式中 γ_{lv} 为区熔金属的表面张力, R_1 和 R_2 是熔区的两个主曲率半径(见图1(b)), ρ 为液态金属密度, g 为重力加速度, z 为熔区高度坐标.在 $\alpha \neq 0$,只考

虑1个主曲率半径的情况下,可将 R_1 主曲率半径的数学表达式代入(1)式中,有

$$\frac{d^2 z}{dr^2} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dr} \right)^2 \right]^{3/2}} = \frac{\rho g z}{\gamma_{lv}}. \quad (2)$$

结合图1(b)的坐标,则

$$\frac{dz}{dr} = -\tan \left(\frac{\pi}{2} - \alpha \right). \quad (3)$$

令 $\beta = \frac{\pi}{2} - \alpha$,有

$$\frac{d^2 z}{dr^2} = \frac{d}{dr} (-\tan \beta) = -\frac{1}{\cos^2 \beta} \frac{d\beta}{dr}. \quad (4)$$

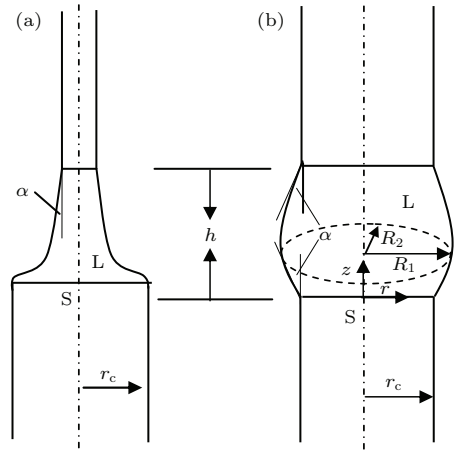


图1 贵金属电子束区域熔炼晶体生长中两种熔区形状 (a) 基座法; (b) 等径区熔法 (S, 凝固界面; L, 液态金属; α , 晶体生长角; r_c , 晶体生长半径; h , 熔区高度; R_1, R_2 , 熔区两个主曲率半径; r , 轴坐标; z , 纵坐标)

Fig. 1. Schematic of floating zone growth of a cylindrical crystal prepared by electron beam floating zone method (EBFZM) (S, solidification interface; L, liquid metal; α , growth angle; r_c , growing crystal radius; h , height of molten zone; R_1 and R_2 , radii of principal curvature; r , axial coordinate; z , vertical coordinate).

将(3)和(4)式代入(2)式,则

$$\frac{d\beta}{dr} = -\frac{\rho g z}{\gamma_{lv} \cos \beta}. \quad (5)$$

将(3)式代入(5)式,得

$$\frac{\tan \beta d\beta}{dz} = \frac{\rho g z}{\gamma_{lv} \cos \beta}. \quad (6)$$

结合图1(a),对(6)式进行积分,有

$$\int_0^{\beta_1} \sin \beta d\beta = \int_0^h \frac{\rho g z dz}{\gamma_{lv}}, \quad (7)$$

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma_{lv}}{\rho g} (1 - \cos \beta_1)},$$

其中 $\beta_1 = \pi/2 - \alpha_1$, α_1 为区熔晶体生长中的实际生长角, h 为熔区高度(见图1所示).而对图1(b)

的等径区熔法, 由于熔区对称, 仅对一半熔区进行积分, 有

$$\int_{\beta_1}^{90^\circ} \sin \beta d\beta = \int_0^{h/2} \frac{\rho g z dz}{\gamma_{lv}}, \quad (8)$$

$$h = 2\sqrt{\frac{2\gamma_{lv}}{\rho g} \cos \beta_1}. \quad (9)$$

因此 (7) 和 (9) 式可变为

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma_{lv}}{\rho g} (1 - \sin \alpha_1)} \quad (\text{基座法}), \quad (10)$$

$$h = 2\sqrt{\frac{2\gamma_{lv}}{\rho g} \sin \alpha_1} \quad (\text{区熔法}). \quad (11)$$

如果考虑两个曲率半径, 且第2曲率半径与第1曲率半径是平滑过渡, 则可以采用 Talyor 展开式对之进行分析 [16], 其可表示为

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_2}(h) + (z - h) \cdot \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{R_2} \right) \Big|_{z=h}. \quad (12)$$

借助于 Czochralski (提拉法) 结果, 可获得有两个曲率半径平滑过渡的熔区高度表达式为 [17]

$$h = -\frac{\cos \alpha_1}{2r} \cdot \frac{\gamma_{lv}}{\rho g} + \left[\left(\frac{\cos \alpha_1}{2r} \right)^2 \cdot \frac{\gamma_{lv}^2}{\rho^2 g^2} + \frac{2\gamma_{lv}}{\rho g} (1 - \sin \alpha_1) \right]^{1/2}. \quad (13)$$

同时有研究表明晶体实际生长角 α_1 与凝固速率存在如下关系 [18]:

$$\alpha_1 = \alpha_0 - k \cdot \Delta T \cdot V^{-1/3}, \quad (14)$$

式中 ΔT 和 V 分别为金属凝固生长的过冷度与凝固速率, α_0 为晶体的理论生长角, 其与液固界面能 (γ_{sl}) 和液气表面能 (γ_{lv} , 数值与液态金属的表面张力相等) 有关 [19], 有

$$\gamma_{lv} \sin \alpha_0 = \gamma_{sl}. \quad (15)$$

另外根据金属凝固理论可知, (14) 式中 ΔT 和 V 存在如下关系 [20]:

$$V = \begin{cases} \mu_c \cdot \Delta T, \\ \mu_d \cdot \Delta T^2, \\ A \exp(-B/\Delta T), \end{cases} \quad (16)$$

式中 μ_c 为连续生长机制的动力学系数; μ_d 为位错生长机制的动力学系数; A, B 为小面生长动力学系数. 在金属和半导体材料单晶生长中, 这三种机理都有可能, 如有报道 Mo 和 Si 区熔单晶生长中, 粗糙界面生长可获得 (111) 面取向的单晶; 而如为小面生长方式, 获得的有可能为多晶组织. 不同界

面生长机理获得的晶体取向有较大的差别, 而晶体取向对金属合金凝固组织有很重要影响 [21-23].

3 结果分析与讨论

根据表 1 中不同贵金属的固液界面能和液气表面能数值 [24,25], 可分别计算出六种贵金属的晶体生长角 α_0 在 8.4° 与 10.7° 之间, 差别不是很大. 这六种金属中, Au 的数值最小为 8.4° , 而 Ir 和 Pd 数值为 10.6° 和 10.7° , 十分接近, 见图 2 和表 1.

表 1 六种贵金属的物性参数 [24,25]

Table 1. Physical parameters for six precious metals [24,25].

Metals	ρ /kg·m ⁻³	T_m /°C	γ_{sl} /mN·m ⁻¹	γ_{lv} /mN·m ⁻¹	α (°)
Ag	9346	961.9	159	925	9.9
Au	17360	1064.4	177	1211	8.4
Ir	20000	2443	411	2241	10.6
Pd	10490	1555	272	1467	10.7
Pt	19000	1769	299	1896	9.1
Ru	10900	2334	389	2363	9.5

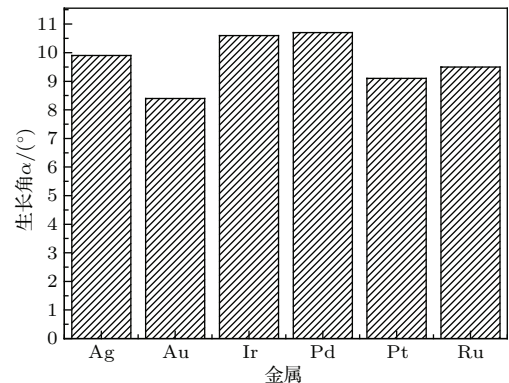


图 2 六种贵金属电子束区域熔炼中晶体生长角的大小
Fig. 2. Theoretical calculation of growth angles for six precious metals in EBFZM.

将不同贵金属晶体生长角的数值代入 (10), (11) 和 (13) 式, 可获得静态下 ($V = 0$) 贵金属单晶生长的熔区高度大小, 见图 3. 从图 3 中可看出: 1) 基座法和提拉法获得的可稳定生长熔区高度数值几乎是一致的, 比等径区熔法生长的高度要大, 如对贵金属 Ir 来说, 其数值分别为 4.32, 4.27 和 4.1 mm, 尽管有所差异, 但这三者数值差别还是在 5% 以内, 因此从工程实践的角度出发, 这三种工艺稳定生长的熔区高度差别并

不大; 2) 六种贵金属中, Ru的可控稳定生长熔区高度最大, Au最小. 金属Ir尽管密度大, 但表面张力也大, 因此数值不是最小的, 所以EBFZM工艺下, 六种贵金属可控稳定生长熔区高度排序为Ru > Pd > Ir > Pt > Ag > Au. 另外这六种贵金属凝固生长的熔区高度都有限, 不超过10 mm.

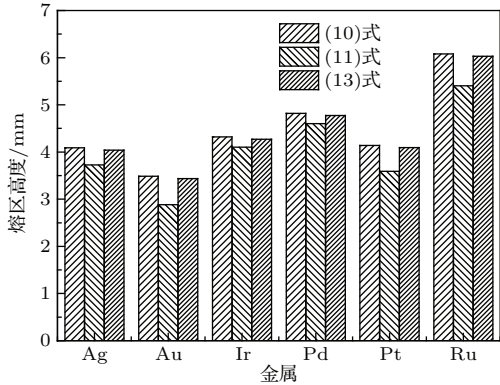


图3 不同电子束区域熔炼工艺下贵金属晶体生长角与熔区稳定性高度曲线
Fig. 3. Heights of floating zone of six precious metals calculated by Pedestal growth, zone melting, and Czochralski-like growth techniques.

图4是晶体生长角发生变化下不同贵金属可稳定成形的熔区高度曲线. 从图4(a)和(c)中可看出, 通过(10)和(13)式计算的基座法和提拉法结果都为随生长角的增大, 可稳定成形的熔区高度减小, 但减小的幅度不大, 说明生长角对熔区高度的影响比较有限. 而等径区熔法则随生长角的增大, 可稳定成形的熔区高度增加, 幅度较大, 说明生长角对该工艺影响较大, 见图4(b).

值得注意的是, 当生长角为零时, 图4(b)中可稳定成形熔区高度也为零, 这与实际情况有所出入. 因为当 $\alpha = 0$ 时, 稳定成形熔区变为侧面垂直状态(见图1(b)), 结果(11)式中积分上下限变为一致(都为 90°), 导致(11)式失效. 因此在 $\alpha = 0$ 时, 可支撑熔区高度与生长角无关, 此时熔区上力的平衡表达式变为 $\rho gh = \gamma_{lv}/R$, 熔区高度数值 h 并非为零, 而与熔区半径有关, 即随熔区半径减小而增大. 与之不同的是, 由(13)式提拉法获得的图4(d)可稳定成形熔区高度随试样的半径增大而增加, 但当试样半径达到10 mm后基本就保持不变, 因此不同区熔方法中成形试样尺寸对熔区高度影响并不都一致, 这一点需要引起注意.

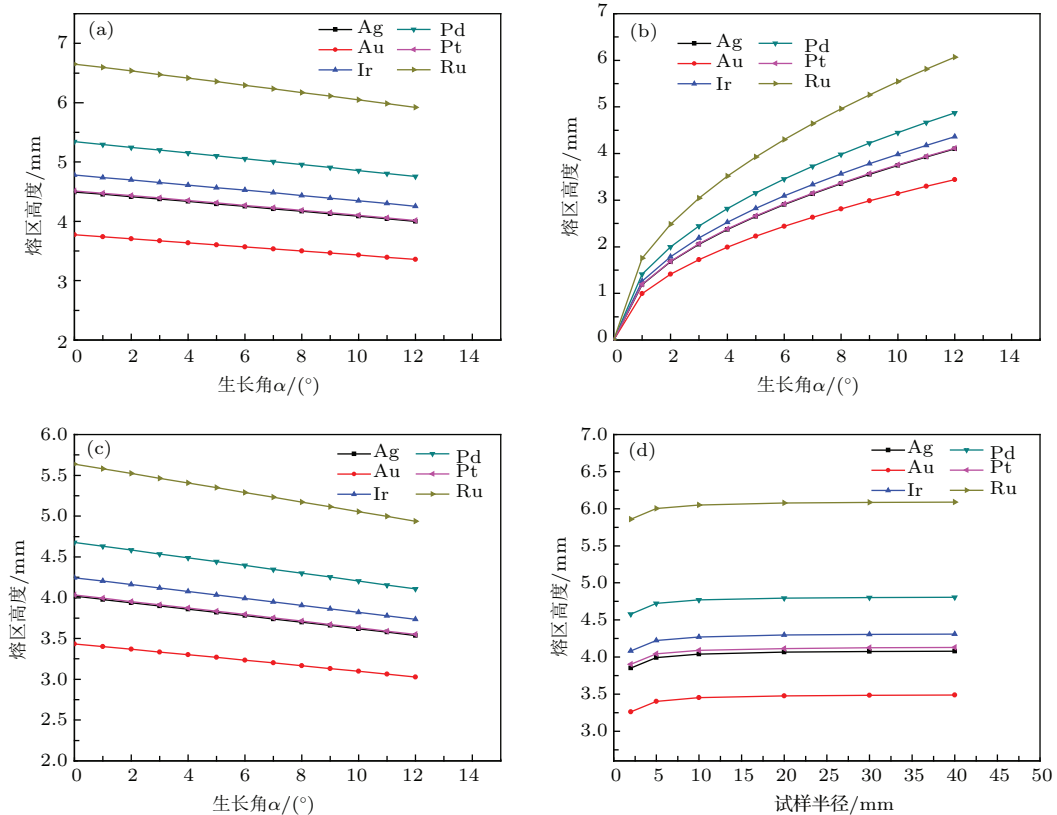


图4 (网刊彩色) 晶体生长角和试样尺寸对贵金属熔区高度的影响 (a) 基座法; (b) 等径区熔法; (c), (d) 提拉法
Fig. 4. Heights of floating zone of six precious metals as function of growth angle and sample radius: (a) pedestal growth; (b) zone melting; (c) and (d) czochralski-like growth method.

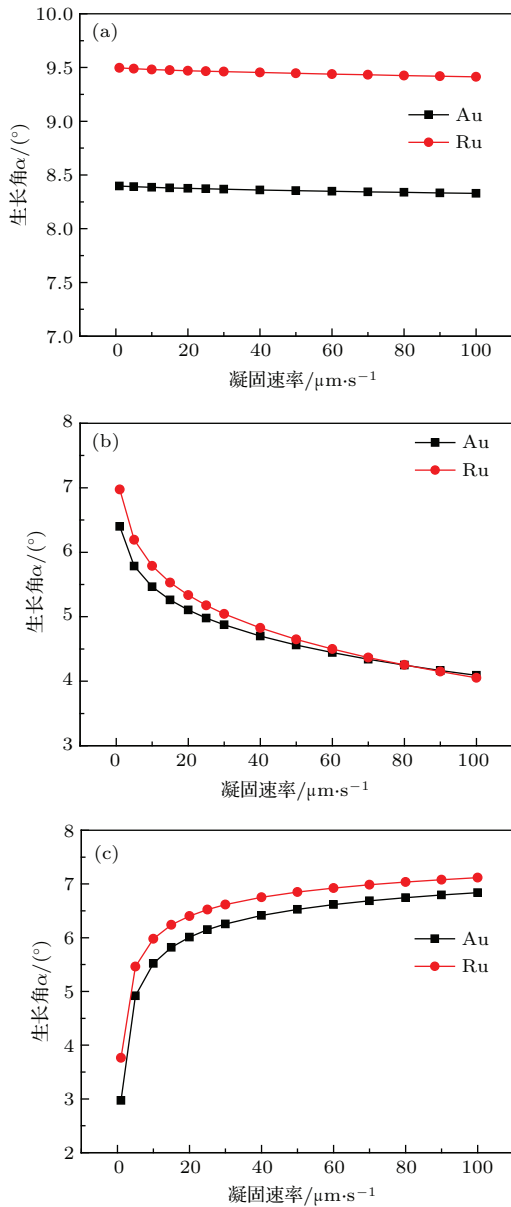


图5 不同界面生长机制下凝固速率对贵金属晶体生长角的影响 (a) 连续生长机制; (b) 位错生长机制; (c) 小面生长机制

Fig. 5. Growth angles of two metals (Au and Ru) as function of solidification rate: (a) continuous growth mechanism; (b) dislocation growth mechanism; (c) faceted growth mechanism.

考虑到六种贵金属在同一种区熔方法中变化规律相同, 为此在分析凝固工艺参数影响时, 仅取其中两种金属进行分析, 如图5中Au和Ru, 其中Au成形熔区高度最小, 而Ru最大(见图3). 由于凝固速率对晶体生长角的影响比较复杂(见(16)式), 涉及不同界面的生长机制, 为此分别进行计算, 见图5所示, 其中图5(a)是连续生长机制, 图5(b)是位错生长机制, 而图5(c)为小面生长方式. 计算参数取值可参考文献[20], 对金属Au来说, 取

$k = 2, \mu_c = 6, \mu_d = 10^{-2}, A = 10^2, B = 0.5$; 而对金属Ru来说, 取 $k = 0.8, \mu_c = 2, \mu_d = 10^{-3}, A = 10^3, B = 1.2$. 从图5给出的曲线来看, 尽管两种金属参数取值有所差别, 但在相同界面生长机制下Au和Ru两种金属凝固速率对晶体生长角的影响基本上是一致的.

进一步而言, 对于图5(a)的连续生长机制, 随凝固速率的增加, 晶体生长角逐渐减小, 但幅度很小. 而图5(b)的位错生长机制, 随凝固速率的增加, 晶体生长角减小, 变化较大. 小面生长机制中晶体生长角的变化与位错生长机制情况刚好相反, 如图5(c)所示. 因此不同的界面生长机制, 对贵金属实际晶体生长角的影响是不同的.

另外, 图5中凝固速率的取值限于 $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($=6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) 以内, 这是因为高温合金单晶的制备凝固速率一般处于上述范围[26], 但单晶高温合金凝固组织为枝晶组织, 与贵金属单晶的平界面组织相比, 凝固速率会相对大一些.

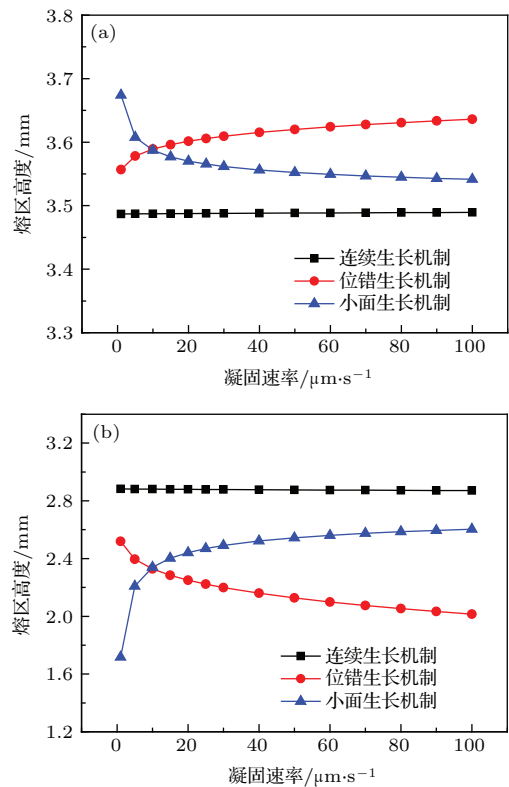


图6 不同区熔工艺下凝固速率对贵金属Au熔区高度的影响 (a) 基座法; (b) 等径区熔法

Fig. 6. Heights of floating zone of precious metal Au as a function of solidification rate at different float zoning growth techniques: (a) pedestal growth; (b) zone melting.

同样, 凝固速率对晶体生长角的影响会造成熔区高度的变化, 图6和图7分别是Au和Ru两种金

属在不同区熔方法下可稳定支撑的熔区高度. 从图 6(a) 和图 7(a) 中可看出, 基座法中连续生长机制所能支撑的熔区高度最小, 随凝固速率增加到一定值后 (如图 6(a) 和图 7(a) 中 $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), 位错生长机制支撑的熔区高度会超过小面生长机制, 这是因为随凝固速率的增加, 位错生长机制和小面生长机制对生长角的影响规律不同造成的 (见图 5(b) 和 (c) 所示).

另外, 等径区熔法中, 随生长角的增加, 可稳定成形熔区高度增大, 这与基座法的作用规律刚好相反 (见 (10) 和 (11) 式). 因此, 与基座法不同, 等径区熔法中, 连续生长机制所能支撑的熔区高度最大, 见图 6(b) 和图 7(b) 所示. 但当凝固速率超过一定数值时, 如图中 $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \approx 2.4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 不同界面生长机制对熔区高度的影响变得很小, 因此界面生长机制对熔区高度的影响主要集中在低速部分, 如果在实验过程中避开上述凝固速率段, 则界面生长机制对熔区高度的影响就可以忽略. 由于晶体界面生长机制对金属单晶获得有重要影响, 熔区高度变化同样也会造成界面生长机制转变.

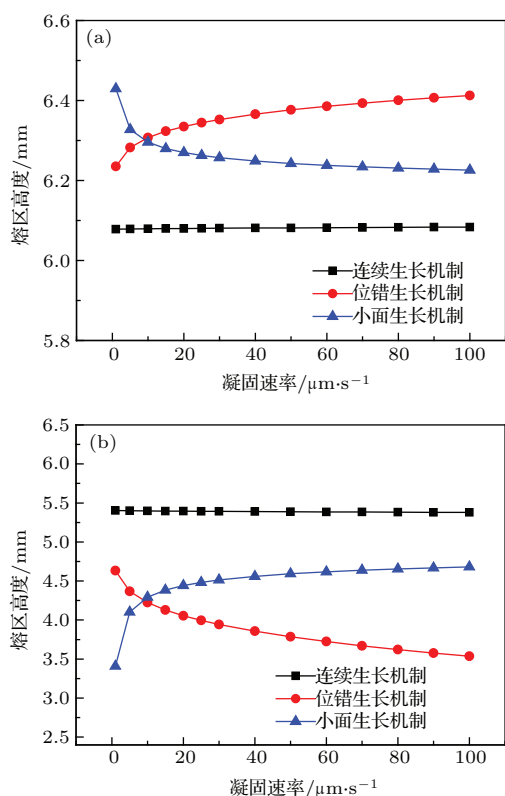


图 7 凝固速率对贵金属 Ru 熔区高度的影响 (a) 基座法; (b) 等径区熔法

Fig. 7. Heights of floating zone of precious metal Ru as a function of solidification rate at different float zoning growth techniques: (a) pedestal growth; (b) zone melting.

考虑到三种界面生长机制中连续生长机制对熔区高度影响较小, 因此控制晶体界面以连续方式生长对金属单晶获得有利, 所以从图 6 和图 7 的计算结果来看, 基座法适合采用较低的区熔熔区高度, 而等径区熔法宜采用较高的区熔熔区高度.

目前贵金属区熔晶体生长报道很少, 仅有部分贵金属 Ru 和 Ir 的实验结果, 具体来说, 这两种金属的区熔单晶生长工艺范围为 $0.8\text{--}3.5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ [27], 这与本文分析获得的结果 $2.4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 基本上是一致的.

4 结 论

1) 计算获得了基座法、等径区熔法两种电子束区域熔炼工艺下稳定成形熔区高度的表达式, 发现在区熔相同尺寸试样时, 能够稳定成形的六种贵金属熔区高度大小依次排序为 $\text{Ru} > \text{Pd} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ag} > \text{Au}$. 同时给出了这六种贵金属的晶体生长角在 $8.4^\circ\text{--}10.7^\circ$ 之间.

2) 贵金属 Ag, Au, Ir, Pd, Pt 及 Ru 的实际晶体生长角与界面生长机制相关, 基座法中连续生长机制所能支撑的熔区高度最小, 而等径区熔法所能支撑的熔区高度连续生长机制最大, 高于位错生长机制和小面生长机制.

3) 连续生长机制对晶体生长角和区熔成形熔区高度影响较小, 有利于贵金属区熔单晶制备. 另外当凝固速率达到 $2.4 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 位错和小面晶体生长方式对贵金属区熔熔区高度的影响也变得很小.

参考文献

- [1] Matucha K H (translated by Ding D Y) 1999 *Structure and Properties of Nonferrous Alloys* (Beijing: Science Press) pp413–450 (in Chinese) [马图哈 K H 主编 (丁道云等译) 1999 非铁合金的结构与性能 (北京: 科学出版社) 第 413–450 页]
- [2] Li D X, Zhang Y L, Yuan H M 1991 *Precious Metal Materials* (Changshan: Central South University Press) pp1–57 (in Chinese) [黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣 1991 贵金属材料学 (湖南长沙: 中南工业大学出版社) 第 1–57 页]
- [3] Ohriner E K 2008 *Plat. Met. Rev.* **52** 186
- [4] Zhang C, Tang X, Wang Y L, Zhang Q Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5791 (in Chinese) [张超, 唐鑫, 王永良, 张庆瑜 2005 物理学报 **54** 5791]
- [5] Chen J Y, Lim B, Lee E P, Xia Y N 2009 *Nano Today* **4** 81

- [6] Sun J, He L B, Lo, Y C, Xu, T, Bi H C, Sun L T, Zhang Z, Mao S X, Li J 2014 *Nat. Mater.* **13** 1007
- [7] Savitskii E M, Prince A 1989 *Handbook of Precious Metals* (New York: Hemisphere Press) p25
- [8] Fu H Z, Guo J J, Liu L, Li J S 2008 *Directional Solidification of Advanced Materials* (Beijing: Science Press) p705 (in Chinese) [傅恒志, 郭景杰, 刘林, 李金山 2008 先进材料定向凝固 (北京: 科学技术出版社) 第 705 页]
- [9] Cawkwell M J, Nguyen-Manh D, Woodward C, Pettifor D G, Vitek V 2005 *Science* **309** 1059
- [10] Verstraete M J, Christophe C J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 191917
- [11] Otani S, Tanaka T, Ishizawa Y 1990 *J. Cryst. Growth* **106** 498
- [12] Otani S, Ohsawa T 1999 *J. Cryst. Growth* **200** 472
- [13] Behr G, Loser W, Apostu M O, Gruner W, Hucker M, Schramm L, Souptel D, Teresiak A, Werner J 2005 *J. Cryst. Res. Technol.* **40** 21
- [14] Virozub A, Rasin I G, Brandon S 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 5416
- [15] Satunkin G A 2003 *J. Cryst. Growth* **255** 170
- [16] Hurler D T J 1983 *J. Cryst. Growth* **63** 13
- [17] Johansen T H 1992 *J. Cryst. Growth* **118** 353
- [18] Weinstein O, Brandon S 2004 *J. Cryst. Growth* **268** 299
- [19] Duffar T 2010 *Crystal Growth Processes Based on Capillarity* (Chichester: John Wiley & Sons Ltd) p211
- [20] Min N B 1982 *Physical Fundamentals of Crystal Growth* (Shanghai: Shanghai Science & Technology Press) p398 (in Chinese) [闵乃本 1982 晶体生长的物理基础 (上海: 上海科学技术出版社) 第 398 页]
- [21] Hu Z W, Li Z K, Zhang Q, Zhang T J, Zhang J L, Yin T 2007 *Rare Met. Mater. Eng.* **36** 367 (in Chinese) [胡忠武, 李中奎, 张清, 张廷杰, 张军良, 殷涛 2007 稀有金属材料与工程 **36** 367]
- [22] Duffar T 2010 *Crystal Growth Processes Based on Capillarity* (Chichester: John Wiley & Sons Ltd) p204
- [23] Wang X B, Lin X, Wang L L, Bai B B, Huang M, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 108103 (in Chinese) [王贤斌, 林鑫, 王理林, 白贝贝, 王猛, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 108103]
- [24] Keene B J 1993 *Inter. Mater. Rev.* **38** 157
- [25] Jiang Q, Lu H M 2008 *Surf. Sci. Rep.* **63** 427
- [26] Zhang J, Lou L H 2007 *J. Mater. Sci. Tech.* **23** 289
- [27] Li T 1998 *Precious Met.* **19** 58 (in Chinese) [李廷 1998 贵金属 **19** 58]

Effects of growth angle and solidification rate on crystal growth of precious metal prepared by electron beam floating zone method*

Li Shuang-Ming^{1)†} Geng Zhen-Bo¹⁾ Hu Rui¹⁾ Liu Yi²⁾ Luo Xi-Ming²⁾

1) (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (Kuming Institute of Precious Metals, Kuming 650106, China)

(Received 19 September 2014; revised manuscript received 26 December 2014)

Abstract

Precious metals exhibit fascinating properties and extensive applications in chemical engineering, high-temperature measurement, and electronic industry. The microstructures of these metals are generally polycrystalline and the precious metals like Ir and Ru with polycrystalline microstructures are difficult to deform at room temperature. However, the single crystal of precious metal can be well deformed to the final product, and it can be effectively used as a material. In this paper, electron beam floating zone method (EBFZM) is employed to prepare single crystals of precious metals, due to the fact that precious metals, e. g. Ir and Ru have high melting points of 2443 °C and 2310 °C respectively, and no crucible can be used for this processing. Considering the fact that the height of floating zone plays a key role in EBFZM, we deduce the expression for height of floating zone in EBFZM based on pedestal growth and zone melting techniques. The effects of crystal growth angle, interface growth mechanism, and solidification rate on the height of floating zone are discussed. The results show that the heights of floating zone for six precious metals are in a sequence order of Ru > Pd > Ir > Pt > Ag > Au. The crystal growth angles of these metals are calculated in a range of 8.4°–10.7°. For the same growth angle, the heights of floating zone, calculated by the Pedestal growth, zone melting and Czochralski-like growth techniques, are close to each other. But for different growth angles, the height of floating zone increases with increasing the growth angle for pedestal growth and Czochralski-like growth techniques, different from zone melting technique. Meanwhile, the height of floating zone changes with interface growth mechanism and solidification rate. For the pedestal growth technique, the height of floating zone is low for continuous growth mechanism, and for zone melting technique, its height of floating zone, calculated from continuous growth mechanism, is larger than those from the dislocation and faceting growth mechanisms. Furthermore, it reveals that the growth angle and height of floating zone vary slightly with continuous growth mechanism. In addition, a predicted solidification rate of 2.4 mm/min, available for single-crystal growth of precious metals, is in agreement with the previous experimental results of single crystals Ir and Ru prepared by EBFZM.

Keywords: precious metal, electron beam floating zone method, growth angle, interface growth mechanism

PACS: 81.10.Fq, 81.30.Fb, 47.20.Ma

DOI: 10.7498/aps.64.108101

* Project supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China-Yunnan Province (Grant No. U1202273).

† Corresponding author. E-mail: lsm@nwpu.edu.cn