

金属六硼化物和碳化物 单晶的生长及应用

侯印春

(中国科学院上海光机所)

大谷茂树 田中高德 石沢芳夫

(日本科学技术厅无机材质研究所)

提要: 用浮区区熔法生长了稀土金属六硼化物和过渡金属碳化物大单晶。以 VC 单晶为例,给出了生长均匀组分和高纯晶体的方法。

Growth and application of single crystals of metal borides and carbides

Hou Yinchun

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Otani Shigeki, Tanaka, Takho Ishizawa Yoshio

(National Institute for Research in Inorganic Materials, Ibaraki, Japan)

Abstract: The preparation of large single crystals of rare earth metal borides and transition metal carbides with homogeneous composition and high purity is given with VC crystals taken as an example.

一、引言

稀土金属六硼化物(如: LaB_6 、 CeB_6 、 SmB_6 、 EuB_6 、 NdB_6 、 GdB_6)和过渡族金属碳化物(如: TiC 、 ZrC 、 HfC 、 VC 、 NbC 、 TaC)，熔点高，硬度大，导热性能与耐离子冲击性能好，具有优良的物理化学性质。

场电子发射材料 TiC 的发射亮度比热电子发射材料高二个数量级以上 ($>10^8 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{Str.}$)，光源尺寸小三个数量级，有希

望用于微米甚至毫微米级的微细加工，以及作为电子束全息显微镜和自由电子激光器的电子束源。

目前研究用的样品几乎全部是烧结多晶体。多晶发射阴极发射亮度低，寿命短，甚至无法实际应用。因此必须改进生长方法。

二、晶体生长

1. 原料棒制备

收稿日期: 1985年1月21日。

在 $10\ \mu\text{m}$ 以下的 MB_6 粉末和 MtC 粉末(为调节其组分, 可加入适量相应的金属粉末)中, 加入少量樟脑酒精溶液(粘结剂), 用 $400\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 压力冷压成 $10 \times 10 \times 200\ \text{mm}$ 方棒, 装入乳胶套中静水压 $1\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 后, 削成圆棒装入烧结炉(图 1)内, 在 $10^{-5}\ \text{Torr}$ 真空下, $1700 \sim 2300^\circ\text{C}$ 烧结约 1 小时。烧结棒的密度与烧结温度和材料种类有关, 一般为理论密度的 $60 \sim 80\%$ 。

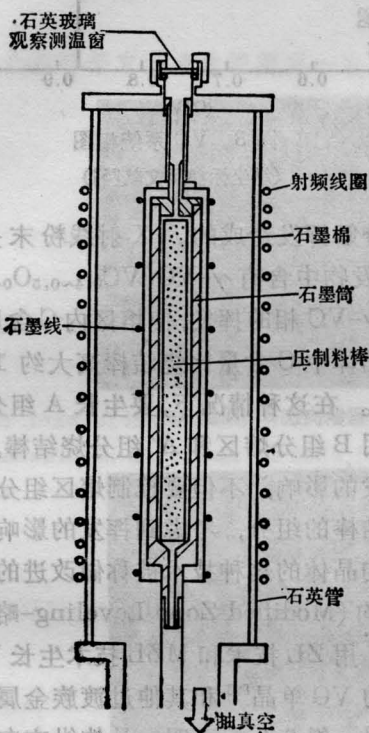


图 1 烧结炉

2. 生长

MB_6 和 MtC 的熔点高($2600 \sim 3900^\circ\text{C}$), 没有适合的坩埚材料, 故采用高压下浮区区熔(Floating-Zone, 简称 FZ)法生长, 用的单晶炉为 ADL 高温高压单晶炉(美国产品)。为了防止挥发和电弧放电, 炉内充有 $5 \sim 15\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 的氦。晶体生长速度为 $5 \sim 10\ \text{mm}/\text{h}$ 。上、下晶杆反向旋转, 转速 $0 \sim 20\ \text{rpm}$ 。生长出的晶体尺寸为 $\phi 8 \sim 10 \times 50 \sim 100\ \text{mm}$, 晶体头部一般为多晶, $10 \sim 20\ \text{mm}$ 长之后为单晶。一些晶体有多晶表皮, 表皮厚度约

$1\ \text{mm}$ ^[1]。晶体解理面的腐蚀结果表明, 晶体内位错密度大约 $10^6/\text{cm}^2$ 量级^[2]。

3. 实验结果分析与讨论

(1) 晶体组分均匀性

MB_6 晶体结构是由强有力的 B 元素骨架构成的, 骨架间空隙很大, 供金属元素占用。实验表明, 用 FZ 法生长的六硼化物晶体, 金属与硼原子比率保持 1:6 的关系, 多次区熔也不变化, 生长出的晶体组分均匀, 不随晶体长度变化^[3]。相反, $1V_6$ 和 V_6 族金属碳化物晶体内存在着碳空位, 金属原子与碳原子比率不等于 1 比 1。由相图^[4]分析可知, 在某些组分范围内可把 Mt(或 C)看作 Mt-C 系统中的杂质, 其分配系数小于 1。因此, 用普通 FZ 法生长的晶体中存在着纵方向(生长方向)的组分变化。

如图 2(a)所示, 烧结棒组分为 x_1 , 温度升至 T_1 时, 料棒熔化形成熔区, 此时生长的晶体具有 x_0 组分。由于晶体中 C 含量少于(在相反的情况下多于)烧结棒中的 C 含量, 使熔区内的 C 含量不断增加(或减少)。当熔体组分到达 x_2 时, 晶体组分则刚好为 x_1 , 与烧结棒的组分相一致。此时由于进入熔区的原料棒的重量与组分等于生长出熔区的晶体的重量和组分, 熔区的组分不再变化, 达到了平衡状态。我们将这种平衡状态叫做熔区组分致均(Zone Leveling-简称 ZL)状态, 要达到 ZL 态, 有时晶体要长到 5、6 cm 以上。在未达到 ZL 态以前, 由于熔区组分的变化, 使材料的熔点不断变化, 给晶体生长控制带来一定困难。为此, 用图 2(b)所示办法, 在上、下烧结棒之间加一小片 C(或 Mt)片, 调节小片的重量, 使熔区具有 x_2 组分, 这样, 晶体一开始生长便具有 x_1 组分, 并在以后的生长中保持不变。我们称这一技术叫 ZL 技术。

要获得组分均匀晶体, 必须掌握生长条件下的相图。为此, 用普通 FZ 法生长各种组分的晶体, 将晶体最初部分和烧结棒的组分、晶体最后部分和熔区的组分, 分别作为

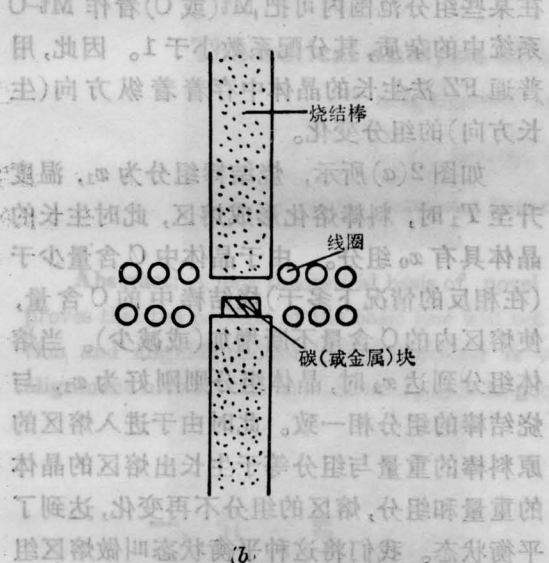
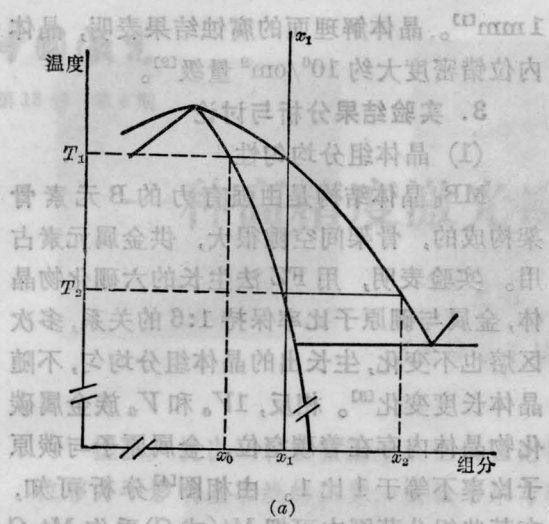


图2 均匀组分晶体生长原理
(a) 晶体与熔体组分沿固-液线变化过程;
(b) 熔区组分致均技术

固相线和液相线上的两组数据。图3为用上述方法获得的VC系统相图,纵坐标参照Adelsberg和Cadoff^[5]的结果。从图3可见,当C/V=0.84时,化合物具有最高熔点(2750°C),此时为一致熔化材料。在C含量少的一侧(C/V<0.84),虚线表示烧结棒的组分,与晶体组分(固相线)不相重合。实验中晶体均长到6cm以上已达到了ZL态,如不考虑材料从熔体中的挥发,两者应该重合。烧结棒组分与晶体组分不相重合。是由于熔

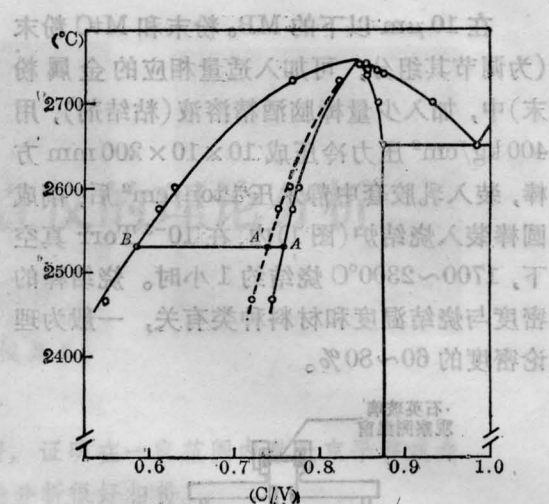


图3 VC系统相图
(纵坐标参照文献[5])

体的分解挥发造成的。X射线粉末分析表明,挥发物中含有 γ -VC($VC_{0.4\sim 0.5}O_{0\sim 0.1}$)相。由于 γ -VC相的挥发,使熔区内C含量增加,结果晶体中C含量比烧结棒高大约1at%~2at%。在这种情况下,要生长A组分晶体,必须用B组分熔区和A'组分烧结棒。为抵消挥发的影响,不但要控制熔区组分还要控制烧结棒的组分,考虑到挥发的影响获得组分均匀晶体的这种技术被称做改进的熔区组分致均(Modified Zone Leveling-略MZL)技术。用ZL技术和MZL技术生长了各种组分的VC单晶^[2]和其他过渡族金属碳化物晶体^[1]。组分分析表明,晶体纵方向组分变化在1at%左右。图4为用MZL法生长的C/V=0.73晶体。

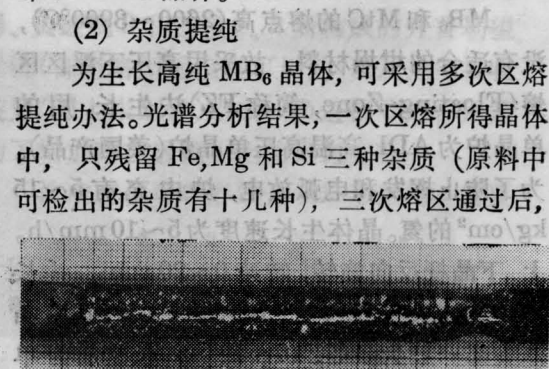


图4 VC0.73晶体

全部杂质均在检出限以下。相反,由于 MtO 晶体在生长中组分发生变化,难于用反复区熔办法生长高纯晶体。

三、发射晶针研磨与阴极结构

实验表明, LaB_6 和 TiC 的发射特性与晶体方向有关。对于 LaB_6 $\langle 100 \rangle$ 晶针发射稳定, $\langle 110 \rangle$ 发射效率高;对于 TiC 则 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 比较好^[6]。将生长出的晶体用劳埃法定向,在电火花切割机上切成小方柱, LaB_6 为 $1 \times 1 \times 4$ mm, TiC 为 $0.2 \times 0.2 \times 4$ mm,其方向偏差保证在 1° 之内。用电解研磨法加工成具有尖端曲率半径小于 $0.1 \mu m$ 的电子发射晶针。电解装置示于图 5,电解液为:对于 LaB_6 ,用磷酸+甘油+水,对于 TiC ,用 $HF+HNO_3$ +水。将电解液滴在铂金丝小环内,由表面张力形成液体薄膜。可调节电解液浓度,交、直流电压(5V左右),晶柱在数分钟内溶断,形成表面光滑的晶针。

除了铂金丝小环之外,图 5 实际上是 Vogel 型电子发射阴极^[7]。为了减少加热时支柱的变形,支柱材料选用不锈钢。用二块 $1 \times 0.8 \times 0.6$ mm 定向石墨块夹住晶针,用螺钉压紧支柱,保证阴极牢固可靠。这样做成的 LaB_6 阴极,工作温度为 $1550^\circ C$ 时,所耗功率仅 7W。 TiC 场发射阴极,晶针只有 $0.2 \times$

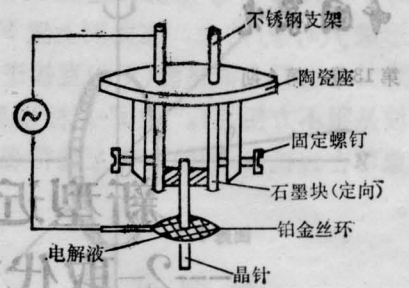


图 5 电解研磨装置示意图

0.2×4 mm,发射电子束窄,光源尺寸比热阴极小三个数量级。初步实验结果, Vogel 型电子枪比夹夹式电子枪稳定,比 Broers 电子枪^[8]结构简单,耗电省,比较易于用在电子束装置上。

参 考 文 献

- [1] 大谷茂樹,石沢芳夫;“科学技术厅无机材质研究所论文集”第 10 集,1982, pp. 191~198.
- [2] Y. Hou et al.; *J. Cryst. Growth*, 1984, **68**, 733.
- [3] J. Tanaka et al.; *J. Cryst. Growth*, 1975, **30**, 193.
- [4] L. E. Toth; “*Transition Metal Carbides and Nitrides*”, Academic Press, New York, 1971.
- [5] L. M. Adelsberg, L. H. Cardoff, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**, 213.
- [6] 炭化ジルコニウムに関する研究;“日本科学技术厅无机材质研究所研究报告書”,第 40 号,1984, p. 83~87.
- [7] S. F. Vogel; *Rev. Sci. Instrum.*, 1970, **41**, 585.
- [8] H. Ahmed, A. N. Broers; *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**, 2185.

(上接第 217 页)

别。

双峰特征的出现显然是混合、泵浦、传能和激射同时作用的结果。转动弛豫速率对于高转动能级来说是很慢的^[1],在我们的实验情况下,绝大部分高转动能级看来并非直接由冷泵浦反应 $F+D_2 \rightarrow DF(v \leq 4) + D$ 所产生,而可能是先由热泵浦反应 $F_2+D \rightarrow DF(v \leq 12) + F$ 产生高振动激发态 DF 分子,然后进行快速的振转传能,产生高转动能级。

这也很可能是连续波 DF 激光采用高速混合喷管形成高 J 粒子高布居的机制,因为双峰特征与这种高 J 态的粒子数密度有关。

参加本实验工作的还有孙以珠、逢景科、桓长清、李明盛、闵祥德和顾成洲等同志。

参 考 文 献

- [1] J. C. Polanyi, K. B. Woodall; *J. Chem. Phys.* 1972, **57**, 1574.