

Study of Etching Pits on Copper Single Crystal Grown by Vertical Bridgman Method

Chao Yao, Bei-jun Zhao, Shi-fu Zhu, Shi-hong Tang, Zhi-yu He, Bao-jun Chen, Yi-bo Zhou, Huai-an Xiao

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, China, 610064

Email: bjzhao@scu.edu.cn

Abstract: Copper single crystals can be widely used in the fields of neutron, X-ray monochromator and high fidelity signal transmission. In this article, a crack-free copper single crystal with integral and smooth appearance was successfully grown by the modified and non-seeded vertical Bridgman method. After being cut and polished, the as-grown crystal was analyzed utilizing a DX-2000 X-Ray diffractometer. XRD pattern with a sharp peak and high intensity of the (111) and (220) face on copper single crystal were obtained. The second order peaks of (111) crystal face were also observed. Wafers cut from the as-grown crystal were etched in the etchant mixed by nitric acid and high-purity water. Some comparatively clear metalloscope photographs of (111) and (220) face etching pits were got. The cause of the etching pits was analyzed, and the etch pit density (EPD) was calculated as about 10^4 - 10^6 . The results show that the quality of the grown crystal is good and the crystal structure is integral.

Keywords: copper single crystal; Bridgman growth method; XRD analysis; etching pits morphology; metalloscope photographs

垂直布里奇曼法生长铜单晶的蚀坑研究

姚超, 赵北君, 朱世富, 唐世红, 何知宇, 陈宝军, 周义博, 肖怀安

四川大学材料科学与工程学院, 成都, 中国 610064

Email: bjzhao@scu.edu.cn

摘要: 铜单晶在中子、X射线单色器以及高保真信号传输等领域有重要应用前景。本文采用改进的无籽晶垂直布里奇曼法生长出外观完整、表面光滑、无裂纹的铜单晶, 对晶体进行切割研磨抛光后, 采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪进行了结构分析, 获得了铜单晶 (111) 和 (220) 晶面的 X 射线衍射谱, 谱峰尖锐、强度高, 还观察到 (111) 晶面的二级衍射峰; 利用硝酸与高纯水的混合液作为腐蚀剂对晶片进行了腐蚀研究, 获得了较为清晰的 (111) 和 (220) 晶面蚀坑显微图像, 对蚀坑的成因进行了分析, 计算出蚀坑密度约为 10^4 - 10^6 数量级, 表明生长的晶体结构完整, 质量较好。

关键词: 铜单晶; 布里奇曼生长法; XRD 分析; 蚀坑形貌; 金相显微照片

1 引言

铜 (Cu) 具有优良的导电、导热、延展、耐蚀、耐磨等性能, 被广泛应用于电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域。铜单晶是一种面心立方结构的晶体, 因其反射面间距小, 用同样波长的光束衍射时, 分辨率较高, 相干散射强, 这使铜单晶成为理想的中子和 X 射线单色器用材, 此外铜单晶材料还可

通讯作者: 赵北君, 四川大学材料科学系教授, 博士生导师, 长期从事新型光电信息功能晶体材料及其器件研究, Email:bjzhao@scu.edu.cn

作者简介: 姚超 (1986-), 男, 贵州省都匀市人, 硕士生, 师承赵北君教授从事铜单晶的研究

以应用于高保真信号传输领域^[1-3]。

目前国内对于铜单晶的制备主要是利用单晶连铸技术^[4], 这种方法虽然可以生产出取向一致的铜晶体线材, 但并非完整的铜单晶体; 关于大尺寸铜单晶体的生长报道较少。本文在自制的硅钼棒加热单晶生长炉中, 采用改进的无籽晶垂直布里奇曼法生长出铜单晶体, 对晶片进行了表面蚀坑观测, 不仅可以了解晶体的结构信息, 探究缺陷的成因, 还有助于进一步完善铜单晶体生长工艺。

2 实验

2.1 晶体生长

以纯度为 6N 的单质铜条为原料,装入经过镀碳处理的特制生长安瓿内,抽真空至 1×10^{-3} pa 后封结。在实验室自制的硅钼棒单晶炉中生长铜单晶。当控温点温度为 1060℃ 时,炉内最高温度可达 1175℃,而铜的熔点约为 1083℃,此时炉内的高温区有利于铜原料的熔化,温度梯度满足晶体生长需求,单晶炉的温场分布较为适合铜单晶的生长^[5],生长出的铜单晶锭外观完整,表面光滑,无裂纹,如图 1 所示。



Figure1. Photograph of the copper crystal ingot
图 1。铜晶锭照片

2.2 晶片的制备

用电火花切割机从上述晶锭上沿不同方向切割出厚度大约为 1cm 的晶片两块,用水砂纸反复研磨,再用 Al_2O_3 抛光剂仔细抛光至表面光滑无划痕,采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪确定出加工晶片的晶面指数分别为 (111) 和 (220),样品依次编号 1[#]、2[#]。图 2、3 分别为 1[#]、2[#]样品 (111)、(220) 晶面的 X 射线衍射谱,由图可见,衍射谱谱峰尖锐、强度高,还观察到 (111) 晶面的二级衍射峰,表面生长的晶体质量较好。

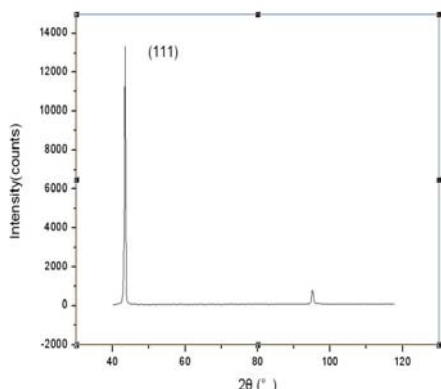


Figure2. XRD pattern of the (111) face on copper single crystal
图 2。铜单晶 (111) 面衍射谱

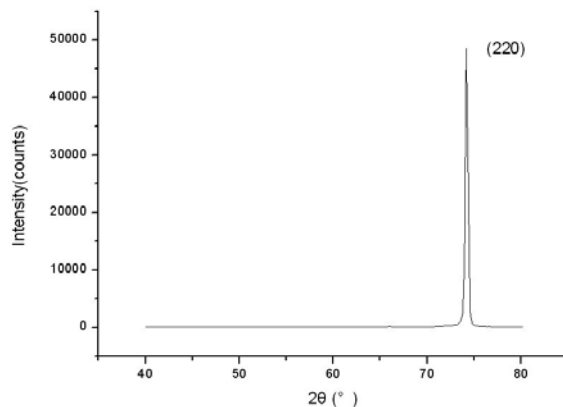


Figure3. XRD pattern of the (220) face on copper single crystal
图 3。铜单晶 (220) 面衍射谱

2.3 铜单晶的腐蚀

腐蚀液的选择对于蚀坑的出现至关重要,严文等人用氯化铁盐酸溶液作为腐蚀液,观察到等边三角形的腐蚀坑^[6]。我们经过多次尝试,最终选择浓硝酸与高纯水 (体积比为 2:1) 的混合液作为铜单晶的腐蚀剂。在室温下,将 1[#]样品放入该腐蚀液中腐蚀 10 秒、2[#]样品腐蚀 60 秒左右,取出用去离子水冲洗至中性,风干后用金相显微镜观察,1[#]样品的蚀坑形貌呈取向一致的三角形;2[#]样品的蚀坑形貌呈菱形,具有很强的立体感,如图 4、5 所示。

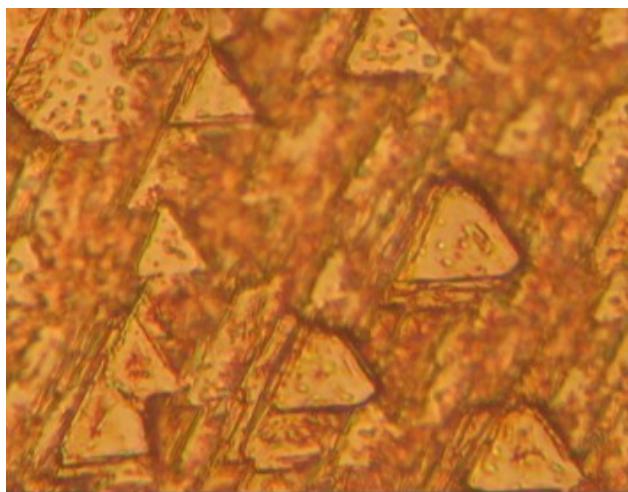


Figure4. Metalloscope photograph of (111) face etching pits
图 4。(111) 面蚀坑形貌照片

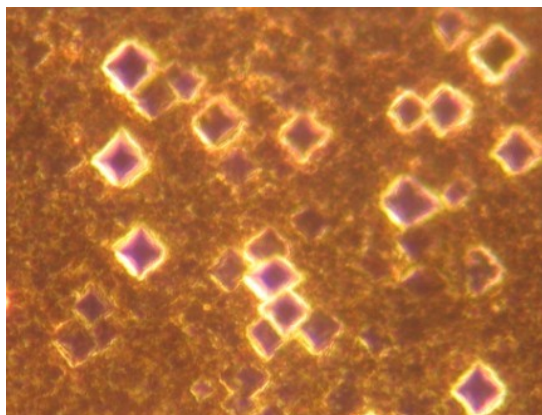


Figure5. Metalloscope photograph of(220) face etching pits
图 5. (220) 面蚀坑形貌照片

3 实验结果与讨论

晶体表面的电化学不均匀性是导致蚀坑生成的重要原因,当晶体表面有缺陷(晶界、位错等)露头点时,该区域周围则产生应力场,容易形成侵蚀核心。若将它置于合适的侵蚀液中,便会形成一个小阳极(侵蚀坑)/大阴极(晶面整体)的活化—钝化型的原电池体系。然后将按照晶体内部原子点阵排列顺序逐层剥蚀^[7]。

铜单晶是面心立方结构晶体,除顶角上有原子外,立方体六个面的中心处还有6个原子,如图6所示

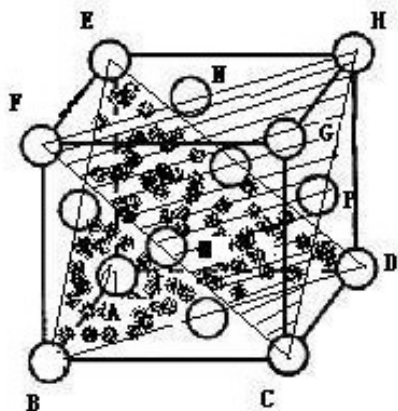


Figure6. Structure of copper single crystal
图 6. 铜单晶结构图

不同晶面上铜原子的排列不同,如果是{111}面,则在此面上由铜原子构成的三角形只有△BDE, △CFH,按照上述原理,由于原子点阵排列为三角形,在晶体表面的露头点处首先形成了三角形蚀坑,再根据电化学理论,一旦蚀坑形成,蚀坑内部电位较负,处于活

化状态,蚀坑外部电位较正,处于钝化状态,就维持了这一趋势,所以(111)面样品蚀坑形状应为三角形,与图4所观察到的蚀坑形貌吻合;同理,铜原子在(220)面上的排布为近似菱形,所得到的蚀坑形状也应为菱形,与图5所观察到的蚀坑形貌吻合。根据EPD=(照片上的蚀坑数X放大倍率)/(照片面积cm)计算出(111)面的蚀坑密度约为 10^4 数量级,(220)面的腐蚀坑密度约为 10^6 数量级。

4 结论

对垂直布里奇曼法生长出的铜单晶经过切割、研磨、抛光等处理后得到(111)和(220)晶面;采用硝酸与高纯水的混合液(体积比为2:1)对上述晶面在常温下进行了腐蚀,分别获得了取向一致、形状规则的三角形和菱形蚀坑;分析了蚀坑的成因,计算出所生长的铜单晶的蚀坑密度大约在 10^4 – 10^6 数量级。上述结果表明,我们采用改进的无籽晶垂直布里奇曼法生长的铜晶体结构完整,质量较好。

References (参考文献)

- [1] Li W X. *Introduction of non-ferrous materials engineering*. [M] BeiJing, Metallurgy Industry Press,2007.98 (in Chinese). 黎文献. 有色金属材料工程概论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. 98
- [2] Courtois P, Hamelin B, Andersen H K. Production of Copper and Heusler Alloy Cu_2MnAl Mosaic Single Crystals for Neutron Monochromators[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2004, 529: 157-161
- [3] Xue B, Liu J, Zhang T Y, Zhen Z B. Growth of Large Single Crystal Cu for Neutron Monochromator Use[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1988, 24 (1) :A60-A62 (in Chinese). 薛白, 刘军, 张泰勇, 郑兆勃. 中子单色器用大尺寸铜单晶的生长[J]. 金属学报, 1988, 24 (1): A60-A62
- [4] Xu Z M, Li L, Li J G,Fu H Z,Zhou Y H. Technologic Parameter and Properties of Copper Single Crystal by Continuous Casting[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1998, 27 (3) : 281-286 (in Chinese). 许振明, 李丽, 李建国, 傅恒志, 周尧和. 连续铸造铜单晶的晶体取向与竞争生长[J]. 人工晶体学报, 1999, 28 (2) :188-192
- [5] Xiao H A, Zhu S F, Zhao B J, et al Study on Growth and Temperature-field of Cu Single Crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*,2009,38(4):836-839(in Chinese) 肖怀安, 朱世富, 赵北君, 等。 Cu 单晶的生长与温场研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38 (4) :836-839
- [6] Yan W, Wang X Y, CHEN J, Li W, Fan X H. Study on the Etch Pits of Copper Single Crystal Wires[J]. *Journal of Xi'an Technological University*, 2007,27(1):46-51(in Chinese). 严文, 王雪艳, 陈建, 李巍, 范新会. 工业铜单晶线材浸蚀蚀坑的研究[J]. 西安工业大学学报, 2007, 27 (1) :46-51
- [7] Zhang S J, Tang J D, The Fractal Geometric Properties of Etch Pits on (111) Surface of Face-Central Cubic System[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995,8 (6): 23-25(in Chinese). 张世杰, 唐家佃. 面心立方表面蚀坑的分形特征[J]. 化学物理学报, 1995, 8 (6): 23-25