

重力对 GaSb 熔滴和液/固界面交互作用的影响

王超英 翟光杰 吴兰生 麦振洪

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

李 宏 张海峰 丁炳哲

(中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

(2000 年 1 月 14 日收到 2000 年 6 月 1 日收到修改稿)

利用我国返回式实验卫星在空间微重力条件下进行了 GaSb 熔滴与 GaP, BN 和 GaAs 等材料的润湿性能的研究, 分析了熔滴与基片之间的界面相互作用, 并与重力场下实验结果进行了对比. 实验表明, 重力因素对润湿性存在影响, 空间微重力条件下测得的 GaSb 熔滴与 GaP 及 BN 基片的接触角比地面测量的大. 对凝固后的熔滴与基片之间的组织分析显示, 重力场下, 液固界面的相互作用较强, 存在较宽的过渡区, 这与地面浮力对流有利于物质输运密切相关. 实验结果还表明, 空间微重力环境下熔体凝固的组织比重力场下要均匀.

关键词: 微重力, 润湿性, 液/固界面

PACC: 8110Mx, 6845V, 6116Bg

1 前 言

液态-固态材料组成的接触体系有着广泛的应用, 如在坩埚内晶体生长、金属焊接等, 在这些过程中, 液/固界面的交互作用、界面能的变化和润湿性都起重要作用^[1]. 研究液态金属和固态金属的界面对不相近金属的焊接^[2]、半导体熔体对不同基片的润湿性^[3]以及微重力环境中晶体生长^[4]都具有十分重要的意义. 此外, 表面张力、液/固两相界面张力及润湿性是熔体基本物理参数, 由于在地面存在重力引起的对流, 影响熔体与基片之间相互作用的动力学过程, 从而导致在地面与空间微重力条件下测量的这些参数存在差异.

本文根据我国空间半导体材料研究的具体情况, 以 GaSb 为研究对象, 利用我国返回式科学卫星进行了空间实验, 初步研究了重力场对 GaSb 熔滴以及熔滴与 GaP, BN 及 GaAs 液/固界面交互作用的影响.

2 实验方法

2.1 基片的选择

为了研究 GaSb 的润湿性, 首先要选择合适的

基片, 使其与 GaSb 的润湿性适中. 因此, 对基片材料在地面进行了选择. 实验所用的 GaSb 纯度为 99.9999%, 所选基片有 SiO₂, GaAs, Si, BN 和 Nb 等材料, 经酒精清洗和 1075 K 加热 10 min 后使用. 接触角是应用光学测量方法获得的, 经图像分析仪处理, 其精度优于 $\pm 0.5^\circ$. 图 1(a) 和 (b) 分别是温度为 1015 K 和 1175 K 时, GaSb 在几种基片材料上的润湿情况随时间的变化. 从图 1(a) 可以看出, 除 GaAs 和 Si 外, GaSb 在其他几种材料上的接触角基本不随时间的延长而变化. GaSb 熔体与这些材料的接触角都大于 90° , 为“不润湿”状态. 相对而言, 在这几种材料中, SiO₂ 的润湿性最好, BN 其次, Si 片较差, Nb 片的润湿性最差.

与图 1(a) 相比, 图 1(b) 有明显的变化. GaSb 在 GaAs 基片上的接触角小于 90° , 即 GaSb 在 GaAs 基片上是“润湿”的. 而 GaSb 在 Nb 片上的接触角随时间的延长逐渐减小, 从开始到 15 min, 接触角从 130° 减小到 92° , 当时间为 8 min 后接触角基本保持不变. GaSb 与其他几种材料的接触角基本不随时间的延长而变化.

图 2 为各种不同基片材料当温度保持 5 min 时, GaSb 与几种基片的接触角与温度之间的关系. 可以看到 GaSb 与 SiO₂, BN 的接触角比较稳定, 在实验范围内, 接触角几乎没有变化. GaSb 与 Nb, GaAs 基片之间的接触角随温度的升高而降低.

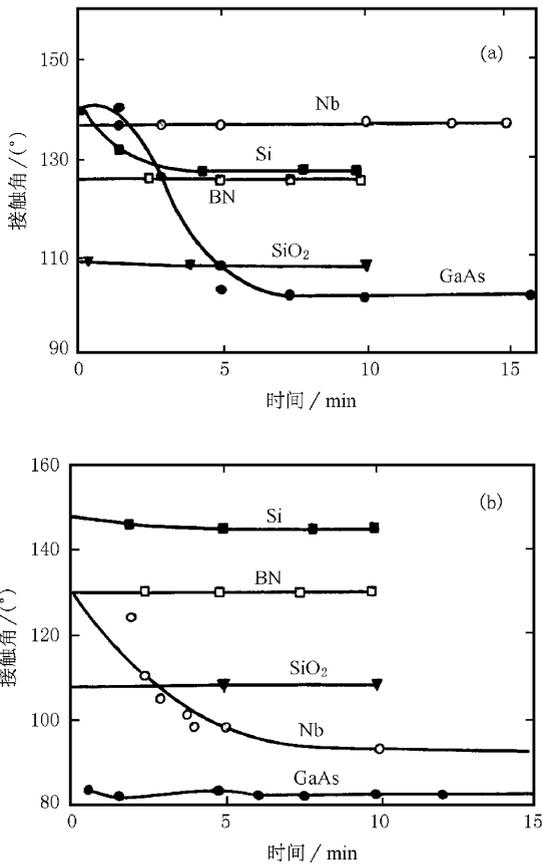


图1 GaSb 润湿性与时间的关系

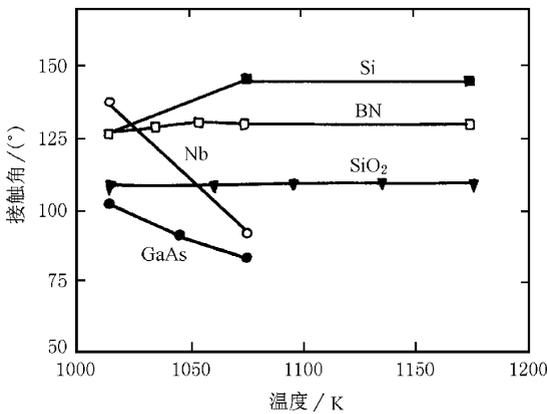


图2 GaSb 润湿性与温度的关系

GaSb 与 Si 之间的接触角随温度的升高而增大. 由于接触角的大小是由熔滴的表面能、基片的表面能以及熔滴与基片之间的界面能的大小共同决定, 并满足公式:

$$\gamma_{gs} = \gamma_{sl} + \gamma_{gl} \cos \theta,$$

有

$$\theta = \arccos \left(\frac{\gamma_{gs} - \gamma_{sl}}{\gamma_{gl}} \right),$$

其中 γ_{gs} 为基片的表面能, γ_{gl} 为熔滴的表面能, γ_{sl} 为固液界面能, θ 为接触角, γ_{gl} 只与熔滴材料的特性相关, 对不同基片材料而言, 接触角的变化受 γ_{gs} 和 γ_{sl} 随温度的相对变化的影响, 如果 $\gamma_{gs} - \gamma_{sl}$ 的变化与 γ_{gl} 的变化相等, 则接触角不会变化. 如果 $\gamma_{gs} - \gamma_{sl}$ 的变化大于 γ_{gl} 的变化就会导致接触角变化, 在这种情况下, 如果 $\gamma_{gs} - \gamma_{sl}$ 减小, 则接触角增大, 反之, 则接触角减小.

上述地面实验结果表明, GaSb 对 SiO₂ 和 BN 材料的润湿性很稳定, 接触角基本上不随温度和时间而变化而改变, 也就是说, 在温度变化的情况下, 液、固、汽三相平衡稳定, 所产生的对流倾向小; 由于 GaSb 与 SiO₂ 和 BN 不润湿, 对熔体结晶凝固时的影响小. 因此这两种材料做凝固 GaSb 的容器都比较合适, 相对而言, BN 作容器材料比 SiO₂ 更合适.

GaSb 同 Si, Nb 和 GaAs 三种材料之间的接触角随温度的变化而变化, 特别是在熔点温度附近变化较大, 也就是说, 温度变化影响液、固、汽三相平衡的平衡位置. 这种现象将造成流体的对流, 影响结晶的质量.

2.2 样品的固定

由于空间实验受体积和重量的限制, 本次空间实验样品是封在安瓿瓶中进行, 图 3 为安瓿瓶的示意图, 安瓿瓶内装有 12 个样品, 分别有 GaSb/GaAs, GaSb/BN, GaSb/GaP 及 GaP/GaSb/GaAs 四种样品, 为保证空间和地面实验的可比性, 按照空间实验的加热曲线在地面利用空间实验用炉制备了地面参照样品. 实验所用 GaSb 纯度为 99.9999%, 所选基片 GaP 和 GaAs 均为商用半导体片, BN 为热解立方 BN.

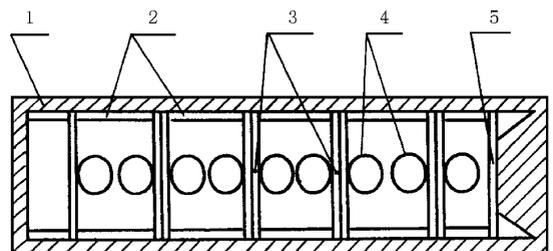


图3 空间搭载实验安瓿瓶结构示意图

1. 石英管 2. 石英隔断 3. 基片 4. 样品 5. BN 弹簧

在卫星发射过程中,安瓿瓶内样品将会承受机械振动,可能脱离基片,以致在微重力环境中处于漂浮状态.为保证实验样品与基片间在微重力实验前一直处于接触状态,样品需预先固定在基片上.将 GaSb 半导体 20 mg 分别放在 GaAs 和 GaP 基片上,在真空条件下(666.6×10^{-5} Pa)缓慢加热至 400℃ 除气 40 min,然后向炉内充高纯氩(40 kPa),并继续缓慢升高炉温,由 CCD 相机监视 GaSb 样品的熔化情况,一旦样品外形发生变化,立即切断加热电源(数秒时间内),GaSb 样品将会焊接在基片上,由于熔化的时间很短,这种界面之间的作用相对于长时间的空间和地面加热实验而言可以忽略.对不为 GaSb 润湿的 BN 基片,经过多次实验,采用以下方法予以解决.在 BN 基片中心打一小孔,下面放一块 GaAs 基片,在孔中放一小块 GaSb,在氩气(40 kPa)保护下加热,使 GaSb 熔化,由于 GaSb 润湿 GaAs 基片,GaSb 熔化后会粘在 GaAs 基片上,再在上面放 20 mg 的 GaSb 样品,在氩气保护下加热熔化,样品就固定在 BN 基片中央,如图 4 所示.经地面实验表明,只要润湿面积大于小孔的直径,则小孔的存在对润湿角没有影响.

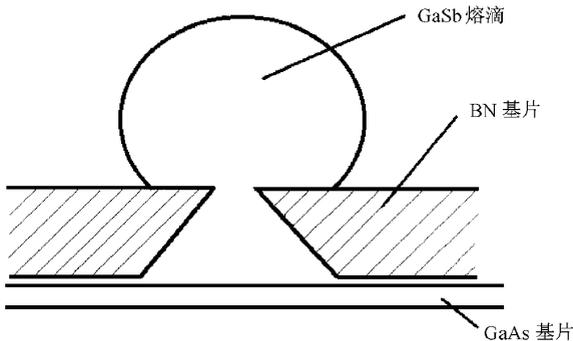


图 4 底板打孔的座滴法实验示意图

GaP/GaSb/GaAs 实验所采用的材料都是片状半导体片.

利用场发射扫描电子显微镜(日本日立公司 S-4200 型)对空间和地面实验的样品进行结构分析.

3 结果与讨论

3.1 接触角的测量

打开回收的安瓿瓶,观察 GaSb 熔滴表面,可以看到,半导体 GaSb 表面有良好的金属光泽,空间实

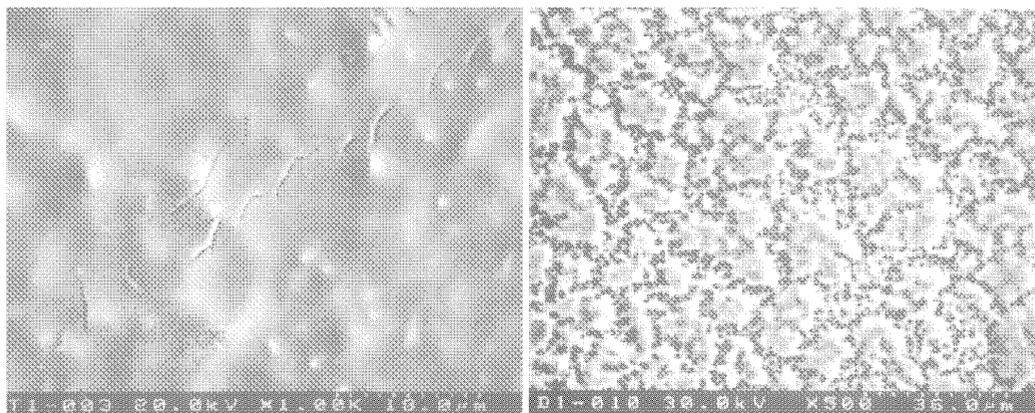
验记录安瓿瓶的加热温度为 890℃,在 GaAs/GaSb/GaAs 实验位置可以看到 GaSb 溶化的痕迹,表明安瓿瓶实验情况良好,无漏气和氧化现象.图 5 为空间样品,测量得到 GaSb/GaP 空间实验样品的接触角为 87°,GaSb/BN 的接触角为 135°,而地面对比实验样品测得 GaSb/GaP 接触角约为 80°,GaSb/BN 的接触角为 130°.上述实验结果表明,地面实验所测得的 GaSb 熔滴与 GaP 基片及 BN 基片之间的接触角比空间的小,造成这种现象的原因主要来自两方面,一是地面重力因素引起的对流,加剧了液固界面交互作用,而空间微重力条件下界面交互作用主要以纯扩散的形式进行;另一方面,GaSb 熔滴受重力的影响会产生变形,也对凝固后 GaSb 熔滴与 GaP 基片和 BN 基片之间的接触角有所影响.



图 5 空间样品的接触角

3.2 熔滴截面和液/固界面形貌

利用扫描电镜对空间凝固的 GaSb 熔滴与地面凝固的 GaSb 熔滴截面形貌进行观察,发现存在明显差异,如图 6 所示.实验结果表明,空间凝固的熔滴未经腐蚀,在扫描电镜下观察不到任何组织特征,只有在腐蚀后才能看到少量的位错露头(见图 6(a)),表明结构比较致密、均匀.能谱分析结果表明,熔滴内成分均匀,在能谱的误差范围之内(1%)无法区分各位置之间的成分差异.而地面凝固的熔滴,截面经抛光后,扫描电镜可直接观察到组织特征.为了便于比较,所有的地面样品也按照空间样品的腐蚀条件进行了腐蚀,而后进行扫描电镜观察,并与空间样品比较.从图 6(b)可看到,地面样品晶界存在大量孔洞,表面比较粗糙.能谱分析表明:孔洞数量不同的区域,其 Sb:Ga 值不同,孔洞密的区域约 64:36,而孔洞稀的区域只有 59:41,表明微重力环境有利



(a) (b)

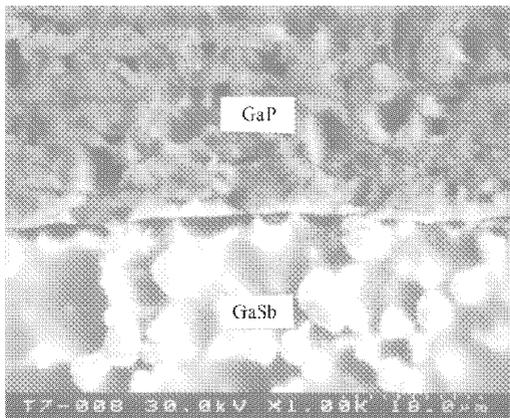
图 6 GaSb 熔滴的截面形貌 (a)空间微重力场,(b)地面重力场

于制备成分均匀的材料.

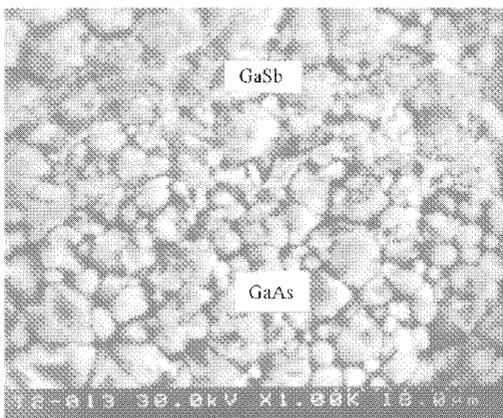
图 7 为空间和地面样品 GaSb/GaP 界面的二次电子显微图.从图 7(a)可清楚看到空间微重力环境中凝固的 GaSb/GaP 界面非常平直、清晰.GaP 比较致密,表面比较平整,GaSb 颗粒尺度比较小,约 6 μm.成分分析表明,其 Sb:Ga 约为 34:66,对比图 7

(b) 地面样品 GaSb/GaP 界面明显粗糙,而且 GaSb 的颗粒排列整齐,晶界分明,尺度大,约为 15 μm.能谱分析表明其 Sb:Ga 约为 31:69,GaP 区域的形貌与图 7(a)相似,说明重力场对 GaSb 凝固的成分偏析和结晶颗粒的尺度均有影响.

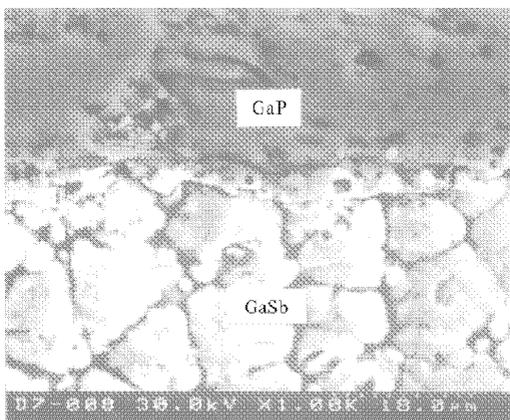
图 8 为 GaSb/GaAs 界面空间和地面样品的二



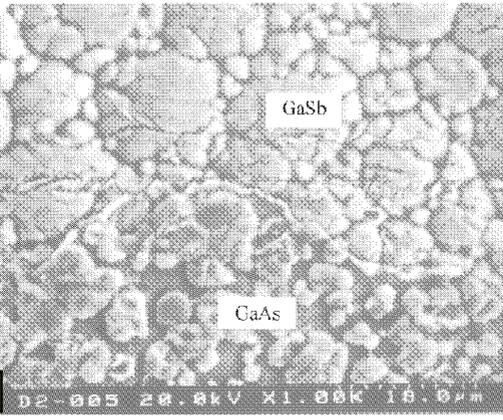
(a)



(a)



(b)



(b)

图 7 GaSb/GaP 界面空间和地面样品的二次电子显微图

(a)空间微重力场,(b)地面重力场

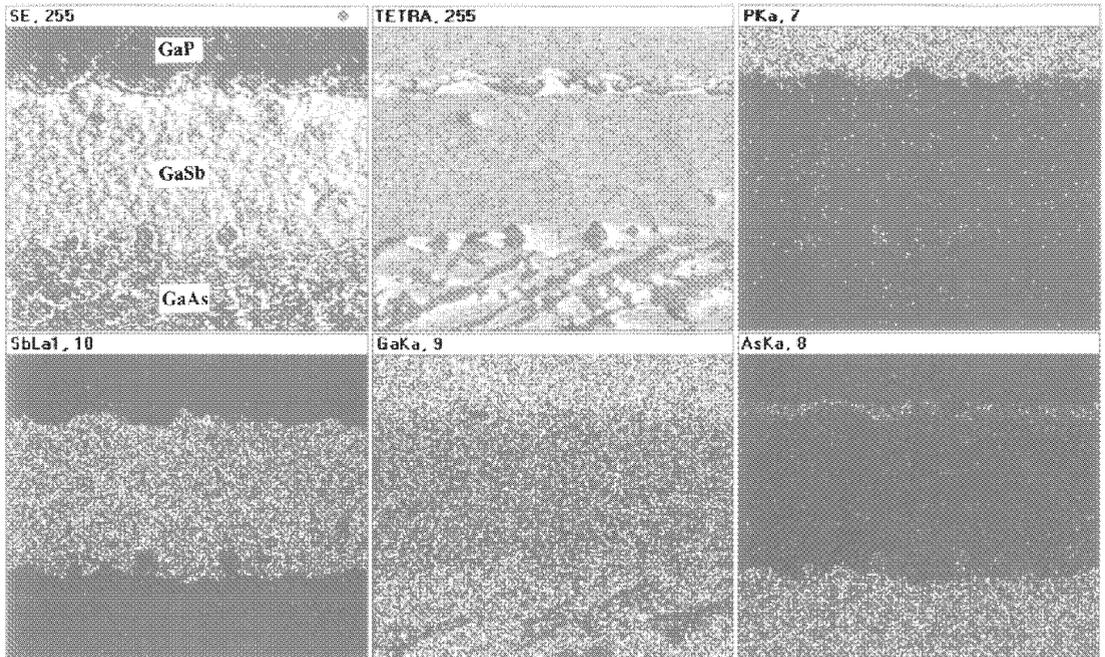
图 8 GaSb/GaAs 界面空间和地面样品的二次电子显微图

(a)空间微重力场 (b)地面重力场

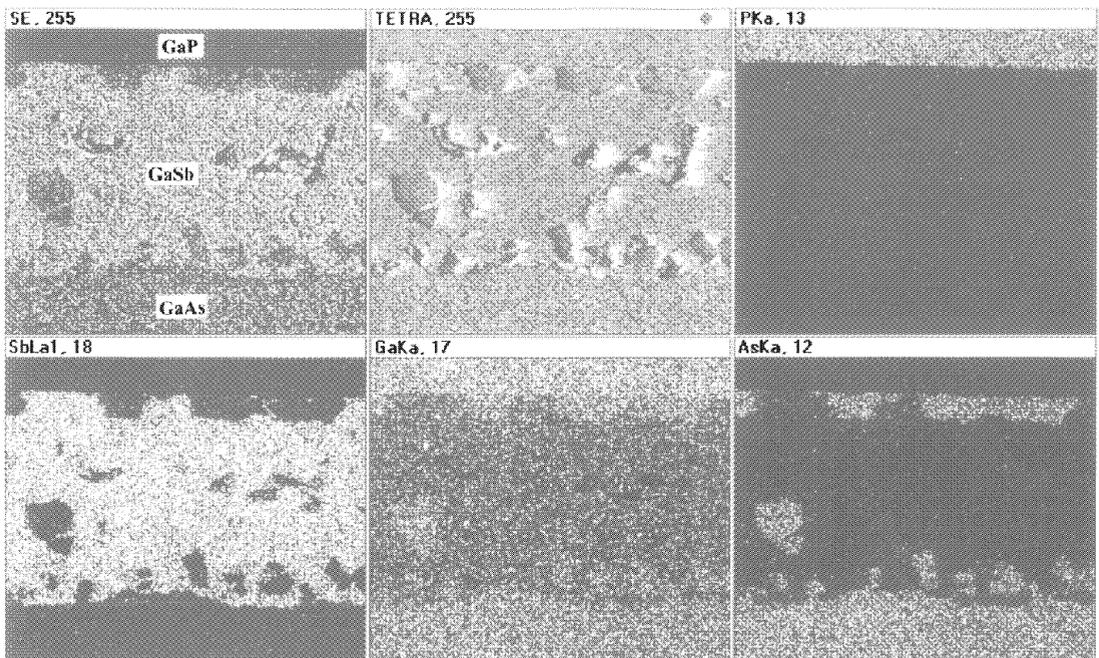
次电子显微图. 比较图 8(a)和(b)可看到微重力环境和重力场中凝固的 GaSb 颗粒形貌有明显的区别, 空间样品的颗粒比较均匀, 尺度较小约 $9\ \mu\text{m}$, GaSb/GaAs 界面不大分明. 而地面样品的颗粒大小不一, 小的约 $3\ \mu\text{m}$, 大的约 $12\ \mu\text{m}$. 另外 GaSb/GaAs 界面有一明显“带”, 而且起伏较大. 这种现象可解释:

GaSb 的熔点为 700°C , 这远低于 GaAs (1237°C) 的熔点. 实验温度为 800°C , 一旦 GaSb 熔化, 液/固界面就形成. 在微重力环境中, 有利于液/固界面的扩散.

比较图 7 和图 8, 可清楚看到 GaSb/GaP 和 GaSb/GaAs 的界面有明显的差别, 为此, 对它们的界面互扩散进行了研究.



(a)



(b)

图 9 GaP/GaSb/GaAs 液/固界面的二次电子显微图和元素分布图

(a) 空间微重力场, (b) 地面重力场

3.3 液/固界面扩散

为了研究 GaSb 与基片的液/固界面,在安瓿瓶内安排了一组 GaP/GaSb/GaAs 样品.图 9 是空间微重力环境和地面重力场环境中 GaP/GaSb/GaAs 液/固界面的二次电子显微图和元素分布图,比较图 9 (a)和(b)的二次电子显微图(图 9SE)可以看到,在微重力环境中,GaAs 与 GaSb 的液/固界面处,存在一些近于圆形的小颗粒,并与 GaAs 基片相连.GaSb 与 GaP 的液/固界面处有明显的起伏不均匀.与此相比,地面重力场环境中,GaSb/GaAs 界面,出现大小岛屿状颗粒,这些颗粒扩散到 GaSb 层,甚至到达 GaP/GaSb 界面.为了解这些颗粒的成分,我们进行了元素能谱分布(图 9 元素谱图),实验表明,这些岛屿状颗粒为 As.上述现象不是偶然现象,在熔滴实验中 GaSb/GaAs 界面处也发现 As 扩散到 GaSb 熔滴的基部.在同一次空间搭载实验中,在 Ag-Cu-Sn 合金与 Fe 基片的液/固界面处也发现类似的现象^[5].

关于液/固界面的扩散是非常复杂的.通常认为,在液/固界面处有三种基本的扩散方式^[6-8]:晶界扩散、晶界腐蚀和点阵扩散.在重力环境中,还存在重力引起的浮力对流,有利于物质运输,加速了 As 的迁移,造成地面实验与空间实验样品中 As 的分布存在差异.在空间微重力环境中,存在晶界扩散、点阵扩散以及表面张力因素引起的 Marangoni 对流,它们对材料的熔化和凝固过程产生影响,但其作用比重力场下弱,进一步的研究正在进行.

3.4 纯 Ga 球

对 GaP/GaSb 和 GaP/GaSb/GaAs 地面样品截面扫描电镜观察还发现,在 GaSb 区域存在一些尺寸大小不一的小球,大的直径有 600 μm ,小的只有几微米,如图 10 所示.能谱分析表明,球的成分是纯 Ga,在 29.8 $^{\circ}\text{C}$ 以上呈液态.微重力环境的样品也存在纯 Ga 小球,但数量和尺度都比地面重力场下的样品小.值得注意的是,这种纯 Ga 小球只出现在有 GaP 的样品里,在 GaSb/GaAs 样品观察不到.这种可能是由于 GaP 比较稳定,GaSb 熔滴在凝固过程

偏析引起,其真正机制有待进一步研究.

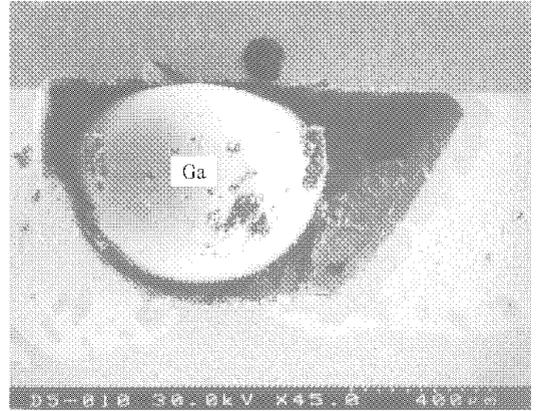


图 10 纯 Ga 球的二次电子显微图

4 结 论

利用我国返回式卫星搭载研究了微重力环境中 GaSb 熔滴凝固特征以及液/固界面结构,并与重力场下对比样品比较,实验结果表明,微重力环境中熔滴与基片的接触角比重力场中测量的大,说明重力因素对材料的润湿性有影响.实验结果还表明,微重力环境,排除了浮力对流的因素,减少熔滴与基片间液/固界面的相互作用,有利于制备结构致密、成分均匀的合金.对于 GaSb 的空间微重力环境生长,BN 是一种理想的坩埚材料.

- [1] Ju V. Naidich, *Prog. Surf. Member. Sci.*, **14**(1981), 353.
- [2] S. T. Matthews, W. F. Savage, *Weld J.*, **50**(1971), 174.
- [3] Xie Xie, Yan Rongxin, *proceeding of 40th congr. Int. Astro. Fed. Malaga, Spain, 1989.*
- [4] A. Eyer, H. Leiste, R. Nitsche, *J. Crystal Growth*, **71**(1985), 173.
- [5] H. Li et al., *Chinese Science Bulletin*, **4**(1999), 378 (in Chinese) [李宏、张海峰、王隆保、翟光杰、丁炳哲、麦振洪、胡壮麒, *科学通报*, **4**(1999), 378].
- [6] T. Lseki, T. Kameda, T. Maruyama, *J. Mater. Sci.*, **19**(1984), 1692.
- [7] S. M. Devincent, B. M. Michal, *Metall. Trans.*, **24A**(1993), 153.
- [8] T. Ishida, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986), 1171.

EFFECT OF GRAVITY ON THE WETTING BEHAVIOR OF MOLTEN GaSb DROP

WANG CHAO-YING ZHAI GUANG-JIE WU LAN-SHENG MAI ZHEN-HONG

(*Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China*)

LI HONG ZHANG HAI-FENG DING BING-ZHE

(*Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110015 , China*)

(Received 14 January 2000 ; revised manuscript received 1 June 2000)

ABSTRACT

The wetting behavior of molten GaSb drops on the substrates of GaP ,BN or GaAs in space has been investigated using Chinese recovered satellite. The interaction at the interface of the molten drop and the substrate has been analyzed and compared with the results on the earth. The experiment results show that the gravity has an effect on the wetting behavior of GaSb molten drop. The contact angle of GaSb drop with GaP and BN substrates in space is larger than that on the earth. The morphology of the interface between the concentered drop and the substrate indicates that on the earth the interaction at the liquid/solid interface is strong and a wider transition region exists. It is concerned that the gravity convection is of benefit to the transfer of matters. The experiment results also show that the morphology of the samples concentered in space is more uniform than that on the earth.

Keywords : microgravity , wetting behavior , Liquid/solid interface

PACC : 8110Mx , 6845V , 6116Bg