

GaAs 表面不同运动状态 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴的红外辐射特性*

刘霖[†] 叶玉堂 吴云峰 方亮 陆佳佳

(电子科技大学光电信息学院, 成都 610054)

(2006年6月21日收到, 2006年11月23日收到修改稿)

利用红外热像实时监测系统, 研究了 GaAs 表面不同运动状态(包括静止状态、缓慢运动状态、快速运动状态)下 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴的红外辐射特性, 并对实验结果和研究价值进行分析. 主要的实验结论包括: 静止状态时, 反应生成热在液滴内部向上对流, 液滴顶部为红外辐射灰度峰值, 并向液滴边缘陡降, 同时, 生成热将沿 GaAs 基片向周边扩散; 缓慢运动时, 液滴后存在类似于“慧尾”的热残留现象, 表现为温度降低、灰度峰值与液滴运动同向的“双重运动特性”, 灰度峰值位移曲线与液滴实际位移存在差异, 温度最高点有可能位于“慧尾”中; 快速运动时, 液滴未与 GaAs 反应便脱离基片, 表现为“液膜轨迹”现象, 辐射灰度从液膜边缘到液膜中心为半椭圆面的平缓过渡, 并分析了轨迹中心灰度值的分布与变化特性. 液滴运动热行为为红外监测方法的提出, 在推动液滴自身研究的同时, 也将进一步推动红外技术与材料科学、化学科学等交叉学科的融合.

关键词: 红外热像, 实时监测, 液滴, 砷化镓

PACC: 0762

1. 前 言

由于液滴具有体积小、不稳定、外界因素影响大等特点^[1], 要想深入研究液滴的特性, 往往涉及到诸多学科领域, 具有相当的研究难度^[2], 但是, 由于滴液的研究对众多学科发展有着极大的推动价值^[3], 对液滴特性的探索, 包括热特性、运动特性^[4-7]等成为国外学者研究的重要方向之一.

近年来, 国外学者对液滴的研究更加丰富, MacDowell 等借助热力学研究液滴的蒸发与浓缩特性^[8], Rivera 等研究次序排列液滴的声学行为^[9], Ha 等利用显微镜观测氟化胶膜表面液滴的亲水性和运动特性^[10], Dick 等研究液滴驱散过程中的光谱特性^[11]等等.

红外热像具有实时、不接触监测^[12]等独特优势, 本文利用红外热像实时监测系统, 研究 GaAs 表面不同运动状态下 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴的热环境特性, 为液滴研究领域的发展提供了一种新的手段.

据我们所知, 该研究方法及相关实验结果, 在推动液滴自身研究的同时, 也将进一步推动红外技术与材料科学、化学科学等交叉学科的融合.

2. 实验系统与方法

实验系统如图 1 所示. 该系统主要由红外热像仪、三维平台、黑箱、自动气压喷雾器, 以及计算机构成. 红外热像仪和三维平台是直接影响监测效果的主要单元. 红外热像仪热响应时间小于 4 ms, 分辨率为 320×240 , 等效温度分辨率小于 $100 \text{ mK}@30^\circ\text{C}$; 三维平台最小分辨率 0.01 mm, 全行程重复定位精度小于 $1.7 \mu\text{m}$. 黑箱与红外热像仪的空间位置可以调节, 当研究静止液滴特性时, 需调整至水平位置.

当研究运动液滴红外特性时, 通过计算机监视器、控制单元以及三维平台的配合作用, 将红外热像仪及喷雾器调节到合适位置, 通过自动气压喷雾器将配置好的腐蚀液向 GaAs 基片上部喷涂, 腐蚀液为稀释的 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 溶液, 分析纯, 体积比为

* 国家自然科学基金(批准号: 60277008), 教育部重点项目(批准号: 03147), 国防科技重点实验室基金项目(批准号: 514910501005DZ0201)和四川省科技厅(批准号: 04CG021-020-01)资助的课题.

[†] E-mail: juanxiul@uestc.edu.cn

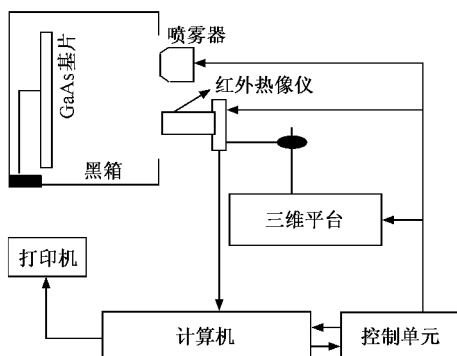
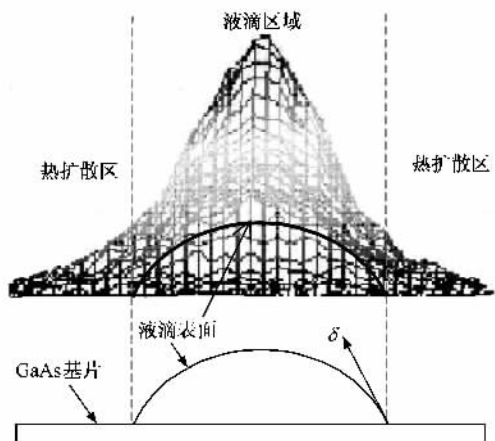
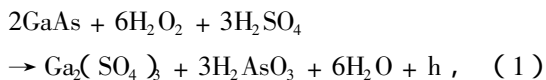


图1 红外热像实时监测实验装置

图2 静止 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴的红外辐射

$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 5:1:50$, 雾化液体在 GaAs 基片表面将聚合为酸性液滴, 并向下滑动。先开启红外热像仪, 在喷雾形成腐蚀液滴的同时, 对表面红外辐射分布进行实时采集, 红外热像仪将采集到的热像实时输入计算机进行处理, 输出热像图、红外辐射灰度均值和三维灰度分布等信息, 并可将该信息进行反馈, 对喷雾器、三维平台以及红外热像仪等进行实时调整。该实验中, 其红外辐射(化学热生成)大小取决于以下反应动力学中的 h 值:



3. 实验结果与讨论

3.1. 静止状态 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴的红外辐射特性

当 GaAs 表面的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴处于静止状态时, 其液滴的实际形状与红外观测灰度分布如图 2 所示, 液滴附着在 GaAs 基片表面时, 因表面应力存在, 液滴表面为“椭圆形”(见图 2 下方); 此时, 通过红外热像实时监测系统获取该液滴的红外辐射灰度分布(见图 2 上方), 可以得出以下结论:

1) GaAs 表面 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 静止液滴的红外灰度分布曲面与液滴的实际表面形状存在较大的差异, 虽均为“中间高, 两边低”, 但与液滴表面的光滑性不同, 红外灰度分布从中心向液滴边缘近似 $K > 1$ 的直线形陡降, 这主要与液滴内部热对流特性有关, 反应生成热将向上汇聚, 使液滴顶端成为灰度峰值点^[13]。除了这一原因之外, 液滴边缘的基片热传导快于中心区域的基片热传导也是重要的影响因素, 边缘温差小于中心温差, 使该特性表现得更加明显。

可以看出, 通过红外热像监测, 提供了一种实现液滴内部热环境的可视化观测手段。

2) 红外辐射灰度图中, 除了液滴自身所对应的区域外, 还观察到化学生成热沿 GaAs 基片传导而造成热扩散区域, 从液滴边缘向周边减小并逐渐趋近于零。热扩散区域灰度分布不对称, 据分析, 可能是因为 GaAs 基片非均匀热扩散性质决定的。可以看出, 红外辐射监测, 也可用于基片的热扩散性质研究。根据灰度值信息, 可以方便的得到等温线分布, 进而得到梯度、非均匀变化等重要信息。

3.2. 缓慢运动(0.001 m/s) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴的红外辐射特性

图 3 是 GaAs 表面缓慢运动 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴的三维红外辐射灰度分布及其变化特性, 液滴直径约为 2 mm, 滑动速度小于 0.002 m/s, 整个观测时长为 11 s, 液滴行进距离约为 1.8 cm。从图 3 可以看出, GaAs 表面缓慢运动 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴的三维红外辐射表现出“双重”运动特性: 一是随着液滴的滑动, 其红外辐射灰度峰值也将移动, 其移动方向与液滴的运动方向一致, 但其运动速度不均匀, 存在“热残留”迹象, 类似彗星“彗尾”现象; 二是红外辐射峰值与灰度平均值呈逐渐下降趋势, 表明随着酸性液的损耗, 液滴的温度在逐渐下降。

在液滴缓慢滑动的过程中, 红外辐射灰度峰值位移和实际液滴移动位移之间存在差异, 如图 4 所示。 $S_{\text{grey-t}}$ 和 $S_{\text{grey-l}}$ 分别是实验获得的红外灰度峰值位移曲线和液滴实际位移曲线, $S_{\text{grey-z}}$ 和 $S_{\text{grey-e}}$ 表示起点和终点。可以看出, 除去在 $S_{\text{grey-z}}$ 和 $S_{\text{grey-e}}$ 两峰值位

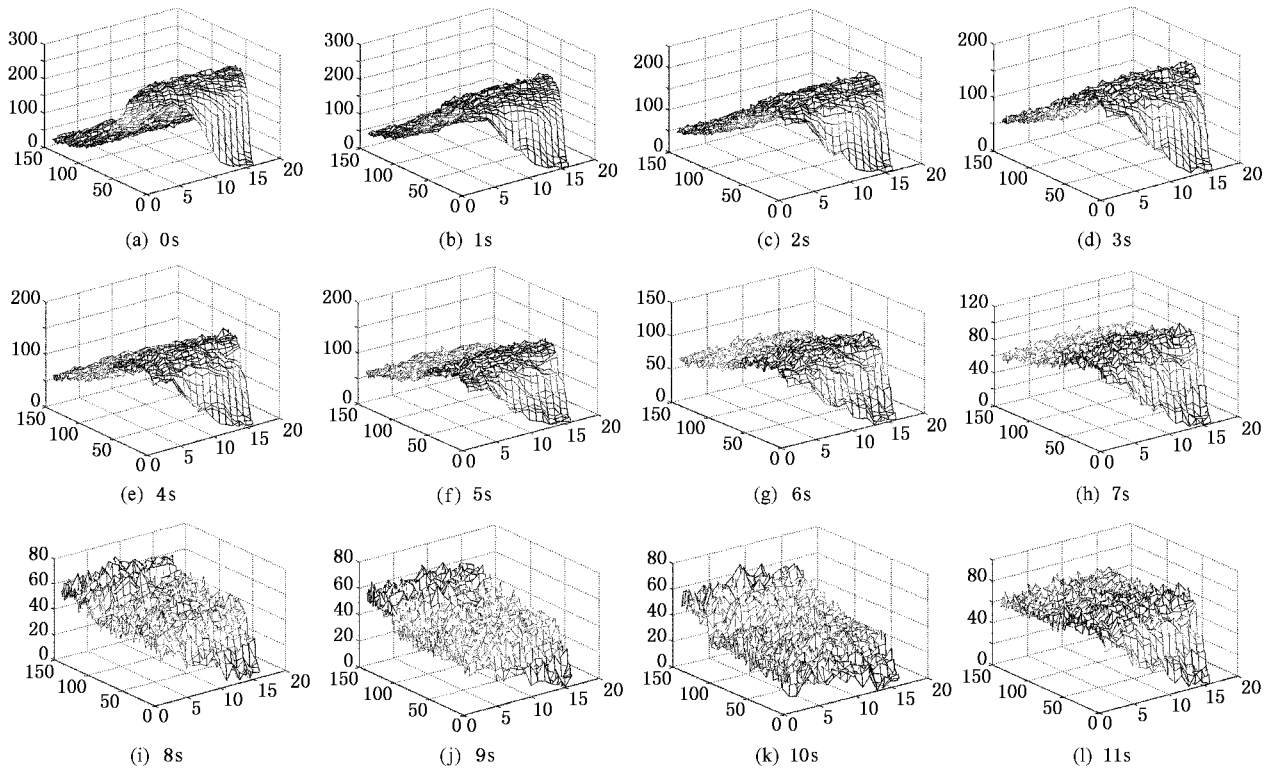


图 3 滑动液滴行进途中的三维红外辐射灰度分布

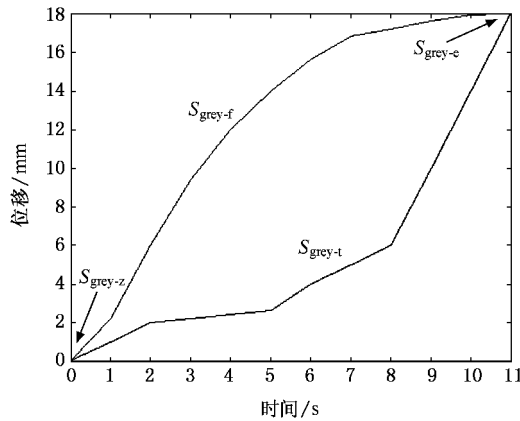


图 4 液滴灰度峰值位移与实际位移变化特性

移和实际位移重合外,在整个进程中的其他任意时刻,峰值位移 S_{grey-t} 和实际位移 S_{grey-f} 之间始终存在延迟,且变化特性有较大差异.从液滴实际位移 S_{grey-f} 变化曲线可以看出,液滴滑动速度开始较快,然后逐渐减慢,到最后阶段趋于平缓,直到停止,其主要原因在于在滑动过程中,液滴体积、重量逐渐减小,其重力与吸附力的差值变小,直至为 0,速度逐渐减小.从液滴峰值位移 S_{grey-t} 的变化曲线可以看出,红外观测位移表现出先慢后快的趋势,主要原因是液

滴滑落过程中红外热像存在“彗尾”现象(如图 3),使得红外峰值不一定处于液滴内部,而有可能存在“彗尾”中.随着液滴实际滑动速度的逐步减慢,红外峰值逐步向液滴中心靠拢,最终重合,所以会表现出先慢后快的趋势.

3.3. 快速运动(0.5 m/s) $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴的红外辐射特性

图 5 是 GaAs 表面快速运动 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴的三维红外辐射灰度分布及其变化特性,液滴直径约为 2 mm,滑动速度大于 0.5 m/s,整个观测时长为 20 s,液滴行进约 7 cm 后滑出监测区域.可以发现,速度增快后,其红外辐射特点与慢速时截然不同,液滴自身还未与 GaAs 发生反应便脱离了监测区域,因此,快速运动时,主要表现为残留液膜的红外辐射特性.通过计算机对红外监测原始数据进行处理,可以得到运动轨迹快速下降和逐渐上升阶段任意时刻的三维红外灰度分布,如图 5 所示.缓慢下降阶段可以同样获得.图 5(a)–(f)提供了 0.1, 0.2, 2.3, 3.8, 6.5 和 8.9 s 时的三维灰度分布.

从红外三维灰度分布图,我们可以发现,液滴流过 GaAs 基片表面后,轨迹内、外侧温度并非陡然变

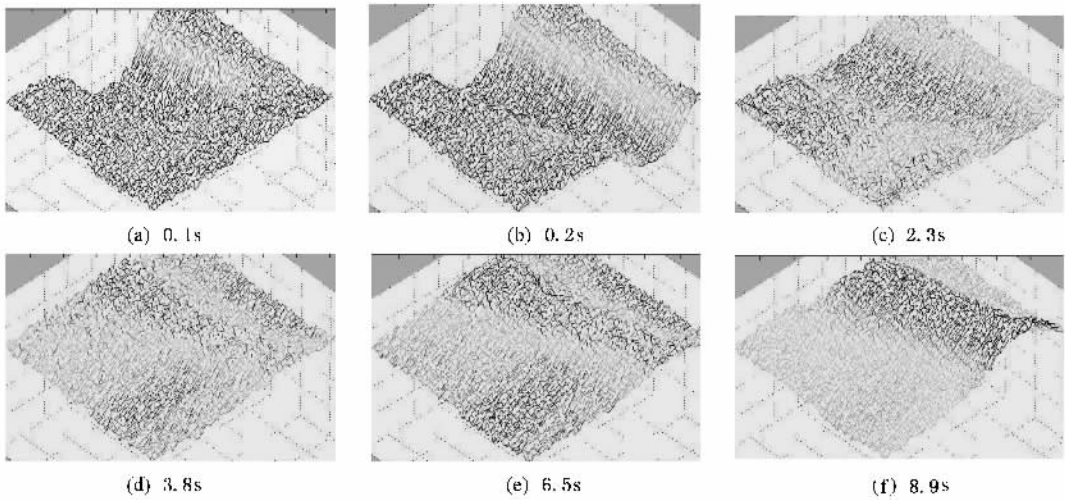


图5 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴滑过 GaAs 后残留液膜痕迹升温过程的三维红外灰度分布

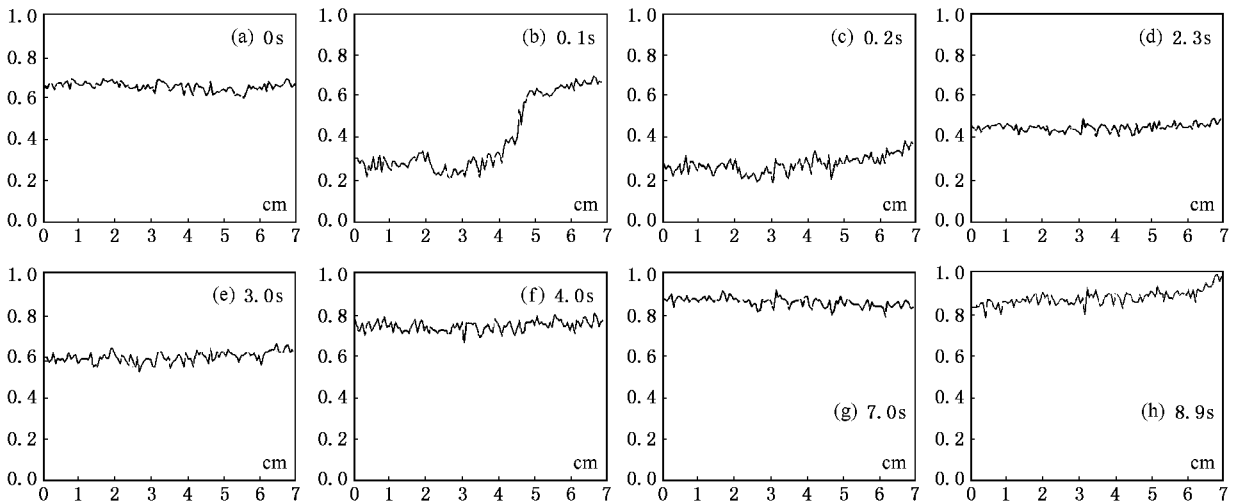


图6 运动轨迹上各横截面归一化灰度峰(谷)值的分布与变化特性

化,而是从轨迹边缘直到轨迹中心点表现出沿半椭圆面的平缓过渡特性,直到轨迹中心的灰度峰(谷)值,与液滴的形状非常类似.在快速下降阶段(图 5(a)(b)),存在灰度谷值,与液滴中心所在位置基本重合,这是由于液滴-基片接触面各点热传导差异、液滴内部不同厚度引起的热对流差异以及液滴表面各区域散热差异等几方面的原因造成的,这为液滴热环境模型的建立与判别提供了红外观测依据.在逐渐上升阶段,灰度谷值点将逐渐变为灰度峰值点,直到峰值点达到最大值(图 5(c)-(f)) 轨迹中心的温度高,向两侧逐渐降低,这与热量在固-液表面能应力作用下的中间汇聚特性有关系,这对固-液表面线形或微面液膜热模型的建立提供了新的研究手段.

我们将整个液膜轨迹的中心灰度峰值提取出来,获得任意时刻的灰度分布及其随时间的变化特性,如图 6 所示,从图 6 中可以更加清晰的看出残留液膜温度先下降,后上升的特点,在 0.2 s 时,液膜未与 GaAs 基片发生反应,灰度谷值达到最小值,然后随着反应的进行,化学热逐步释放,温度回升,至 8.9 s 时达到最大值.该方法可以近似的获得化学反应启动时长约 0.2 s,反应完毕时间约为 8.9 s.

4. 结 论

液滴的特性研究有着相当的难度,国内、外学者往往结合自身的研究领域,寻求对液滴特性的深入理解,本文利用红外热像实时监测系统,研究了

GaAs 表面不同运动状态(包括静止状态、缓慢运动状态、快速运动状态)下 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 液滴的红外辐射特性,并对实验结果和研究价值进行分析.据我们所知,该研究方法及相关实验结果,国内、外文文献均未见报道.

从液滴自身特性而言,主要的实验结论包括:静止状态时,反应生成热在液滴内部向上对流,液滴顶部为红外辐射灰度峰值,并向液滴边缘陡降,同时,生成热将沿 GaAs 基片向周边扩散;缓慢运动时,液滴后存在类似于“慧尾”的热残留现象,表现为温度降低、灰度峰值与液滴运动同向的“双重运动特性”,

灰度峰值位移曲线与液滴实际位移存在差异,温度最高点有可能位于“慧尾”中;快速运动时,液滴未与 GaAs 反应便脱离基片,表现为“液膜轨迹”现象,辐射灰度从液膜边缘到液膜中心为半椭圆面的平缓过渡,并分析了轨迹中心灰度值的分布与变化特性.

除此之外,液滴运动热行为红外监测方法的提出,在推动液滴自身研究的同时,也将对众多领域的研究起到一定的推动作用,限于篇幅,文中只做了简要的引入,无法详细展开深入说明,随着研究的进一步发展,我们认为,将推动红外技术与材料科学、化学科学等学科交叉融合的进程.

- [1] Kwong V H , Mossman M A , Whitehead L A 2004 *Appl. Opt.* **43** 808
- [2] Park H C , Byun K T , Kwak H Y 2005 *Chem. Eng. Sci.* **60** 1809
- [3] Fernandez-Nieves A , Link D R , Rudhardt D , Weitz D A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105503-1
- [4] Wood T A , Gleeson H F , Dickinson M R , Wright A J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4292
- [5] Hu G Q , Zhang X S , Bao D S , Tang X W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4277 (in Chinese) [胡国琦、张训生、鲍德松、唐孝威 2004 物理学报 **53** 4277]
- [6] Geng C Y , Wang C Y , Zhu T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1320 (in Chinese) [耿翠玉、王崇愚、朱 2005 物理学报 **54** 1320]
- [7] Liu Y Z , Luo C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真、罗成林 2004 物理学报 **53** 592]
- [8] MacDowell L G , Virnau P , Muller M , Binder K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5293
- [9] Rivera A L , Palomino M R , De Icaza M , Lozada-Cassou M , Castano V M 2005 *Phys. Rev. E Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* **71** 036603
- [10] Ha J W , Park I J , Lee S B 2005 *Macromolecules* **38** 736
- [11] Dick V P , Loiko V A 2004 *J. Phys. D* **37** 1834
- [12] Fujiwara H , Kondo M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 032112
- [13] Fan C , Ye Y T , Jiao S L , Liu L , Chen Z L , Wu Y F , Wang Y L , Tian X 2006 *Guangdianzi Jiguang* **17** 875 (in Chinese) [范超、叶玉堂、焦世龙、刘霖、陈镇龙、吴云峰、王昱琳、田晓 2006 光电子激光 **17** 875]

Infrared characteristics of acidic droplet in different movement states on the surface of GaAs^{*}

Liu Lin[†] Ye Yu-Tang Wu Yun-Feng Fang Liang Lu Jia-Jia

(School of Opto-electronic Information , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)

(Received 21 June 2006 ; revised manuscript received 23 November 2006)

Abstract

Using the infrared thermal image real-time monitoring system developed independently in our laboratory , the infrared characteristics of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ droplet in different movement states on the surface of GaAs substrate is studied , including , for instance , the static state , the slow motion state and the quick motion state . The obtained experimental results and the merit of our system are discussed . The main conclusions drawn from the experiments includes : In the static state , the created heat produces convection inside the droplet , the peak value of infrared radiation distribution is located at the top of droplet and the heat diffuses to the ambient along GaAs substrate , which causes the radiation to drop steeply at the edge of droplet . In the slow motion state , the residual heat phenomenon revealing as “ comet tail ” is observed when the droplet moves across the substrate surface , and as the temperature decreases , the radiation peak “ co-moves ” with the droplet in the same direction , in addition , the displacement curve of the radiation peak lags behind the actual displacement of the droplet and the maximum temperature may appear in the “ comet tail ” . In the quick motion state , the phenomenon shows as “ liquid film trace ” because the droplet leaves the substrate without reacting with GaAs , and the value of infrared radiation varies smoothly , showing in the gray-scale pattern as a half ellipse extending from the edge to the center of liquid film . The distribution and characteristic variety of grey-scale in the center of the trace is also analyzed . The proposed infrared monitoring system of thermal behavior of moving droplets will prompt the research of the droplet itself as well as the interdisciplinary studies , in which , for example , the infrared technology being introduced into material sciences and chemistry sciences and so on .

Keywords : infrared thermal image , real-time monitoring , droplet , GaAs

PACC : 0762

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60277008) , the Research Foundation from Ministry of Education of China(Grant No. 03147) , the Science and Technology Foundation of defence Key Laboratory of China(Grant No. 514910501005DZ0201) and the Science and Technology Bureau of Sichuan Province , China(Grant No. 04GG021-020-01) .

[†] E-mail : juanxiul@uestc.edu.cn