

空间熔体材料科学:实践十号返回式科学实验卫星

尹志岗¹ 张兴旺^{1,†} 潘秀红²

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室 北京 100083)

(2 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

2016-03-23 收到

† email: xwzhang@semi.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20160401

Crystal growth from melts: materials science program in the SJ-10—recoverable scientific experiment satellite

YIN Zhi-Gang¹ ZHANG Xing-Wang^{1,†} PAN Xiu-Hong²

(1 Key Lab of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

摘要 微重力为深入研究被地面重力掩盖的物理现象提供了难得的机遇。特别是,由于浮力对流得到抑制,同时非接触生长更易实现,空间微重力环境有助于制备组分均匀、低缺陷浓度的合金晶体。基于此,实践十号卫星材料科学项目重点关注如下议题:(1)高质量半导体三元合金晶体生长;(2)金属合金的凝固、缺陷控制及界面现象研究;(3)熔体润湿性及金属基复合材料的合成。卫星在轨期间,各科学实验将依托于温场精确、样品位置可控的空间多功能炉,依次有序开展。基于项目研究,不但有望在晶体生长机理方面形成新见解,还有助于改进地面材料制备工艺。

关键词 微重力, 晶体生长, 浮力对流, 非接触生长

Abstract The absence of gravity-dependent phenomena in microgravity allows an in-depth understanding of fundamental events that are normally obscured on earth. Of particular interest is that the low-gravity environment aboard the space provides a unique platform to synthesize alloys with homogeneous composition distributions and low defect concentrations, due to the much reduced buoyancy-driven convection and the easy realization of detached growth. Motivated by these facts, the materials science program in the SJ-10 recoverable scientific experiment satellite mainly focuses on the following issues: (i) the growth of ternary compound semiconductors with uniform composition and low defect density, (ii) solidification, defect control and interfacial phenomena of metal alloys, and (iii) the wettability of molten metal and preparation of metal matrix composites in space. The series of scientific experiments will be carried out successively in the same multiple materials processing furnace with precise controls on the sample position and the temperature gradient. We hope our program not only provides new sights into the crystal growth mechanism, but also guides the terrestrial crystal preparations.

Keywords microgravity, crystal growth, buoyancy-driven convection, detached growth

俗语云，“工欲善其事，必先利其器。”人们在工具层面的不懈追求，极大地推动了人类社会自身的发展。而材料则是一切工具的基础，它构成了文明进步的基石，见证了人类历史的沧桑巨变。随着材料科学的车轮滚滚向前，人类告别了刀耕火种的石器时代，踏过了金戈铁马的金属时代，迈入了信息爆炸的硅器时代。借助于材料科学的大发展，人类生出了翅膀，穿上了潜衣，飞天探海，无所不能。这些新技能反过来又以前所未有的深度和广度塑造着人们对于材料科学的认知。特别值得一提的是，从上世纪60年代人类进入太空开始，空间材料就作为一门新学科应运而生^[1, 2]。太空是一种物理上的极端环境，微重力是其迥异于地面的最大特点。严格意义上，重力加速度小于 $10^{-6}g_0$ (g_0 为地面标准重力加速度)时才能称为微重力，广义上则常将标准放宽到 $10^{-3}g_0$ 。世界各国学者争相利用太空开展材料科学研究，涉及的材料种类多达上千个，一方面旨在揭示微重力环境特有的或在重力条件下被掩盖的现象及规律，另一方面寄望发掘出地面材料所不具备的潜在性能。1987年，我国科学家利用返回式卫星进行了GaAs等晶体的生长，标志着我们也正式

加入到了空间材料科学的竞赛^[3]。近三十年来，我国空间材料科学从无到有，克服了重重困难，收获了累累硕果。今年4月6日将要发射的实践十号卫星，也搭载了熔体材料科学试验项目。空间材料科学有什么特点？这次搭载试验又有哪些研究内容？下面我们一一作介绍。

1 空间材料科学特点

1.1 扩散机制为先，浮力对流靠边

想象一盆水，里面充满了钢球。生活经验告诉我们，钢球将下沉，布满盆底。这一事实揭示了浮力对流(沉降)的实质：与重力相关。到了太空，这一生活经验将会被颠覆——钢球功力大涨，在水中可以象火龙果的种子，弥散分布。没有了重力，由重力驱动的浮力对流自然消失了。扩散过程是一个柔弱的姑娘，敌不过浮力对流这条莽汉，当浮力对流离开时，她才终于展示出自己的力量。根据晶体生长理论，由纯扩散过程支配的质量输运过程有助于得到组分均匀的晶体^[4]。所以，科学家在利用微重力生长晶体时，组分均匀

这一目标总是排在前面。在微重力环境下，研究复合材料的科学家终于可以不费吹灰之力，也能使得两相形影相依，生死不离。半导体材料学家与微重力交道打得更多，只有组分均匀了，批量半导体器件之间的性能差异才最小。图1所示为半导体InGaSb空间材料和地面样品的对比^[5]，两者的差别还真不算小。

1.2 Marangoni对流，犹抱琵琶半遮面

在一些空间晶体中，人们吃惊地观察到令人厌恶的生长条纹。由于浮力对流消失，人们曾乐观地预计微重力条件下晶体将不会出现生长条纹。很显然，有时候情况并不那么乐观。经过研究，这种现象背后隐藏的秘密

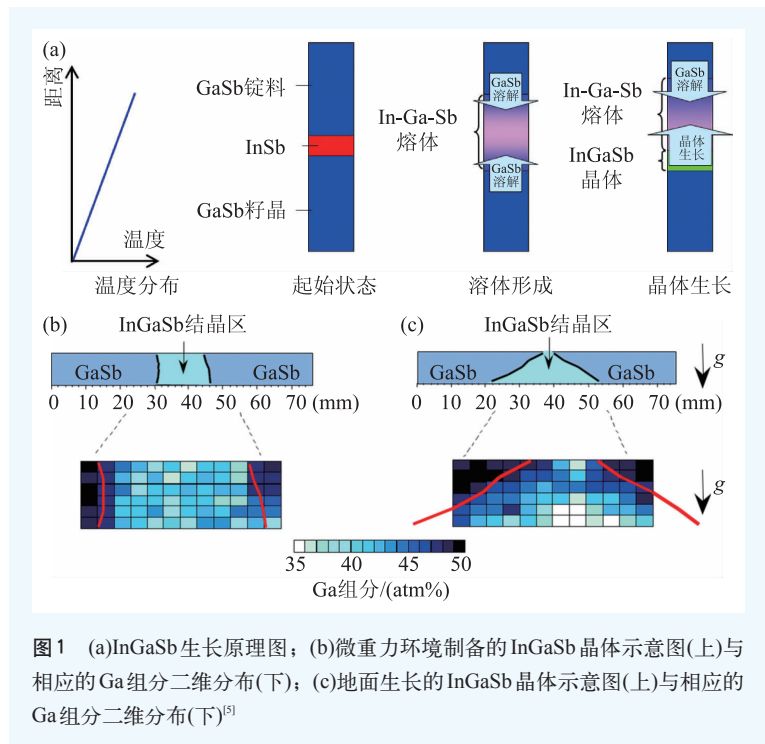


图1 (a)InGaSb生长原理图；(b)微重力环境制备的InGaSb晶体示意图(上)与相应的Ga组分二维分布(下)；(c)地面生长的InGaSb晶体示意图(上)与相应的Ga组分二维分布(下)^[5]

——Marangoni对流，浮出了水面^[6, 7]。Marangoni对流与重力无关，但在地面重力环境下，它经常羞羞答答藏身于浮力对流身后，不见庐山真面目。微重力自身并不能确保Marangoni对流抛头露面，要想一睹其芳容，还要伸出自由表面的橄榄枝。Marangoni对流是与表面张力梯度有关的流体力学现象，因此还要满足自由表面这一条件。在Marangoni对流研究上，材料科学家“分裂”了。一派“咬牙切齿”，必欲除之而后快；一派“图谋不轨”，绞尽脑汁大献殷勤。尽管两派都“居心叵测”，但努力终有回报，Marangoni对流及相关的物理现象已经不再那么神秘了。

1.3 非接触但合作，完美晶体的秘诀

布里奇曼法装置简单，成本低，是当前主流的晶体生长技术之一。但其缺点也很明显——生长过程中熔体会与坩埚壁接触，由于二者热膨胀系数不同，熔体凝固时接触处易产生局部应力，成为位错等缺陷的策源地。类似的现象在生活中其实随处可见。例如，水结冰后可把水缸胀裂，水缸的裂纹其实就可看作是由应力造成的宏观“位错”。人们尝试了多种方法，如低熔点的 Be_2O_3 液封技术等^[8]，来消除器壁接触的影响，但效果难言理想。最完美的解决途径是无接触生长(detached growth)^[8, 9]。所谓无接触并不是熔体在生长过程中不与坩埚壁接触，而是指生长完成的晶体与器壁之间会存在一个小缝隙(10^{-5} m量级)，如图2所示。尽管微重力并不是无接触布里奇曼生长的必要条件，但确实是最理想的条件。当然，微重力并不保证一定发生无接触生长，还有一个硬性要求需要满足： $\theta + \alpha \geq 180^\circ$ (θ 和 α 分别定义为浸润角和生长角，见图2)。由于半导体材料生长角一般小于 30° ，所以熔体的浸润角通常要大于 150° 才可观察到非接触布里奇曼生长。这事确实不容易，但由于可以降低晶体缺陷密度(图3)^[10]，有机会人们还是会打破头抢着去做。中国科学院的科学家利用空间GaAs单晶制备的场效应晶体管性能大大优于地面器件，体现出了微重力

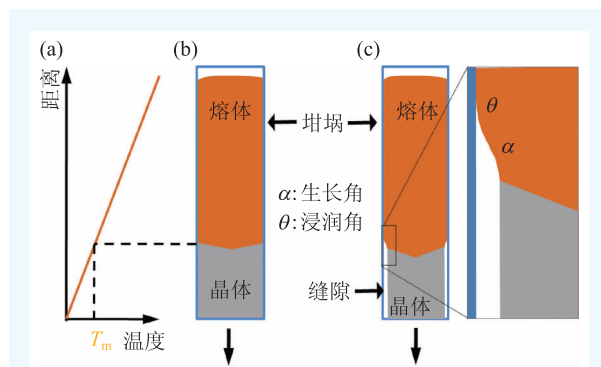


图2 (a)常规布里奇曼法对应的温场分布；(b)常规布里奇曼法晶体生长示意图；(c)非接触布里奇曼法晶体生长示意图^[8]

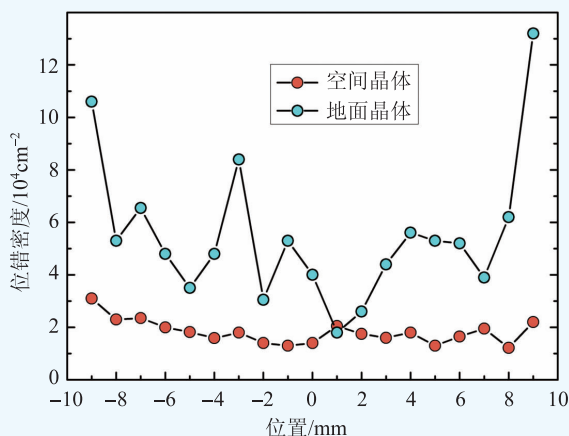


图3 地面制备与空间生长的GaAs晶体位错密度，二者温控工艺、试验装置完全相同^[10]

在缺陷控制方面的优越性^[11]。

2 实践十号熔体材料科学项目

2.1 做什么

根据实践十号卫星空间资源禀赋以及当前空间材料科学发展的特点，我们凝炼出了三大类方向。研究方向的遴选遵循“以科学问题为牵引，基础与应用并举”的原则，基本涵盖了目前国际上最为关注的空间熔体材料课题。这三大方向包括：多元半导体合金、金属合金凝固及其界面现象、金属基复合材料，每一方向又包含若干个子方向。图4简略概括了本项目构成。

2.1.1 多元半导体合金

空间半导体材料科学前沿已由单质半导体、

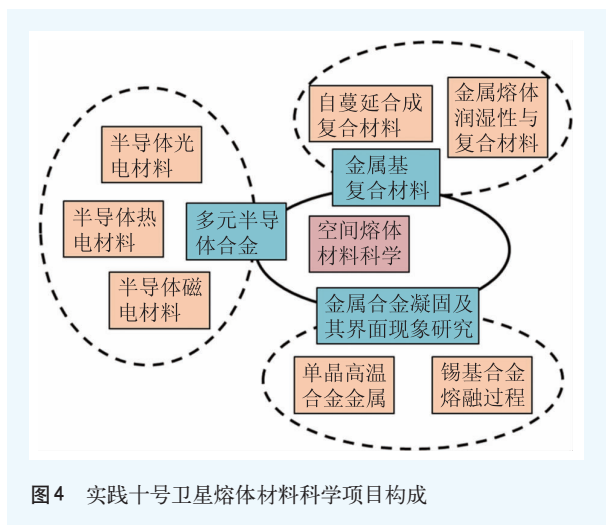


图4 实践十号卫星熔体材料科学项目构成

二元半导体转向了更为复杂的多元半导体。与这一发展趋势相适应，实践十号科学平台将分别就多元半导体光电、热电和磁电材料展开研究。

(1) InSb基三元半导体光电材料

InSb是一种极为重要、极具代表性的半导体材料。在所有III-V族半导体中，InSb的载流子有效质量最小、载流子迁移率最高、光学带隙最小、晶格参数最大^[12]。通过合金化的技术手段，人们轻而易举就能实现对其性能的调控。这些特性决定了InSb基多元合金是进行共性科学问题研究的理想载体，由之得到的基本规律可以很容易推广到其他半导体体系。本项目选择了两种材料：InGaSb和InAsSb，前者可应用于热光伏技术^[5]，后者则有望在红外探测领域一展身手^[12]。除了组分均匀性、低缺陷浓度等常规需求，我们还将关注组元有序性与带隙的关系。III-V族半导体合金的带隙并不随组分单调变化，而是具有“碗口效应”，即在特定的化学配比下达到最小。组元有序性是打开“碗口效应”秘密的钥匙^[13]。

(2) GaMnSb磁性半导体

所谓磁性半导体，就是向半导体中掺入过渡族磁性离子而构成的合金。通过磁性半导体，人们可以借助电场调控磁性能，或者通过磁场调控电性能，这对于新一代信息处理和存储技术有极大的吸引力^[14]。迄今为止，磁性半导体相关研究结果极不统一，某些体系有内禀铁磁性甚至都无定论。理论方面，以载流子为媒介的间接交换模

型是主流，但双交换机制也不乏支持者^[15, 16]。微重力环境有助于消除非故意掺杂缺陷、第二相颗粒的影响，有利于抑制掺杂原子反常占位，同时高质量的空间晶体也可以为机理研究提供更好的载体。

(3) Bi₂Te₃基热电半导体

Bi₂Te₃通常采用区熔法来制备，其热电性能一般，难以满足商业化应用的要求^[17]。合金化是提高Bi₂Te₃热电性能的有效途径，却使得其化学成分越来越复杂，突显了重力条件下区熔的固有问题——浮力对流和壁附效应，使区熔生长的Bi₂Te₃基材料的成分和热电性能波动很大。通过俄罗斯“光子号”卫星开展的研究表明，空间微重力有望解决这一问题^[18]。在前期工作的基础上，我们优化了Bi₂Te₃基材料的组分和掺杂类型，期望其热电性能能够向更高的纪录冲击。除此之外，我们还将重点关注缺陷的形成、演化及其与体系热电参数的内在关联。

2.1.2 金属合金凝固及其界面现象研究

(1) 单晶高温金属合金凝固

单晶高温合金是制造航空发动机叶片的关键材料，我国与国际先进水平差距较大。整个单晶涡轮叶片须由一个晶粒构成，且晶粒的[001]晶向与叶片轴向的偏差不能超过15°。晶粒内包含定向凝固时形成的互相平行的枝晶，枝晶的间距越小则叶片的高温强度越好^[19]。枝晶和缺陷(雀斑等)的形成都与重力场密切相关，同时由于地面上扩散过程和重力场的叠加，使得单晶高温合金凝固机理的研究也变得十分困难。我们拟借助微重力环境抑制由重力引起的熔体对流、比重偏析和沉积，揭示雀斑形成的原因，澄清扩散和对流对合金元素偏析的贡献，并将研究结果用于改进地面工艺。

(2) Sn基合金熔融过程的界面现象

在电子封装密度不断提高和电子设备微型化的趋势下，Sn基合金晶须的自发生长已成为电子器件失效的重要原因。在空间高真空环境下，由晶须短路引起的火花会使Sn原子气化并引发等离子电弧，后者能够持续导通大电流，最终酿成灾难性事故！因此研究Sn基合金在微重力条件下熔融过程中的界面现象，包括熔化过程的相变界

面、熔体的表面张力及与器壁的润湿性、凝固过程的界面与微观结构形成,不仅能为揭示金属熔炼基本规律提供科学依据,而且对于控制晶须自发生长、开发高品质无铅焊锡、消除电焊与电镀缺陷、改善镀层工艺等都具有重要的指导意义。

2.1.3 金属基复合材料

本项目重点关注两个方面:金属基复合材料制备中的界面问题及新型制备方法的研究。

(1)金属熔体润湿性与复合材料制备

润湿性是熔体的重要物理参量,通常以液滴和固态基片之间的接触角来表征^[20]。润湿问题及界面层的反应动力学是液/固界面设计的核心,是复合材料制备能否成功的关键。重力场中形成的对流扰动和沉浮效应直接影响液/固界面的原子扩散和迁移,还改变了液/固界面处的传热和传质效应。空间微重力环境为复合材料的界面设计提供了新的学术思路和实验条件,我们拟选择新型钛基合金和 Al_2O_3 分别作为基体和增强相,重点探讨微重力条件下复合材料的界面形成机理、增强相分布、合金熔体与增强相间的润湿性和液/固界面交互作用等问题。

(2)自蔓延高温合成金属基复合材料

自蔓延高温合成是指利用反应物之间的化学反应热来自加热制备材料的技术。反应物一旦引燃,便会通过自传导过程向未反应区域自动传播。相较传统的外部温场加热驱动形成复合材料的方法,自蔓延高温合成更简易节能,非常契合空间试验的特点。自蔓延材料具有“泡沫化”特征,而“泡沫化”过程本身涉及气体的生成,因而会受到重力的严重影响^[21]。在微重力环境下,热对流受到抑制,有利于实现泡沫的均匀分布,因而对于增强材料的强度有重要作用。我们将研究泡沫化过程中气体形成的缘由,揭示重力场对于反应传导及材料微结构的作用,指导地基工艺改进。

2.2 怎么做

以上材料体系的应用需求多种多样,无论是温场模式、合成工艺,还是试样数量、测控要求

等,都存在较大差异。在目前的资源条件下,考虑到需求的多样性,必须研制一种多功能的新型空间材料生长装置,以满足多用户的实验需求。我们在实践十号卫星上搭载的材料生长设备,是一个叫做多功能材料合成炉的家伙,简称多功能炉。它是一个外观看起来约半米高、直径约300 cm的圆柱体,它的结构如图5所示。多功能炉的外围是一个薄壁的筒状壳子,称为真空密封单元,具有很好的密封性,可以确保内部处于真空状态。壳子里边共有三个部分(图5),分别是加热炉单元、样品管理单元、程序控制单元,整个机构非常类似于一个左轮手枪。加热炉单元具有一个直径18 mm的炉膛,像是左轮手枪的“枪管”,这个枪管中最高可加热到950℃的高温,空间晶体的生长就是在这个高温枪管中完成的。通过控制枪管中的温度,可实现晶体材料的熔化和凝固,从而在空间微重力条件下制备出地面难以合成的高质量晶体材料。

样品管理单元类似于左轮手枪的“弹夹”,这个装置共有6个工位,换句话说,它一次能够装6颗“子弹”,即能够生长六种晶体样品。平时6种样品就存在这些弹夹中,我们称之为料舱(图5)。当其中某个样品需要进行生长时,就将该样品的料舱对准“枪管”并慢慢将“子弹”推进“枪管”中,然后枪管加热到高温,按预定工艺实现这个工位样品的生长。这套装置的提拉速度,也就是“子弹”在“枪管”中的运动速度,可以控制在每小时2 mm到120 mm,最大的移动距离是178 mm。以这种形式完成一个样品的高温实验后,可以把该样品退回到它所在的“弹夹”中,然后如左轮手枪那样,转动弹夹使得第二个样品料舱到位并将样品送进“枪管”中进行实验,这样可依次完成6个料舱中的样品实验。细心的读者会发现,“子弹”的个数要比我们介绍的研究子方向数量少。没错,为了节省空间资源,我们通过结构优化,把某些子方向的样品组合到一起,“合二为一”了。

上述的“弹夹”转位、样品输送、“枪管”加热等一系列动作,均由图5中的程序控制单元

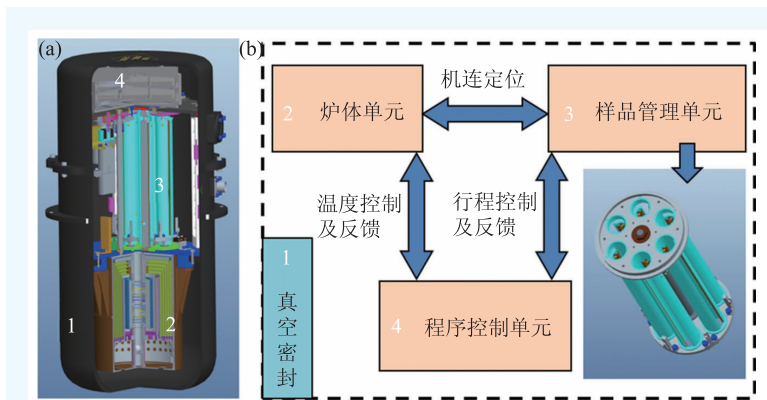


图5 (a)实践十号卫星熔体材料科学项目多功能炉示意图；(b)多功能炉各构成部分之间的接口连接关系

发号施令完成。程序控制单元是这套装置的“大脑”，由许多元器件及集成电路构成，而这些构件又可以看作是“脑细胞”，也分别具有不同的功能。程序控制单元不但控制着整个多功能炉的所有功能和动作，还负责与外界的信息传输和交流，多功能炉的供电以及实验数据向地面的传输均是通过这个“大脑”与卫星系统联系来完成的。

3 我国空间材料科学的未来展望

作为空间资源综合开发与利用的重要组成部分，空间材料科学一直受到我国返回式卫星和载人航天工程的高度重视。通过几代科学家的努力，我国空间材料科学取得了一系列重要的成就，推动了相关领域的研究水平跨上新台阶。百尺竿头，不进则退，如何进一步提高我国的空间

材料科学水平，值得每一个研究人员深思。以往空间材料科学更注重具体问题的研究，现在则越来越体现出大科学的特点。面对新的研究形势，我们也需采取有效的应对措施：

(1)重视科学装置的研制，研究经费可适度倾斜。要做出原创性的高水平工作，配备有各种原位观察与检测手段的生长装置是基础。

(2)布局不求全面，立足于我国具有优势的少数几种材料(如半导体光电材料)，进行系统性研究，把工作做细

做透。取得实质突破后，以点带面，自然会使我我国空间材料科学研究水平迈向新高。

(3)学科交叉是创新之源。与流体力学、生物等学科的研究人员展开密切合作是今后的重要发展趋势。

(4)理论工作要加强。理论研究具有内生性，可以大大带动实验研究。理论方面能够持续取得突破，我们的研究后劲才会更足。

返回式卫星作为搭载平台，为我国空间材料科学事业的进步做出了巨大的、不可替代的贡献。随着我国载人航天的发展及空间站的建设，必将会有更多原创性的工作不断涌现出来。我们拭目以待。

致谢 感谢李小亚、李宏、余建定、刘金来及丁际力等项目研究人员在本文撰写过程中提供的帮助。

参考文献

- [1] 胡文瑞. 中国科学院院刊, 1990, 2: 95
- [2] Witt A F *et al.* J. Electrochem. Soc., 1978, 125: 1832
- [3] 陈万春, 宋友庭. 科技导报, 2012, 30 (02): 42
- [4] Lin L Y *et al.* J. Cryst. Growth, 1998, 191: 586
- [5] Yu J D *et al.* Microgravity Sci. Technol., 2016, DOI: 10.1007/s12217-016-9493-x
- [6] Benz K W, Dold P. J. Cryst. Growth, 2002, 237-239: 1638
- [7] Duffar T *et al.* Cryst. Res. Technol., 1999, 34: 457
- [8] Croll A, Volz M P. MRS Bull., 2009, 34: 245
- [9] Duffar T *et al.* J. Cryst. Growth, 1990, 100: 171
- [10] Chen N F *et al.* Mater. Sci. Eng. B, 2000, 75: 134
- [11] Chen N F *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 478
- [12] Peng C T *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 242108
- [13] Kurtz S R *et al.* Phys. Rev. B, 1992, 46: 1909(R)
- [14] Dietl T. Nat. Mater., 2010, 9: 965
- [15] Dietl T *et al.* Science, 2000, 287: 1019
- [16] Grey A X *et al.* Nat. Mater., 2012, 11: 957
- [17] Konig F. Cryst Res. Technol., 1998, 33: 219
- [18] Zhou Y F *et al.* J. Cryst. Growth, 2010, 312: 775
- [19] Gu P J *et al.* Met. Mater. Trans. A, 1997, 28: 1533
- [20] Kaiser N *et al.* J. Cryst. Growth, 2001, 231: 448
- [21] Tanabe Y *et al.* J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., 1996, 13: 234