

中国科学院空间材料科学的重要成果

李和娣*

(中国科学院基础科学局 北京 100864)

摘要 总结了该院有关研究所在空间材料科学中的砷化镓单晶空间生长及其地基研究、光电子晶体的空间生长及其地基研究、空间金属合金凝固和物理化学特性及其地基研究、空间高温氧化物晶体生长研究及空间和地基实验硬件研制等方面取得的重要成果,并提出该院空间材料科学的发展方向。

关键词 空间材料科学, 研究成果

自人类开始空间活动以来,空间材料科学和技术一直是空间科学研究的重点和热点,受到世界各国材料科学家的极大重视。中国科学院在国家航天领域高新技术和国家重大基础研究等方面,经过十多年的努力,在空间材料科学的研究中,已涉及到材料科学中的许多方向,具有了一定的规模,建成了一支开拓进取、知识结构全面、科研、技术和测量齐全的研究队伍,在空间材料科学的研究中非常活跃。自 1987 年开始,在我国返回式卫星上进行半导体单晶材料的搭载实验以来,进行了多次不同方向上的空间实验,取得了一系列重要成果,同时在地面开展了大量的微重力环境下材料科学实验和理论的研究。

1 空间材料科学研究的重要成果

60 年代末,前苏联首先在空间进行了金属熔化实验。70 年代初,美国 NASA 研究计划的一部分, Witt 等人先后在 SkyLab 和 Apollo Soyuz 飞船上生长了 InSb 和 Ge 的晶体。1987 年,中国科学院半导体材料科学家林兰英院士领导的科研集体率先在我国自行研制的返回式卫星上生长了掺 Ge 的 GaAs

晶体。随后,美国和俄罗斯等国也分别进行了 GaAs 晶体的空间生长研究。

1.1 砷化镓单晶的空间生长及其地基研究

(1) 砷化镓单晶空间生长结构特性的改善。半导体研究所科研集体在我国自行研制的返回式卫星上已成功地生长了 5 次砷化镓单晶,最大的达 $\Phi 20\text{mm}$ 的半绝缘砷化镓晶体 SI-GaAs ,实现了空间生长大直径砷化镓晶体的形貌控制。

晶体在空间生长时的过热熔化会产生 As 气泡,它是破坏空间生长砷化镓晶体形貌的主要原因。As 的气泡可使浮区生长的熔区断裂,造成限制生长晶体的表面形貌破坏或产生空洞。为改进空间生长砷化镓晶体的形貌,设计了一种新的完全限制熔区的安瓿,并采用功率移动改变熔区的方法,既可以阻止熔区断裂,又可将 As 气泡输运到生长容器的冷端。此技术可使 As 气泡在晶体内产生的空洞显著减少,阻止了空间生长晶体表面形貌的破坏。单晶的结构特性得到了改善,实现了空间生长砷化镓晶体的等径控制。

* 中国科学院基础科学局数学、力学、天文处处长
收稿日期: 2001 年 10 月 13 日

空间生长的砷化镓单晶是以在地面用液封拉法 LEC 生长的半绝缘砷化镓单晶 SI-GaAs 为原料, 经过重新熔化、再结晶生长的。晶体生长采用布里奇曼方法, 由电子动态控制熔区的移动, 即使用功率移动晶体生长炉避免了机械移动产生的扰动, 保持空间的高微重力水平, 并在一段时间内, 晶体生长温度的控制令人满意, 获得了一部分单晶, 空间生长砷化镓单晶的位错密度低于籽晶, 并优于地面生长直拉砷化镓的平均水平, 空间生长砷化镓单晶中的应力也比地面生长直拉砷化镓单晶的应力要小。

(2) 半导体单晶空间生长地面模拟系统。目前, 力学研究所和半导体研究所合作研制成功了颇具特色优点的“磁场直拉单晶炉”以及“液相外延生长系统”, 这些装置可看作空间生长单晶的地面模拟系统, 也是对地面单晶生长设备的改进, 科技人员将研究磁场下熔体生长砷化镓单晶的最佳工艺, 改善砷化镓单晶的化学配比和均匀性, 进行磁场对砷化镓单晶生长过程熔体对流模式的数值模拟以及材料物理方面的研究, 生长了直径为 2 英寸的优质半绝缘砷化镓 GaAs 单晶, 研究了小 Prandtl 数 ($\text{Pr} \leq 1$) 熔体中磁场产生的抑制对流作用及其对单晶生长的影响。

1.2 光电子晶体的空间生长及其地基研究

(1) α 磷酸锂晶体和 GaSb 单晶的空间生长。物理研究所的科研集体利用搭载我国返回式卫星, 完成了三次成功的晶体生长实验。这是率先开展的 α 磷酸锂晶体的空间生长实验, 获得了多梨单晶体。通过采用显微照相、X 射线衍射、X 射线形貌等方法对晶体进行品质鉴定, 表明空间晶体样品的完整性优于地面样品, 空间晶体样品的杂质浓度分布比地面样品均匀。空间实验还发现, 在微重力条件下, 晶体光轴方向生长速率极化性能转换的临界 PH 值向碱性方向平移。空间晶体样品内没有观察到生长条纹。

(2) 晶体生长和材料制备过程的原位实时观察研究。物理研究所建立了激光全息干涉系统和 Mach-Zehnder 激光干涉工作台, 用于晶体生长的原位实时观察研究; 还建立了扫描电镜和红外辐射加热 X 射线原位观察台, 用于研究金属合金固/液前

沿动力学。他们用激光全息干涉系统, 研究了 KBr 晶体在凝胶体系中的成核过程, 获得了纯扩散晶体成核过程的特性信息。还研究了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体生长过程中的溶液分层的现象, 发现籽晶的方位明显影响到溶液的分层速度。他们将晶体生长系统和 Mach-Zehnder 激光干涉系统组合在一起, 研究了 TGS 晶体和 NaClO_3 晶体生长动力学过程, 观察到生长台阶的形态和界面形态的不稳定性, 发现自然对流和结晶驱动对流的相对取向的变化将明显改变固/液界面边界层特性。

(3) 空间晶体生长机制和计算机模拟研究。空间微重力环境提供了纯扩散晶体生长条件, 有利于获得杂质分体均匀的优质单晶体。为了深入探索杂质分凝机理, 物理研究所开展了杂质分凝效应研究和计算机模拟实验, 他们用有限元方法对多种晶体生长体系进行了数值计算, 发现重力水平明显影响固/液生长界面的平坦度。他们还研究了 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 晶体的杂质分凝现象, 用水溶液晶体生长方法生长了 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2$ 固溶体, 发现对于 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 两混合饱和溶液, 即使离子半径差达到 15% 以上, 仍然可以形成固溶体, 而且不同的晶面对于杂质离子具有选择吸附作用。

1.3 空间金属合金凝固、物理化学特性及其地基研究

(1) 金属合金的落管实验和空间凝固实验。物理研究所研制的 1.2M 和 20M 落管, 以 PdNiP 和 PdAuSi 等合金作为研究对象, 开展了合金成核、深过冷和亚稳相的研究。在 1×10^{-4} 氮气氛落管中, 制取了 $\Phi = 0.6 \text{ mm}$ 的 $(\text{Pd}_{43.5}\text{Ni}_{43.5}\text{P}_{13})$ 和 $(\text{Pd}_{77.5}\text{Au}_6\text{Si}_{16.5})$ 固溶体以及纯非晶态 $(\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20})$ 合金。为探索纯扩散条件下的凝固特征, 搭载我国返回式卫星, 完成了 $(\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20})$ 合金的空间凝固实验, 获得了 $\Phi = 3.4 \text{ mm}$ 的标准小球。从形状上看, 空间环境下制备的小球比地面的平滑。从结构和成分上看, 空间样品和地面样品都是由原生磷化物枝晶和三相共相混合物组成, 但它们的微结构有区别。空间样品中原生磷化物枝晶的体积在合金中的比例比地面样品大, 而且枝晶的结晶方位带有随机性。

在微重力条件下,胞的平均尺寸比地面样品中的大,这可能是起因于溶质边界层厚度变化。

(2) 空间金属合金凝固行为及物理化学特性研究。中国科学院金属研究所通过空间搭载实验及地面对比实验,研究了微重力和重力环境中液态 Ag-Cu-Sn 合金与固态 Fe 基片间的润湿性、熔体表面形貌及其与固态基片间的界面反应,研究结果表明:在空间微重力和地面重力场环境中, Ag-Cu-Sn 合金与 Fe 基片间的润湿性和固/液界面形貌都存在明显差异,重力场环境中存在的重力驱动对流和流体静压力对固/液界面反应有很大影响,空间微重力环境能够真实反映物理现象的本质。同时,在复合材料和定向合金的空间制备方面进行了大量研究,涉及微重力环境下颗粒增强复合材料、内生复合材料和定向凝固合金的空间凝固行为,重点探讨 Marangoni 对流对合金凝固组织的影响及空间皮壳技术制备定向共晶叶片的方法。利用无人飞船、返回式科学实验卫星及俄罗斯失重飞机等,在空间进行了 Al-Al₃Ni 共晶, Al-Bi, Al-Pb, Al-WC-17Ni 复合材料凝固的多次船载和搭载科学实验,取得了一系列较好的科研成果。建立了 20M 石英落管等配套实验设备,进行相关的物理化学性质研究、地面模拟实验和理论分析工作。

1.4 空间高温氧化物晶体生长研究

硅酸盐研究所的科研集体以透明氧化物单晶为材料,以高温晶体生长实时观察装置为主要设备,着重研究高温熔体流体效应及对界面生长动力学和界面稳定性的耦合作用。他们采用光学高温实时观察法,区分重力对流和平流-扩散两种不同的流体效应及研究这两种不同流体效应对晶体生长动力学的作用。通过晶体旋转生长实验,计算了质量、热量和动量交换区厚度。通过实验观察到空间高温溶液溶解时熔质的扩散形貌、表面张力对流形貌、胞状结晶均匀生长过程及共形貌以及高温氧化物熔体内稳态向非稳态表面张力对流全过程。提出了理论模型,指出溶质表面张力对流是空间胞状结晶在高温溶液内均匀生长的主要驱动力。目前,他们正以固/液界面的物理效应,主要是界面微观结构的尺寸、形态、晶向和均匀性为重点进行研究。

1.5 空间和地基实验硬件研制

为了完成短周期微重力环境和空间轨道材料科学实验,中国科学院国家微重力实验室和相关研究所的研究集体研制了设备先进的科学研究型百米落塔和 50 米落管实验设施,研制成功了多台地基实验硬件。例如,空间溶液晶体生长装置、空间可变温场电阻炉、金属合金熔炼与加工炉、电子束浮区生长炉、离子束溅射装置、超高真空合金净化装置、晶体生长过程原位实时观察装置以及红外辐射加热 X 射线原位观测系统等等,发展先进的实验诊断和测量技术,建立数据库,为空间材料科学提供研究和支撑服务。

2 我院空间材料科学发展方向

我院空间材料科学将沿着空间晶体生长和金属材料制备的方向发展。现阶段研究重点是:

2.1 新晶体和新方法探索

以半导体和光电子晶体为研究对象,发展在微重力条件下的从熔体中生长单晶体的技术;开展低温溶液晶体生长方法研究和地基模拟;进行空间晶体生长实验,探索在空间生长新型晶体和优质单晶体的实验技术;应用空间实验结果,改进地面单晶体的品质和生长技术。

2.2 金属合金和复合物研究

开展无容器技术和非晶亚稳相形成规律研究;研究杂质与液态的浸润特性;进行固化显微结构的观察与分析,探讨偏晶难混合合金的固化组织特性。

2.3 固/液界面前沿动力学研究

建立和发展探测界面前沿场分布的诊断技术;开展晶体生长和合金凝固动力学研究;探索固/液界面过程和流体对流/扩散过程的耦合效应;研究微重力条件下晶体生长机理和金属合金的凝固机制。

空间材料科学是国际空间科学研究中极具有应用潜力的重要领域,我院的空间材料科学将继续发挥我院相关研究所专业性深入、良好的分工和合作以及多学科的交叉、综合优势,进一步加强科学家之间的学术交流和联合研究,加强国际间的重大合作活动,为空间材料科学的学科发展、国家需求的目标以及社会的进步做出更大的贡献。