

文章编号: 1000-324X(2007)05-1019-05

Si-TaSi₂ 共晶自生复合场发射材料的定向凝固组织特征

崔春娟, 张 军, 苏海军, 王 红, 刘 林, 傅恒志

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用电子束悬浮区熔装置 (EBFZM) 制备了 Si-TaSi₂ 共晶自生复合场发射材料, 系统地研究了 Si-TaSi₂ 共晶的定向凝固组织特征. 当凝固速率在 0.3~9.0mm/min 范围内变化时, 均可获得 Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料, 具有高精度取向的 TaSi₂ 纤维在硅连续基体中均匀分布. 随着凝固速率的增大, TaSi₂ 纤维的直径和平均间距减小, 面密度和体积分数增大. 采用零功率法考察了不同凝固速率时的固-液界面形貌. 当凝固速率由 0.3mm/min 变化到 5.0mm/min 时, 固-液界面经历了平界面 → 浅胞状界面 → 胞状界面 → 平界面的演化过程.

关 键 词: 定向凝固; 电子束悬浮区熔; Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料; 固-液界面

中图分类号: TG244, O782 **文献标识码:** A

Microstructures of Directionally Solidified Si-TaSi₂ Eutectic *in situ* Composite for Field Emission

CUI Chun-Juan, ZHANG Jun, SU Hai-Jun, WANG Hong, LIU Lin, FU Heng-Zhi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The directionally solidified Si-TaSi₂ eutectic *in situ* composite for field emission was prepared with the electron beam floating zone melting (EBFZM) technique. The microstructure characteristic of Si-TaSi₂ eutectic was systematically investigated. The Si-TaSi₂ eutectic *in situ* composite, which has high-aligned and uniformly-distributed TaSi₂ fibers in the Si matrix, can be obtained when the solidification rate changes from 0.3mm/min to 9.0mm/min. With the increase of the solidification rate, the diameter and the inter-rod spacing of the TaSi₂ fibers are decreased, while the density and the volume fraction of the fibers are increased. The solid/liquid interface is studied by the zero power method as well. When the solidification rate varies from 0.3mm/min to 5.0 mm/min, the solid/liquid interface morphology has the following evolution processing: planar interface→shallow cell interface→cell interface→planar interface.

Key words: directional solidification; electron beam floating zone melting; Si-TaSi₂ eutectic *in situ* composite; solid/liquid interface

1 引言

场发射是在电场作用下由固体表面发射电子的一种“冷发射”技术. 1968 年 Spindt 等^[1]首先报道了性能良好的金属 Mo 微尖阵列, 自此场发射材

料的研究就一直是真空微电子学的研究热点. 当前场致发射材料研究的热点主要有半导体硅^[2,3]、金刚石薄膜^[4]以及碳纳米管^[5,6]等. 难熔金属硅化物如 TaSi₂、WSi₂、MoSi₂ 等具有很高的电导率、较低的功函数、且与硅有很好的结合强度, 是较好的

收稿日期: 2006-10-13, 收到修改稿日期: 2007-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50102004); 航空科学基金 (04G53048)

作者简介: 崔春娟 (1972-), 女, 博士研究生. E-mail: cjcui_16@yahoo.com

发射体材料^[7], 目前这一领域已有一些相关的研究报告. 上个世纪 80 年代 Ditchek 等人^[8,9] 用提拉法 (CZ) 考察了 Si-MSi₂ (M=W、Ta、Nb、Zr、Cr、Co) 二元共晶系的生长特性, 比较发现 Si-TaSi₂ 棒状体系最适合用做场发射材料. Kirkpatrick 等^[10] 还就 Si-TaSi₂ 共晶场发射材料的性能和应用开展了研究.

CZ 法是一种比较成熟的晶体生长技术. 然而已有的研究表明^[8,11], 这种技术也有很多不足, 例如: 由于生长条件在晶体不同部位的差异, 造成晶体溶质分布尤其是纵向不均匀; 不同凝固速率时 TaSi₂ 纤维的组织特征不明确; 较低的冷却速率也使得 TaSi₂ 纤维的特征尺度无法进一步细化, 纤维的体积分数不能调整等. Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料作为半导体金属共晶材料 (SME) 之一, 纤维平均间距是影响其场发射性能的关键因素^[8], 纤维间距越小载流子集中度越高, 场发射响应越快. 因此应当尽可能地使 TaSi₂ 纤维的平均间距足够小. 在 CZ 法的基础上采用电子束悬浮区熔法 (EBFZM) 来生长性能更好的 Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料, 其出发点正是考虑了 EBFZM 定向凝固技术具有能量密度高 (约为电弧的一万倍)、真空度高 ($< 10^{-3}$ Pa)、温度梯度大 (350~500 K/cm) 以及无坍塌污染等特点. EBFZM 定向凝固技术现已成功地应用于单晶高温合金、难熔金属及铌基硅化物共晶自生复合材料的定向凝固和单晶生长. 本工作采用 EBFZM 定向凝固技术制备了 Si-TaSi₂ 共晶自生复合场发射材料, 系统地研究了 Si-TaSi₂ 共晶的定向凝固组织特征和固-液界面的演化规律.

2 实验方法

实验用母合金是由 CZ 法获得的 Si-TaSi₂ 共晶的稳态生长部分切制而成的, 试棒规格是 6 mm × 6 mm × 30 mm. Si-TaSi₂ 共晶在 ESZ1.5 型电子束悬浮区熔设备上定向凝固, 电子枪的示意图如图 1 所示. 定向凝固的试样经常规金相技术处理, 采用 HNO₃/HF 缓冲溶液腐蚀, 然后采用 HITACHI S-570 扫描电镜观察凝固组织特征和相形态及分布.

3 结果和讨论

3.1 凝固组织与纤维的特征尺度

研究结果表明, 当凝固速率在 0.3~9.0 mm/min 范围内变化时, 均可获得在硅基体中具有高精度取向且均匀分布的 TaSi₂ 纤维的 Si-TaSi₂ 共晶自生复

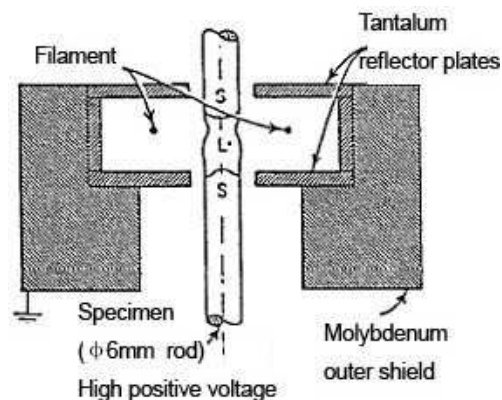


图 1 电子枪结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electron beam gun

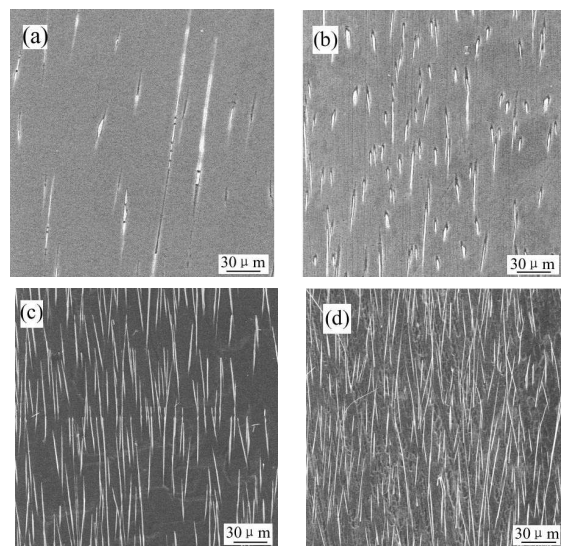


图 2 不同凝固速率时 Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料的纵截面凝固组织形貌

Fig. 2 Longitudinal microstructures of the composite at different solidification rates

(a) $R=0.3$ mm/min; (b) $R=3.0$ mm/min; (c) $R=6.0$ mm/min; (d) $R=9.0$ mm/min

合材料. 图 2 是不同凝固速率时的纵截面凝固组织形貌. 图 3 是不同凝固速率时的横截面凝固组织形貌. 随着凝固速率的增大, 凝固组织明显细化, TaSi₂ 纤维的直径和间距都随着凝固速率的增大呈现出规律性的减小, 纤维的面密度和体积分数增大. 不同凝固速率的纤维特征参数如表 1 所示. 表 2 是两种不同凝固技术在最佳工艺参数时获得的 TaSi₂ 纤维的特征尺度的对比. 研究表明^[12], 当凝固速率较高时, EBFZM 定向凝固过程中固-液界面前沿液相中的温度梯度远大于 CZ 法晶体生长的温度梯度, Si-TaSi₂ 共晶又具有非常强的共生特性, 加之实验所用试样的直径较小 (不超过 $\phi 6$ mm), 因而在较高的凝固速率 (如 $R=9.0$ mm/min) 时, 仍然获得非常好的共晶共生组织. 经扫描电镜自带的软

件测量, TaSi₂ 纤维的取向精度为 5°, Yacobi 等采用电子束诱导电流 (EBIC) 测量 CZ 法制备的 TaSi₂ 纤维的取向精度为 6°^[13]. 由此可见, 经 EBFZM 制备的 TaSi₂ 纤维取向精度较理想.

据以熔化熵为基础的 Jackson-Hunt 理论^[14], 如果共晶两相都具有低的熔化熵, 也就是 $(\Delta S/R) < 2$, 其中 ΔS 是熔化熵, R 是气体常数, 共晶结构是一种规则的凝固组织 (棒状或层片结构). 就 Si-TaSi₂ 共晶而言, Si 相和 TaSi₂ 相都有高的熔化熵, ΔS_{Si} 约为 27.63 J/K·mol^[15], ΔS_{TaSi_2} 约为 19.88 J/K·mol^[16], 两相的 $(\Delta S/R) > 2$. 根据 J-H 理论, 两相都应该是非规则结构 (也就是小平面相). 然而, 定向凝固得到的共晶组织是棒状的规则共晶组织如图 2、3 所示. 这主要归功于动力学过冷度对非等温界面的稳定化效应^[17], 导致两相转化为弱小平面相或非小平面相. Jian 等^[18] 的计算表明 Si 从侧向生长向中间状态生长转变, 由中间状态生长向连续生长转变的动力学过冷度分别是 30.7K, 68.2K. 在 Si-TaSi₂ 共晶中, 两相的动力学过冷度都很大, 能够平衡由于成分过冷所造成的局部非等温界面, 最终形成棒状组织. 由于 Si-TaSi₂ 共晶表现出非小平面对非小平面对共晶共生的特性, 即表现出伪共晶的特点, 故可定性地使用非小平面对非小平面对共晶的凝固规律:

$$\lambda = aR^{-0.5} \tag{1}$$

其中 λ 是纤维的平均间距, R 是凝固速率, a 是常数. 因此, 随着凝固速率的增大, TaSi₂ 纤维的间距减小. TaSi₂ 纤维的形核速率和生长速率都与过冷度和液相中溶质的扩散速率密切相关. 一般来说, 凝固速率越高, 小平面对前沿液相中的过冷度越大. 随着过冷度的增加, TaSi₂ 纤维的形核速率和生长速率增大, 与此同时与温度相关的液相中溶质扩散速率减小. 在较低的凝固速率范围内, 形核速率和生长速率将起主导作用^[19]. 随着凝固速率的增大, 过冷度增大, 形核速率和生长速率相应地增大, TaSi₂ 相的直径减小, 平均间距减小, 面密度

增大. 共晶组织两相的体积分数可以通过相图来计算, 对于确定成分的合金来说其组成相的体积分数通常为一定值. 然而生长速率的变化可以引起相体积分数的变化. 共晶共生是由固-液界面前沿液相中溶质扩散决定的. 随着凝固速率的增大, 固-液界面的成分过冷增加, 溶质的扩散变得比较困难, 限制了共晶共生, 使得某一相的生长受到限制, 而使另一相的体积分数增大^[20]. 因此, 随着凝固速率的增大, TaSi₂ 纤维的体积分数也有所增大.

除了凝固速率的影响以外, 温度梯度 G_L 对层片间距或棒间距 λ 的影响也是不可忽略的. 目前关于 G_L 和 λ 之间定量关系的报道很少. E. Çadrlı 等^[21] 给出了 Pb-Cd 共晶合金在给定的凝固速率时 G_L 和 λ 的关系是 $\lambda = kG_L^{-0.37}$, 此外, 还有一些关于温度梯度对层片间距或棒间距的影响报道^[22,23].

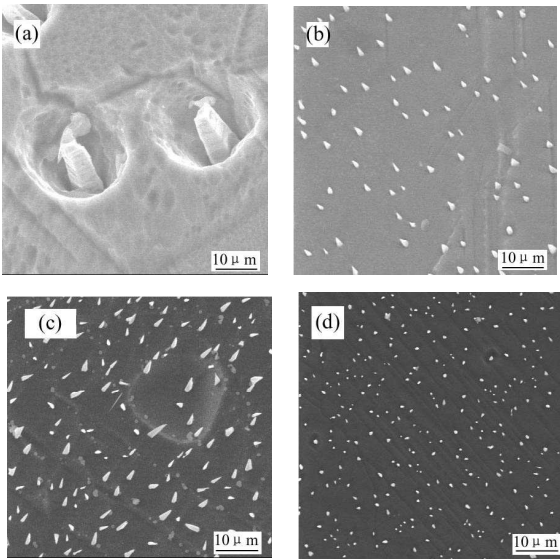


图 3 不同凝固速率时 Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料的横截面形貌

Fig. 3 Transverse microstructures of the composite at different solidification rates

(a) $R=0.3\text{mm/min}$; (b) $R=3.0\text{mm/min}$; (c) $R=6.0\text{mm/min}$; (d) $R=9.0\text{mm/min}$

表 1 EBFZM 技术在不同凝固速率时制备的 TaSi₂ 纤维的特征尺度

Table 1 Scales of TaSi ₂ fibers prepared by EBFZM technique at different solidification rates							
Solidification rate/mm·min ⁻¹	0.3	2.0	3.0	4.0	5.0	7.0	9.0
Diameter/μm	2.164	1.236	1.185	0.834	0.738	0.815	0.751
Inter-rod spacing/μm	20.60	12.86	11.23	6.153	5.004	6.074	4.527
Rod density/10 ⁶ rod·cm ⁻²	0.272	0.698	0.915	3.051	4.202	3.201	5.441
Volume fraction/%	1.000	0.838	1.019	1.667	2.011	1.670	2.410

表 2 两种不同凝固技术在最佳工艺参数时得到的 TaSi₂ 纤维的特征尺度

Table 2 Comparison of TaSi₂ fibers' parameters between two kinds of solidification techniques at the optimal growth condition

Solidification technique	Czochralski	EBFZM
Solidification rate	2.0	9.0
Diameter/ μm	1.79	0.751
Inter-rod spacing/ μm	10	4.527
Rod density/ $10^6\text{rod}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.925	5.441
Volume fraction/%	2.328	2.410

根据已有的研究, Czochralski 炉的温度梯度约 $50\text{K}/\text{cm}^{[24]}$, 而 EBFZM 设备的温度梯度约为 $350\sim 500\text{K}/\text{cm}^{[25]}$, 因此 EBFZM 设备的温度梯度远远高于 CZ 炉的温度梯度, 高的温度梯度也是细化凝固组织的另一个因素. 两种不同晶体生长技术在最佳工艺参数时得到的 TaSi₂ 纤维特征尺度如表 2 所示. 由此可见, TaSi₂ 纤维明显地得到细化.

表 1 中 TaSi₂ 纤维的最佳分布特征是: 最小直径 $<1\mu\text{m}$, 最小纤维间距仅为 $4\sim 5\mu\text{m}$, 最大的纤维面密度是 $5\times 10^6\text{rods}/\text{cm}^2$, 体积分数为 2.41%. 根据相关报道^[26], Spindt 型场发射阴极阵列的基本要求是 (1) 棒状结构 (2) 棒间距 $<10\mu\text{m}$ (3) 棒状组织的面密度为 $10^6\sim 10^7\text{rods}/\text{cm}^2$ (4) 体积分数 $<10\%$. 因此, 电子束区熔定向凝固技术制备的 Si-TaSi₂ 共晶自生复合场发射材料是相当令人满意的.

3.2 固-液界面形态演化规律

金属和一些特殊的有机化合物为非小平面长大, 它们的晶体显示不出任何结晶面的特征, 原子在向固-液界面上附着时是各向同性的. 已有大量的关于此类晶体的固-液界面演化规律的研究报道. 近年来也有少量诸如奈, 水杨酸苯酯和硅等的小平面生长晶体的固-液界面演化规律的研究^[27]. 本文的另一研究内容是表征具有复杂晶体结构的各向异性 Si-TaSi₂ 体系中固-液界面的形成机理. 由于 Si 的不同晶面的 Jackson 因子不同, 是一种边界元素^[28]. 例如: $\alpha\{111\}_{\text{Si}}=2.6772$, $\alpha\{110\}_{\text{Si}}=0.89<2$, $\alpha\{100\}_{\text{Si}}=1.78<2^{[29]}$, 因此只有 $\{111\}$ 晶面是光滑界面 (原子尺度), 而其他的两组晶面为粗糙界面 (原子尺度). 相关的研究^[16,30] 表明 ΔS_{TaSi_2} 约为 $2.39R$, R 是气体常数. 因此 Si-TaSi₂ 共晶在界面形成过程中表现出一些有趣的现象. 本文采用零功率法获得了不同凝固速率时 Si-TaSi₂ 共晶的固-液界面形态. 也就是在晶体生长趋于稳定时, 瞬时切断发射

电流和加速电压, 并把阴极速度调为零, 于是就得到了固-液界面. 其演化规律如图 4 所示.

对于 EBFZM 定向凝固而言, 由于加热功率与熔区长度及凝固速率均有一定的匹配关系. 随着凝固速率的增大, 为了保证试样能够充分熔化, 就要适当地增大加热功率, 熔区也就相应地变长了. 根据刘艳红的计算^[25], 在较低的凝固速率范围内, 由于增大加热功率而引起的温度梯度的增大量与由于熔区变长而导致的温度梯度的减小量能够相互抵消, 因此固-液界面前沿液相中的温度梯度随加热功率变化的改变量很小, 可以忽略凝固速率对温度梯度的影响, 界面形态演化规律符合成分过冷理论 (如图 4(a), (b), (c) 所示). 当溶质浓度 C_E 满足式 (1)^[18,31] 时, 部分耦合共晶的界面是稳定的.

$$\frac{G_L}{R} \geq M_\alpha \frac{(C_E - G_M)}{D_L} \quad (2)$$

其中 G_L 是固-液界面前沿液相中的温度梯度, R 是凝固速率, M_α 是在共晶温度时 α 相的液相线斜率, C_M 是共晶温度时 α 相的溶质浓度, D_L 是液相中原子的有效扩散系数. 当式 (2) 成立时, 固-液界面是平界面. 如图 4(a) 所示, $R=0.3\text{mm}/\text{min}$ 时固-液界面是光滑的平界面. 随着凝固速率的增大, 平界面的不稳定性动力学开始导致界面失稳,

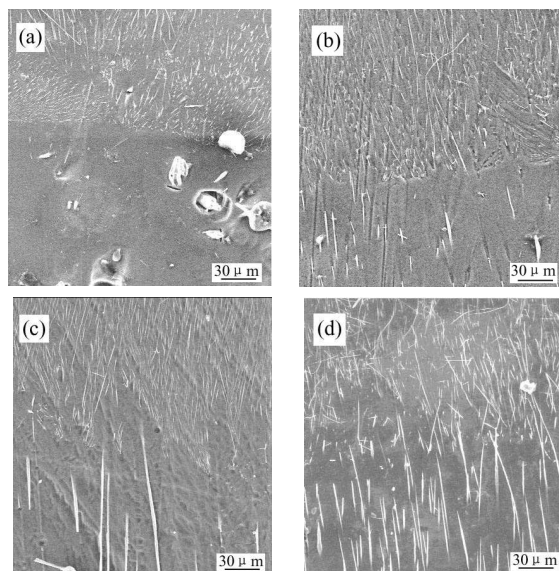


图 4 不同凝固速率时 EBFZ 技术制备的 Si-TaSi₂ 共晶的固-液界面形态

Fig. 4 Solid/Liquid interface morphologies of the Si-TaSi₂ eutectic prepared by EBFZM at different solidification rates

(a) $R=0.3\text{mm}/\text{min}$; (b) $R=1.0\text{mm}/\text{min}$; (c) $R=2.0\text{mm}/\text{min}$; (d) $R=5.0\text{mm}/\text{min}$

当凝固速率 $R=1.0\text{mm/min}$ 时, 形成浅胞状界面如图 4(b) 所示. 随着凝固速率的进一步增大, 这种趋势增大. 当凝固速率足够高, 以至于式 (2) 不能维持, 平界面不复存在, 界面发展成为一些规则排列的锯齿, 胞状界面就形成了, 如图 4(c) 所示. 然而随着凝固速率的进一步增大, Si-Ta 共晶体高温下非常好的导热性抵消了加热功率增大所引起的熔区变长现象, 熔区长度和熔区形状基本保持不变, 这就使得 EBFZM 定向凝固固-液界面前沿液相中的温度梯度明显增大, 极有可能出现界面稳定性理论所得到的高梯度绝对稳定性^[32], 温度梯度的稳定化效应会完全克服溶质扩散的不稳定化效应. 这时, 无论凝固速度如何, 界面总是稳定的. 因此在较大的凝固速率下, 随着凝固速率的增大, 固-液界面重新恢复成平界面, 如图 4(d) 所示.

4 结论

1. Si-TaSi₂ 共晶自生复合材料中 TaSi₂ 纤维的直径 $<1\mu\text{m}$, 最小纤维平均间距仅为 $4\sim5\mu\text{m}$, 最大纤维面密度为 $5\times10^6\text{rods/cm}^2$, TaSi₂ 纤维的取向精度高, 均匀分布在 Si 基体中.

2. 随着凝固速率的增大, TaSi₂ 纤维的直径和平均间距减小, 面密度和体积分数增大, 有利于场发射性能的提高.

3. 当凝固速率在 $0.3\sim5.0\text{mm/min}$ 时, 固-液界面经历了平界面 \rightarrow 浅胞状界面 \rightarrow 胞状界面 \rightarrow 平界面的演化过程.

参考文献

- [1] Spindt C A. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**: 3504-3505.
- [2] Kang S Y, Lee J H, Song Y H, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1998, **16** (2): 871-874.
- [3] Jayatissa A H. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1999, **17**: 237-240.
- [4] 应根裕, 胡文波, 邱勇, 等. 平板显示技术, 第一版. 北京: 人民邮电出版社, 2002. 426-428.
- [5] 秦玉香, 胡明, 李海燕, 等 (QIN Yu-Xiang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 277-283.

- [6] 张振华, 彭景翠, 陈小华 (ZHANG Zhen-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 257-267.
- [7] 刘卫东. 半导体技术, 1994, **4** (2): 1-4.
- [8] Ditchek B M, Hefter J, Middleton T R. *J. Crystal Growth*, 1990. 401-412.
- [9] Ditchek B M, Levinson M. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49** (24): 1656-1658.
- [10] Kirkpatrick D A. Printer and/or copier using a field emission array. US Patent, US5903804, 1999-05-11.
- [11] Zhang J, Cui C J, Han M, *et al.* *J. Crystal Growth*, 2005, **276**: 92-96.
- [12] Zhang J, Liu Y H, Li J G, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**: 2507-2511.
- [13] Yacobi B G, Ditchek B M. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**: 1083-1085.
- [14] Elliott R. Eutectic solidification processing of Crystalline and Glassy Alloys. London: Butterworths & Co, 1983.
- [15] David R L. CRC handbook of chemistry and physics. Tokyo: CRC Press, 1989.
- [16] Meschel S V, Kleppa O J. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, **280**: 231-239.
- [17] Dynys F W, Sayir A. *Journal of European Ceramic Society*, 2005, **25**: 1293-1299.
- [18] Jian Z Y, Kuribayashi Kazuhiko, Jie W Q. *Acta Materialia*, 2004, **52**: 3323-3333.
- [19] Yu J J, Zhang J, Wang F, *et al.* *Materials Science and Engineering A*, 2001, **311**: 200-204.
- [20] Rios C T, Ferrandini P L, Milenkovic S, *et al.* *Materials Characterization*, 2005, **54**: 187-199.
- [21] Çadırlı E, Kaya H, Gündüz M. *Materials Research Bulletin*, 2003, **38**: 1457-1476.
- [22] Toloui B, Hellawel A. *Acta Metall*, 1976, **24**: 565-573.
- [23] Li S, Zhao S, Pan M, *et al.* *Mater. Trans. JIM*, 1997, **38**: 553-559.
- [24] 刘永才, Brandon Simon. 人工晶体学报, 1999, **28**: 8-16.
- [25] 刘艳红. 中国民航学院, 2001, **19**: 39-42.
- [26] Ditchek B M, Middleton T R, Beatty K M, *et al.* *The Metallurgical society*, 1988. 121-129.
- [27] Fabietti L M, Trivedi R. *J. Crystal Growth*, 1997, **182**: 185-197.
- [28] Flood S C, Hunt J D. *Journal of Metal Sci.*, 1981, **15**: 287-294.
- [29] 廖恒成, 孙国维. 铸造, 2003, **52**: 1127-1129.
- [30] Inui H, Moriwaki M, Yamaguchi M. *Intermetallic*, 1998, **6**: 723-728.
- [31] Sato T, Sayama Y. *J. Crystal Growth*, 1974, **22**: 259-271.
- [32] Mullins W W, Sekerka R F. *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**: 444-451.