

材料现代制备技术

浙江大学 材料系 赵高凌
2013 夏

glzhao@jnu.edu.cn.

覃科 13735615415 · 男 132 · (女).

目录

目录	I
第一章 绪 论	2
1.1 材料制备在材料研究中的地位	2
1.2 材料的发展与材料制备的发展	2
1.3 材料现代制备技术	4
1.3.1 溶胶—凝胶技术	4
1.3.1.1 概述	4
1.3.1.2 溶胶—凝胶技术中的基本概念	5
1.3.1.3 溶胶—凝胶法的工艺原理	6
1.3.1.4 溶胶—凝胶法的特征(优缺点)	8
1.3.1.5 溶胶—凝胶法的应用	9
1.3.2 等离子体技术	9
1.3.2.1 等离子体的产生	10
1.3.2.2 等离子体的特性	12
1.3.2.3 等离子体化学	14
1.3.2.4 等离子体技术在材料制备中的应用	15
1.3.3 激光技术	17
1.3.3.1 激光的产生	17
1.3.3.2 激光的特点	18
1.3.3.3 激光在材料领域的应用	18
第二章 超微粒子的制备	20
2.1 固相法制备超微粒子	20
2.1.1 固相反应法	20
2.1.2 超细机械粉碎法	20
2.2 液相法制备超微粒子	21
2.2.1 液相中生成固相微粒的机理分析	21
2.2.2 沉淀法合成超微粉体材料	24
2.2.3 水热法(溶剂热法)制备超微粒子	25
2.2.4 溶胶凝胶法制备超微粒子	26
2.2.5 溶剂蒸发法制造微粉	27
2.2.6 微乳法制备超微粒子	27
2.2.7 其它湿化学法制备超微粒子	28
2.3 气相法制备超微粒子	29
2.3.1 气相化学反应法	29
2.3.2 等离子体法合成超微粒子	30
第三章 一维材料的制备	32
3.1 一维纳米材料的制备	32
3.1.1 气—液—固生长法	32
3.1.2 模板剂法	33
3.1.3 碳纳米管的制备	34
3.2 纤维材料的制备	36

3.2.1 光在光纤中的传播原理	36
3.2.2 光导纤维的制造方法	37
第四章 薄膜的制备	40
4.1 物理气相沉积	40
4.1.1 真空蒸镀(蒸镀是用加热蒸发的方法使镀料转化为气相)	40
4.1.2 溅射成膜	48
4.2 化学气相沉积	55
4.2.1 化学气相沉积成膜的形成过程和基本原理	55
4.2.2 主要影响参数(工艺方法)及特点	57
4.2.3 设备	58
4.2.4 气相沉积成膜过程中基体的选择与清洗	59
4.3 三束技术与薄膜制备	60
4.3.1 激光辐照分子外延	60
4.3.2 准分子激光蒸发镀膜	61
4.3.3 等离子体制备技术	63
4.3.4 离子束增强沉积表面改性技术	66
4.4 溶胶凝胶法与薄膜制备	66
4.4.1 浸渍提拉法(dip-coating)	66
4.4.2 旋转涂膜法 (spin-coating)	68
4.5 LB 膜与自组装膜的制备	69
4.5.1 Langmuir-Blodgett 膜简介	69
4.5.2 LB 膜材料的基本要求	70
4.5.3 制备 Langmuir 膜和 LB 膜的装置	71
4.5.4 π -A 曲线的概念	72
4.5.5 LB 膜的沉积方式	73
4.5.6 自组装膜简介	75
4.5.7 自组装膜的制备	77
第五章 三维材料的制备	79
5.1 非晶态材料的制备	79
5.1.1 非晶态材料的形成理论	79
5.1.1.1 动力学理论	80
5.1.1.2 结构化学理论	81
5.1.2 非晶态的形成与稳定性理论	83
5.1.3 非晶态材料的制备原理与方法	85
5.1.3.1 非晶态材料的制备原理	85
5.1.3.2 非晶态的制备方法(I)——古典玻璃工艺(传统熔体冷却法)	87
5.1.3.3 非晶态的制备方法(II)——获得玻璃和非晶态材料的特殊方法	89
5.2 晶体生长	93
5.2.1 从溶液中培养晶体	93
5.2.1.1 饱和与过饱和	93
5.2.1.2 降温法	94
5.2.1.3 恒温蒸发法	95
5.2.1.4 循环流动法	95
5.2.1.5 温差水热法	96

材料、能源、信息。——现代经济发展的三大支柱。

光子晶体：由具有不同介电常数(折射率)的材料按照某种空间有序排列的，其周期可与光波长相比的人工微结构。

第一章 绪 论

1.1 材料制备在材料研究中的地位

材料是人类一切生产和生活活动的物质基础，历来是生产力的标志，被看成是人类社会进步的里程碑。因对材料的认识和利用的能力，决定着社会的形态和人类生活的质量。20 世纪下半叶开始，历史进入新技术革命时代，材料与能源、信息一道被公认为现代文明的三大基础支柱。材料制备技术是材料科学不可或缺的组成部分。现代科学技术的发展对材料提出了各种各样的新要求，进而推动了材料制备技术的发展。

R.

新材料与新技术总是相生相伴的，新技术的产生和发展离不开新材料的运用，而不采用新的制备技术和工艺，也不可能会有新型材料。例如，没有(区熔法提纯与单晶生长技术)的发明就不可能有^①硅、锗等半导体材料；没有(高温、高压技术)就不能^②人工合成金刚石；没有(急冷技术)就不可能有^③非晶态材料；没有(热等静压技术)就不可能制备出^④高性能的陶瓷材料；没有(CVD、PVD 薄膜制备技术)就没有^⑤集成电路和光导纤维；……。正是这些新技术的运用改变着世界的面貌，成为现代技术文明发展的基石。

⑥ 纳米材料 —— 气相沉积技术。

⑦ 结构材料 —— 自组荒管。

1.2 材料的发展与材料制备的发展

古代的石器、青铜器、铁器等的兴起和广泛利用，极大地改变了人们的生活和生产方式，对社会进步起到了关键性的推动作用，这些具体的材料(石器、青铜器、铁器)被历史学家作为划分某一个时代的重要标志，如石器时代、青铜器时代、铁器时代等。水泥时代，钢时代，硅时代，

石器时代绵延数十万年之久。那是因为人类当时只能利用岩石、木材、兽皮、骨骼等新材料时代天然材料并进行粗糙的加工，生产工具极其落后，所以社会发展极其缓慢。青铜器曾经显赫一时，但又很快被铁器所取代，原因是铁这种材料性能更优越，资源更丰富，加工制造更容易。19 世纪发展起来的现代钢铁材料，推动了机器制造工业的飞速发展，为 20 世纪的物质文明的发展奠定了基础。近半个多世纪以来，合成橡胶、合成塑料、合成纤维和各种各样的合成高分子材料，如雨后春笋般地涌现出来，曾经“在历史上起过革命性作用的”钢铁，已经远远无法满足人类日益增长的物质和文化生活的需要。20 世纪 50 年代以锗、硅单晶材料为基础的半导体器件和集成电路技术的突破，使人类跨入了现代信息生活，对社会生产力的提高，起了不可估量的推动作用。

电子。
光电。
光子。

随着材料的发展，材料的制备方法也在发展。(以前用烧结、铸造等等，所用原料多为自然界中现有的原料；现在的制备技术采用了许多高科技手段，经常用人工合成的高纯原料，制备工艺更加先进，其制得的材料的结构与性能可以精确地调节控制。另外，在制备的工艺方法方面的重大改进与革新表现在，制品的形态也有了很大的变化，由过去以块状为主向单

材料现代
制备方法
的特征。

光子晶体：(P₂)

陶瓷有什么
作用?
陶瓷制备
的发展.

晶化、薄膜化、纤维化、复合化的方向发展。)以陶瓷为例,我们的祖先用泥土制造成各种器皿的形状,再在火堆中烧制成坚硬的可重复使用的陶器。它是具有一定的强度,但含有较多气孔的未完全烧制品。后来,由于在原料上采用含铝量较高的瓷土、釉的发明以及高温技术的改进等三方面因素,促进了由陶器步入瓷器的进程。到第二次世界大战之后,陶瓷研究的发展从传统陶瓷的阶段步入第二个台阶——先进陶瓷阶段。这里陶瓷工艺技术上的进步起着重要作用。这时,在传统陶瓷工艺基础上,发展和创造出新的工艺技术,如成型上的等静压成型、热压成型、注射成型、离心注浆成型、压力注浆成型、流延成膜等成型方法;在烧结上,则有热压烧结、热等静压烧结等。从20世纪90年代开始,陶瓷已步入第三个台阶,即纳米陶瓷的阶段。所谓纳米陶瓷,首先,所用粉体原料的粒度是纳米量级的;其次,在显微结构中所体现的晶粒、晶界、气孔、缺陷分布也都处在纳米级的水平。纳米陶瓷的出现将引起陶瓷科学、陶瓷工艺、陶瓷材料的性能和应用的变革性发展。颗粒和晶粒小到纳米级的水平,由于表面与界面非常大,陶瓷中的晶粒相与晶界相在量的方面几乎处于同等的水平,晶界对材料性能的影响相对成为主导的因素,这些,使现有的陶瓷工艺以及陶瓷科学的理论都将不能完全适应。纳米陶瓷的发展是当前陶瓷研究的一个重要趋向,它将促使陶瓷材料的研究从工艺到理论,从性能到应用都提高到一个崭新的阶段。

为了更好地了解材料现代制备技术,这里先简单介绍一下新材料的发展趋势。

新材料
的发展趋势.
(3E).

结构材料的复合化 把不同材料通过适当的复合工艺组合在一起,往往产生比原来材料性能都要好的材料,从而成为当前材料发展的一个重要趋势。20世纪80年代,已研制成功一些高比强度和高比模量的复合材料,如碳纤维增强树脂基复合材料、碳/碳复合材料等,取得很好的效益,预期新的品种将日益增多。

信息材料的多功能集成化 由于超大容量的信息网络和超高速计算机的发展,对集成电路的要求愈来愈高,集成度逐年增高,近年来,又由二维转向三维。除了集成度的改变外,化合物半导体材料 GaAs 受到高度重视,因用其制作的器件运算速度比硅器件高好几倍。此外, GaAs 具有光学效应,可使信息的产生、处理、检测、存储等不同功能在同一块集成电路上完成。特别是由于原子加工技术的发展,如分子束外延(MBE)、金属有机气相沉积(MOCVD)等,可以把单层分子或原子排列在一起,成为所谓超晶格材料。例如,在 GaAs 基片上;把 Ga、Al、In、P、As 或 Sb 相结合为多层堆积,通过不同掺杂,达到控制能带结构;带隙、能态密度、光学吸收系数、折射率等各种参数,从而获得多功能材料。许多先进实验室都在研究这种材料与器件一体化的新技术。

低维材料迅速发展 这里所谓的低维材料,是指在三维空间中至少有一维处于微细尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数,材料可分为:①零维,指在空间三维度均在微细尺度,如团簇超微粒子;(微粒,微米级颗粒,纳米颗粒)②一维,指在三维空间中有两维处于微细尺度,如晶须、纤维、纳米棒、纳米线;(纤维,纳米棒,纳米线)③二维,指在三维空间中有一维处于微细尺度,如薄膜;(薄膜,二维材料)④三维,如块体。(块体,三维材料)低维材料是近年来发展最快的材料领域。20世纪70年代初以来,纳米科技对新技术革命起了重要作用。纳米科技将是21世纪新技术革命的主导。作为低维材料的主体部分,纳米材料是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的学科分支。由于纳米材料具有明显不同于块体材料和单个分子的独特体积效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效

概念:低维材料.

应,从而使其具有奇异的力学、电学、磁学、热学、光学、化学活性、催化和超导性能等特性,使纳米材料在信息、生物医学、能源、环境、宇航、先进制造技术、化工、冶金、陶瓷、轻工、核技术、国防等领域,具有重要的应用价值,将发挥巨大作用。

1.3 材料现代制备技术

材料现代制备方法的特点。——制备工艺手段的特点。

纵观当今材料制备新技术的发展,有两个鲜明的特点:一是利用极端条件,如超高温、超高压、超高真空、微重力、强磁场、强辐射以及快速冷却等,在极端工艺条件下物质结构状态往往会发生重大变化而产生新的性能;二是对材料形成过程进行精确控制,以便人为地控制材料的结构与性能,用这种方法可以制备出传统工艺得不到的“人造材料”,如超晶格、纳米相、亚稳相、准晶等等。

材料制备的分类:

按方法分类:

气相法 (物理气相沉积、化学气相沉积), 溅射法。
液相法 (溶胶凝胶法、水热法、沉淀-共沉淀法), 溶胶法, 微乳法。
固相法 (烧结过程)

按材料分类:

零维材料 超微粒子、纳米材料
一维材料 晶须、纤维
二维材料 薄膜
三维材料 晶体、非晶体
陶瓷、复合材料

本课程按照材料分类讲述其制备方法。在此之前,先对各类材料制备中都得到到的几类方法做些简单介绍。它们是溶胶—凝胶技术、等离子体技术、激光技术。

1.3.1 溶胶—凝胶技术

1.3.1.1 概述

(溶胶—凝胶(Sol-Gel)技术是指金属有机或无机化合物(称前驱物),经溶液、溶胶、凝胶而固化,在溶胶或凝胶状态下成型,再经热处理转化为氧化物或其他化合物固体材料的方法,是应用胶体化学原理制备无机材料的一种湿化学方法。)

溶胶—凝胶技术起源于 1939 年,当时人们研究了硅酸乙脂的水解反应,德国的 Schott 玻璃公司申请了提拉涂膜的专利。Schott 公司对提拉涂膜做了很多的研究,用金属醇盐在玻璃上涂了 SiO_2 , TiO_2 - SiO_2 等薄膜。到本世纪六十年代,这种研究曾盛行一时,但当时溶胶—凝胶法的应用仅限于此。随着信息时代的到来,人们对无机材料的性能,形状等方面的要求也越来越高,传统的无机材料的制备方法已远远的不能满足要求。比如,传统的熔融玻璃的方法无法制备光纤、薄膜等产品。一些新的制备技术开始受到人们的普遍重视。从 1970

溶胶—凝胶法
技术发展史

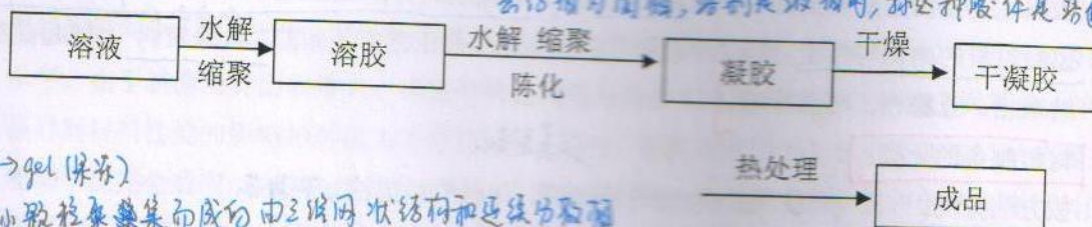
年开始,国际上掀起了用溶胶凝胶法制备玻璃、多晶等无机材料的研究高潮,出现了大量的研究论文,这些论文开始主要发表在 Journal of Non-Crystalline Solids (80 年代末,90 年代初,以研究制备机理为主,水解、聚合、陈化等机理),到 20 世纪 90 年代,有了专门的杂志 (Journal of Sol-gel Science and Technology),其研究也从制备机理转到应用,制备产品也从玻璃、晶体等传统的无机硅酸盐材料发展成多样的有机-无机纳米复合材料,梯度材料等等,尤其在功能材料的发展上有着重要的应用。

溶胶 (sol): 一种液体 (colloid)。

1.3.1.2 溶胶-凝胶技术中的基本概念

溶胶是易溶体 (suspension), 它的颗粒很小 ($1 \sim 100 \text{ nm}$)。所以范德瓦耳斯力可以忽略不计。易溶颗粒间由范德瓦耳斯力和表面电荷的作用易溶在溶剂中。当颗粒的易溶性与溶剂相同,溶剂是液体时,称这种液体是溶胶。

溶胶-凝胶过程:



凝胶 (gel)

溶胶 \rightarrow 颗粒变大 \rightarrow gel (保存)

凝胶是由细小颗粒聚集而成的由三维网状结构和连续分散相

介质的组成的具有固溶胶-凝胶过程中各阶段的操作不同可以得到不同形状制品。以 SiO_2 为例, 介质的组成不同有水凝胶 (hydrogel)、醇凝胶 (alcogel) 和气凝胶 (aerogel)。

gelatine gels: chains - huge molecule
particulate gels - particle, vander waals forces.

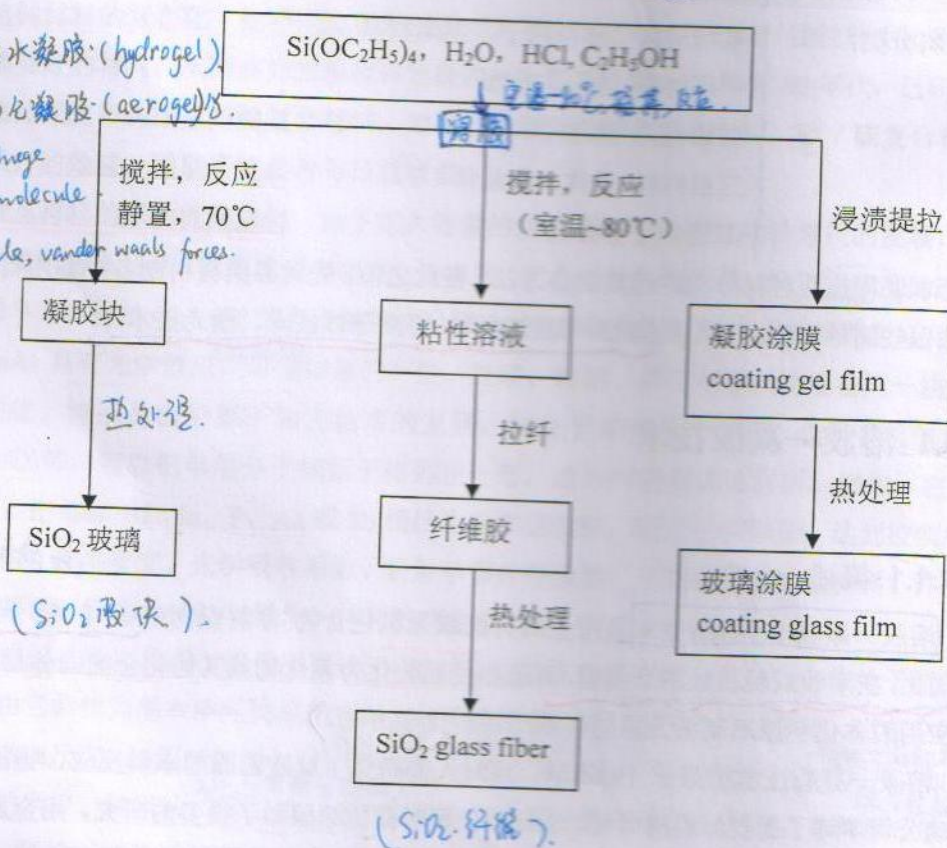


图 1. 溶胶凝胶工艺流程图

制备梯度材料:

(VO_2 & TiO_2)

$\Rightarrow Ti_{1-x}V_xO_2$ ($x=0 \sim 1$)

溶胶-凝胶过程中各阶段的参数不同, 制品的结构也不同。

出现了大量的
年代末, 90 年代
有了专门的杂
用, 制备产品也
料, 梯度材料等

的易溶物很小 (1~
不计。易溶物同由
在溶剂中。为胶体的
种胶体是溶胶。

干凝胶

成品

列,

浸渍提拉

film

热处理

ss film

溶胶-凝胶过程中
各阶段的生成物

初始溶液

<100°C

凝胶

<100°C

Coating

拉纤维

湿凝胶

<150°C

干凝胶

<数百度以下

加热凝胶

<1200°C 以下

玻璃陶瓷

微观结构

多孔凝胶

细孔

有机分子掺杂凝胶

有机分子

无机-有机复合体

有机高分子
无机结合

无机化合物或金属粒子掺杂的无机凝胶

粒子

玻璃

陶瓷

粒子

溶胶-凝胶过程

热处理后的凝胶

图 2 溶胶-凝胶过程及最终产品

1.3.1.3 溶胶-凝胶法的工艺原理

(1) 均相溶液的制备

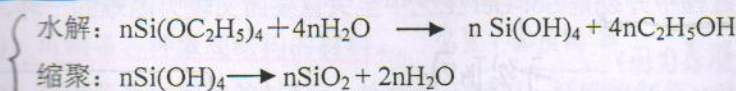
Sol-Gel 法的第一步是制取包含醇盐和水的均相溶液, 以确保醇盐的水解反应在分子级水平上进行。由于金属醇盐在水中的溶解度不大, 一般选用既与醇盐互溶、又与水互溶的醇作为溶剂。

① 水的加入量对溶胶制备及后续工艺过程都有重要影响, 是溶胶-凝胶工艺的一项关键参数。对于一些水解活性高的醇盐, 如钛醇盐, 往往还需控制加水速率。

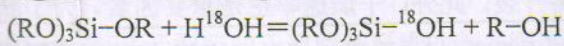
② 催化剂的种类和加入量对水解速率、缩聚速率以及溶胶陈化过程中的结构演变都有重要影响。常用的酸催化剂为 HCl , 常用的碱催化剂为 NH_4OH 。

(2) 溶胶的制备

Sol-Gel 法中, 最终产品的结构在溶胶形成过程中即已初步形成, 后续工艺均与溶胶的性质直接相关, 因此溶胶制备的质量是十分重要的。由均相溶液转变为溶胶是由醇盐的水解反应和缩聚反应产生的。以正硅酸乙酯为例, 最彻底的水解、缩聚反应如下。



水解反应是一步一步进行的:



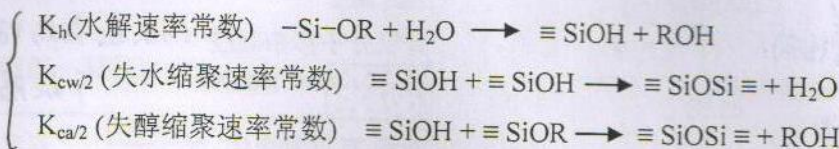
溶胶的结构及其影响和举例。(pH 值是怎样影响溶胶结构的)

第2题

溶胶的结构取决于水解度、水解反应速度、缩聚反应速度。而水解度与溶液的 pH 值有关，也与原料中金属原子的电负性、价态有关。以硅酸酯为例，在酸催化条件下，水解速率快，但随着水解反应的进行，醇盐的水解活性随分子中的 -OR 基团的减少而下降，很难充分水解为 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。缩聚反应在充分水解前即开始，缩聚产物的交联度低。在碱催化条件下，水解速率比酸催化慢。但醇盐的水解活性随分子中 -OR 基团的减少而增大；4 个 -OR 基很容易完全转变为 -OH 基，进一步缩聚时易得到高交联度的三维网状结构。

另外，水解、缩聚反应几乎是同时发生的，总的反应过程动力学将取决于下列三个反应的反应速率常数：

不同的醇盐体系，
水解缩聚都不同。



而这些反应也几乎同时发生，使得在（最邻近的尺度上中心 Si 原子可以有 15 种不同的化学环境，可见聚合后的状态是相当复杂的。）

（由醇盐水解和聚合产生颗粒，当条件得当就形成溶胶）。显然控制醇盐水解缩聚的条件是制备高质量溶胶的前提，而这有赖于对水解、聚合反应过程动力学的了解。（不同的醇盐体系，其水解、缩聚的情形是有所不同的）。影响溶胶质量的因素主要有加水量、催化剂种类、溶液 pH 值、水解温度、醇盐品种以及溶液浓度和溶剂效应等。

补充：（说记 P20）
水解、聚合
对水解、缩聚的影响。

(3) 凝胶化过程——结网湿凝胶

凝胶是由细小颗粒聚集而成的由三维网状结构和连续分散相介质组成的具有固体特征的胶态体系，按分散相介质不同有水凝胶(hydrogel)、醇凝胶(alcogel)和气凝胶(aerogel)等。

溶胶向凝胶的转变过程可简述为：（缩聚反应形成的聚合物或粒子聚集体长大为小粒子簇(cluster)，后者逐渐相互连接成为一个横跨整体的三维粒子簇连续固体网络。在陈化过程中，胶体粒子聚集成凝胶的过程和粒子团聚形成沉淀的过程完全不同。在形成凝胶时，由于液相被包裹于固相骨架中，整个体系失去活动性。随着胶体粒子逐渐形成网络结构，溶胶也从 Newton 体向 Bingham 体转变，并带有明显的触变性）许多实际应用中，制品的成型就是在此期间完成的，如成纤、涂膜、浇注等。这些成型工艺只有在满足一定黏度条件下才能实现，因此，这一过程溶胶流变性质的变化值得关注。例如在制备纤维时，只有当溶胶黏度在 $1 \sim 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 范围内才能拉丝，可是由于凝胶点时黏度变化很快，溶胶在此范围保持的时间往往不能满足工艺要求，因此常加入乙酰丙酮、乙二醇等稳定黏度，以保证必要的成纤时间。

影响醇盐水解、缩聚速率的因素都会对凝胶时间的长短产生影响。

(4) 凝胶的干燥——制备厚膜和块状材料。（大块干燥缓慢，不常用）

失溶剂和水
体积收缩
开裂（问题）

湿凝胶内包裹着大量的溶剂和水，干燥过程往往伴随着很大的体积收缩，因而容易引起开裂。防止凝胶在干燥过程中开裂是 Sol-Gel 工艺中至关重要而又较为困难的一环，特别是对尺寸较大的块体材料。

导致凝胶收缩、开裂的应力主要源于由充填于凝胶骨架孔隙中的液体的表面张力所产生的毛细管力，凝胶尺寸越厚越易开裂。此外，干燥速率也是重要因素。为了获得有一定厚度的完整凝胶，往往需要严格控制干燥条件（如温度、相对湿度等）使其缓慢干燥，有时需要数

凝胶尺寸越厚 > 越易开裂
干燥速率越快

的 pH 值有关，
水解速率快，
很难充分水
化条件下，水
一个-OR 基很容

于下列三个反应

种不同的化学环

解缩聚的条件是
不同的醇盐体系，
化剂种类、溶液

合反应过程的动力

的具有固体特征
交(aerogel)等。

长大为小粒子簇

在陈化过程中，

凝胶时，由于液

结构，溶胶也从

品的成型就是在

条件下才能实现，

有当溶胶黏度在

围保持的时间往

要的成纤时间。

常用)。

，因而容易引起

难的一环，特别

表面张力所产生

获得有一定厚度

干燥，有时需要数

日乃至数月的时间，因此干燥是 Sol-Gel 工艺中耗时最长的工序。

解决开裂问题，可从增强固相骨架强度和减少毛细管力两方面考虑。前者包括控制水解条件使其形成高交联度和高聚合度的缩聚物，或让湿凝胶在干燥前陈化一段时间以增强骨架以及添加活性增强组分等；后者则可通过降低或消除液相表面张力入手，采用超临界干燥是受到推崇的有效方法。改进溶剂或添加交联剂。水解仍在进行，提高交联度。

② 凝胶干燥过程中的毛细管力来源于液气二相的表面张力，如果把凝胶中的有机溶剂或水加温加压至超过其临界温度和临界压力，液气界面就会消失，由此产生的毛细管力即不复存在。基于这一原理的干燥方法即为超临界干燥。由于水的临界温度($T_c=374^\circ\text{C}$)和临界压力($P_c=22\text{MPa}$)较高，且高温下水有解胶作用，通常的做法是先用醇脱水，然后采用超临界干燥除去醇(甲醇 $T_c=240^\circ\text{C}$, $p_c=7.93\text{MPa}$; 乙醇: $T_c=243^\circ\text{C}$, $p_c=6.36\text{MPa}$)。而更好的方法是在脱水后进一步用液态 CO_2 取代醇，再实施超临界干燥除 CO_2 (液态 CO_2 : $T_c=31.1^\circ\text{C}$, $p_c=7.36\text{MPa}$)。超临界干燥不但可以大大缩短干燥时间，而且所制得的干凝胶(气凝胶)的网络与孔隙结构与湿凝胶基本相同，在制备大块凝胶制品方面显示出极大的优越性。超临界状态。

(5) 干凝胶的热处理

热处理的目的是消除干凝胶中的气孔，使制品的相组成和显微结构满足产品的性能要求。在加热过程中，干凝胶先在低温下脱去吸附在表面的水和醇。265~300 $^\circ\text{C}$ ，-OR 基被氧化。300 $^\circ\text{C}$ 以上则脱去结构中的-OH。由于热处理伴随有较大的体积收缩和各种气体(如 CO_2 、 H_2O 、ROH)的释放，所以升温速率不宜过快。

Brinker 等认为，(由多孔疏松凝胶转变成致密玻璃至少有毛细收缩、缩合-聚合、结构弛豫和黏滞烧结 4 个历程。在热处理过程中，由于凝胶的高比表面积和高活性，烧结温度常比粉料坯体低数百度，达到一定致密度所需的烧结时间可根据开孔模型或闭孔模型从理论上进行计算)采用热压烧结可缩短烧结时间，提高制品质量。

1.3.1.4 溶胶-凝胶法的特征 (优缺点)

日前 Sol-Gel 法应用研究所涉及的材料领域相当广泛，已难以做出全面的综述，但从已有的研究看，Sol-Gel 法至少在如下一些方面有其独到的优势：

(1) 合成温度低。运用该法时的烧结温度通常比传统方法低约 400~500 $^\circ\text{C}$ ，这不但降低了对反应系统工艺条件的要求及能耗，而且可制得一些传统方法难以得到或根本得不到的材料。如：有机无机复合材料，有机分子、生物分子作为分散体的无机凝胶体，避免结晶化和分相制备新组分玻璃(用该法可在玻璃的熔化、析晶或分相温度以下制备均匀玻璃，使一些含有难熔或高温易分解组分的特殊性能玻璃的制备成为可能，是开发新型玻璃的一种有效方法。)因为烧结温度大幅降低，用该法也可制备一些用传统方法难以制备的高温陶瓷材料。可避免高温带来的污染，可与低温材料结合，如玻璃镀膜、塑料镀膜。

(2) 可制备各种微观结构的材料。多孔，疏水化。(因为厚膜、块体易开裂，不适合于块状材料)。

(3) 可制备各种形状的材料。特别适于薄膜、纤维的制作，在已商品化的 Sol-Gel 制品中，也以薄膜和纤维居多。(从技术角度看，一方面由于尺寸的原因，Sol-Gel 工艺的主要缺点如成本高、凝胶干燥时易开裂等对于薄膜和纤维的制备则不成为问题)(另一方面，与其他制膜

溶胶-凝胶法存在的问题 { 原料价格
块状产品
厚膜产品

工艺相比, Sol-Gel 制膜工艺不需要苛刻的工艺条件和复杂的设备, 可以在大面积或任意形状的基体上制得薄膜, 从而使薄膜应用成为目前 Sol-Gel 法最重要的应用) 尤其该法还可制备多孔陶瓷分离膜, 这种耐温、耐腐蚀、易清洗的新型膜分离材料已在众多微滤和超滤过程中得到应用; (在纤维的应用中, Sol-Gel 法可在低温下制取均匀性好、纯度高的纤维, 能获得熔融法难以制得的一些纤维, 而且便于掺杂改性等等,) 已在玻璃纤维、陶瓷纤维和功能陶瓷纤维的制备方面显示出良好的前景。 (厚膜)

(4) Sol-Gel 工艺在制备复合材料, 尤其是纳米复合材料方面有其独到的优势。通过溶胶(如溶胶混合、溶胶改性等)和凝胶(如采用干燥凝胶浸渍高分子单体, 然后进行室温聚合等)都可以制备纳米复合材料。而多孔陶瓷、多孔玻璃则为与高分子材料的复合提供了良好的基质。另外, 在溶胶中添加纤维、粉体等填充物, 还可制备微孔复合材料。采用 Sol-Gel 工艺制备复合材料非常灵活方便, 可以按照特定的要求选择各种不同材料进行复合, 来满足各种复杂的技术性能要求。例如 Philipp 和 Schmidt 选用环氧硅酮和钛醇盐为原料, 并加入一些直链高分子进行力学改性, 制备出可用于制作隐形眼镜的复合材料。这种材料具有良好的透氧和润湿性能, 力学强度也很高, 可以承受切割和抛光等必要的机械加工。另外, 这种材料还具有良好的弹性和韧性, 透明度及折射率等光学性能也均能满足实际应用的需要。

(5) 材料各部分组成均匀, 也可制梯度材料。

(6) 设备简单, 工艺灵活, 制品纯度高, 这也是 Sol-Gel 工艺的突出优点。

1. 非水、非氧化性介质 在现有工艺的工艺学方面还有许多课题值得深入探讨, 如较长的制备周期, 应力松弛、毛细管力的产生和消除, 非传统干燥方法, 凝胶烧结动力学等。因此, (对于 Sol-Gel 法的研究、应用来说, 正可谓方兴未艾, 任重道远。当物理学家们竭尽所能建造高温、高压、高真空、高费用的装置时, 化学家们也完全可以在烧杯中开辟另一片崭新天地。)

存在问题: 块状产品, 厚膜产品, 原料价格。

1.3.1.5 溶胶-凝胶法的应用

Sol-Gel 法实质上是采用介观层次上性能受到控制的各种源物质, 取代传统工艺中那些既未进行几何控制又未实施化学控制(如矿物陶瓷原料)或者仅有几何控制(如普通超微、单分散粉料)的生原料。由于材料的初期结构在溶液-溶胶-凝胶过程中即已形成, 通过灵活的制备工艺和胶体改性, 可在材料制备的初期就对其化学状态、几何构型、颗粒尺寸和均匀性等超微结构进行控制。这种从无控制状态到有控制状态的改变不是一个简单的量变递进, 已在众多方面显示出其独特的价值和新的现象。

具体例子在以后各章中详细介绍。

1.3.2 等离子体技术

等离子体技术是 20 世纪 50 年代发展起来的, 目前已在广泛的领域得到应用, 如天体物理、受控热核反应、超音速流体力学等, 尤其是在材料科学技术领域的应用、发展非常迅速。

[等离子体是一种电离气体, 由气体电离后产生的离子、电子及中性粒子等组成, 宏观上

等离子体概念

大面积或任意形
其该法还可制
微滤和超滤过程
高的纤维，能获
陶瓷纤维和功能

通过溶胶(如
室温聚合等)都可
了良好的基质。
Sol-Gel 工艺制备
来满足各种复杂
并加入一些直链
有良好的透氧和
，这种材料还具

期，应力松弛、
Sol-Gel 法的研
温、高压、高真

传统工艺中那些
普通超微、单分
成，通过灵活的
粒尺寸和均匀性
单的量变递进，

应用，如天体物
发展非常迅速。
子等组成，宏观上

呈电中性，是继固、液、气态之后物质存在的第四态，是物质的一种高能量聚集状态。

微观粒子的能量用电子伏特(eV)作单位，其与温度的关系为 $1\text{eV} = 1.160485 \times 10^4\text{K}$ ，而等离子体中的粒子能量可达数十、甚至上千电子伏特，故可以产生常规加热方式难以企及的高温、超高温，可使通常情况下难以发生或速率很慢的化学反应和过程变为可能，即所谓“热力学效应”和“动力学效应”，正是这两种效应开拓了材料合成与制备的新领域，使等离子体技术成为创新与合成新材料的强有力手段。

1.3.2.1 等离子体的产生

粒子间碰撞 → 气体电离 → 等离子体状态

为了使气体达到等离子体状态，必须使气体电离，而气体电离是粒子间相互碰撞的结果，因此从技术角度可以用不同的方法使气体电离，如热电离、放电电离和辐射电离等。在材料领域，应用最广泛的是气体在电场中的放电电离。用于使气体放电电离的电场可以是直流的，也可以是交流的，相应地就有直流放电和高频(交流)放电两种方式：

(1) 直流放电(DC 放电) 在稀薄气体中，于两个电极间加上直流电压，就会产生气体的放电电离。放电时极间电压和电流的关系如图 3 所示。

当两电极加上直流电压后，开始时，(由宇宙射线作用于稀薄气体电离产生的游离离子和电子是很少的，所以极间电流非常小，AB 区域为无光放电区) (随着电源功率增大，电压升高，带电离子和电子能量增加，与气体分子碰撞电离的概率也增大，到达 B 点以后，极间电压维持不变而电流平稳增加，进入微弱发光的汤森放电区) (当电流增至 C 点后，发生“雪崩点火”：离子轰击阴极，释放二次电子，二次电子与中性气体分子碰撞电离，产生更多离子，这些离子再轰击阴极又产生更多的二次电子，……) (在产生了足够的离子和电子后，放电达到自持，电压迅速下降，而极间电流突然增大，气体发出明亮的辉光，DE 区称为正常辉光放电区) (在 E 点以后，继续增加电源功率，极间电流随着电压的升高而增大，EF 区称为异常辉光放电区) (在 F 点以后，极间电压陡降，而电流激增；产生低压大电流的弧光放电)。

电压和
电流的关系

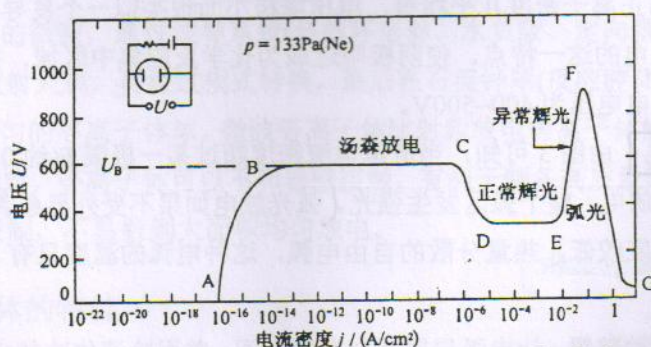


图 3. 气体直流放电的伏安特性曲线 (极间电压和电流的关系)

辉光放电和弧光放电对化学反应非常有效，下面介绍其放电特征。

等离子体的产生：

- 热电离
- 放电电离：
 - 直流放电：
 - 自持辉光放电
 - 自持弧光放电
 - 高频(交流)放电
- 辐射电离

 微波放电

放电特征
辉光放电

a. 直流辉光放电

特征如图所示。

辉光放电时极间光辉度、电压、空间电荷等的分布是不均匀的，其

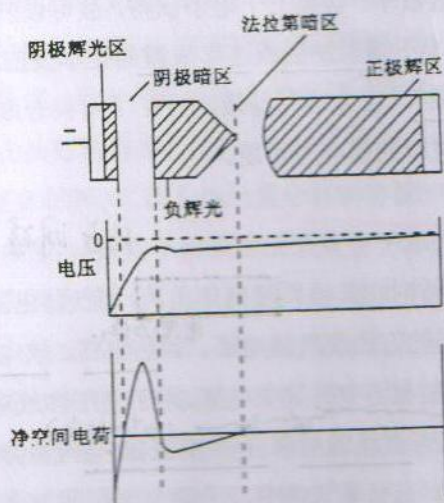


图4. 直流辉光放电的发光特性及电压、空间电荷分布

辉光放电时，（从阴极发射的二次电子的初始能量较低，在与气体分子的碰撞中，只是使气体分子受到激发，而不发生电离。受到激发的气体分子会发出固有频率的光波，称为阴极辉光。）越过此区，（获得足够能量的电子使气体分子发生电离，产生大量离子和低速电子，因此这个区域几乎不发光，称为阴极暗区。由于正离子的质量较大，故向阴极的运动较慢，使这一区域聚集着大量的正电荷而使电位升高。）从电压变化可知，阴极暗区的电压差几乎全部的外加电压，这是辉光放电的一个突出特点。（在阴极暗区形成的低速电子被加速，激发气体分子，又会产生气体分子发光，这就是负辉光。）经过负辉区后，（多数动能较大的电子都已丧失了能量，继而出现一个法拉第暗区。）此后又会发生电子的加速、气体分子的激发发光乃至电离，只是由于电子数较少，产生的正离子密度较小，所以在这一较大空间内，电子与正离子密度几乎相等，电压降极小而很类似一个良导体。正极辉区。）

直流辉光放电的这一特点，使阴极附近成为化学反应集中区域，提高了界面反应速率。正常直流辉光放电电压为400~500V。

辉光放电

b. 弧光放电

由图3可知，当放电电流密度超过某一极限 F （约 $0.1A/cm^2$ ），极间电位消失，产生弧光放电，整个弧区发生强光。（弧光放电如果不受外界条件约束，只能形成弧柱较粗、气体电离度较低，热量分散的自由电弧，这种电弧的温度只有5000~6000K，应用受到一定限制。）

如果采用某种装置，让电弧局限在有限空间，并用冷流体冷却电弧，则由此产生的热压缩效应、磁压缩效应和机械压缩效应会使电弧直径变细，温度急剧升高，形成一个温度高达20,000K以上的近似音速的电磁流体从电极喷嘴喷出，这就是高能量密度的等离子弧。

等离子弧已广泛应用于机械加工中的切割、焊接、冶金涂层（等离子喷涂和喷焊）、冶金及化工工艺，在材料领域则可用于超微粉体的合成和薄膜的沉积。

(2) 高频放电 采用交流电使气体放电电离，（若交流电的频率低，则每个半周期都将经

(50~10000)Hz。

分布是不均匀的,其

历电离和消电离过程,相当于正负电极交替的直流放电。(而在外加高频交变电压(约 1 MHz 以上)的变化周期小于和等于所需时间(约 10^{-6} s)的情况下,等离子体浓度来不及变化,外加电压极性的改变只是使带电粒子加速的方向变化,电子在放电空间不断来回运动,导致与气体分子碰撞的次数增加)放电电压显著降低,所以高频放电的自持要比直流放电容易得多。)而且,高频放电为无电极放电,不会发生电极烧损及由此引起的等离子体及产品的污染,这对制备高纯材料特别有利。高频放电分为射频放电和微波放电,其中射频放电又有感应耦合和电容耦合两种方式。

a. 感应耦合放电 这种放电方式是基于通过环形线圈的交变电流可在线圈包围的空间内感生涡电流的原理使线圈包围的气体电离产生等离子体的。根据电磁感应原理,若一圆柱形铁芯外周绕上线圈,在线圈内通以交变电流,则铁芯内会产生与铁芯横截面相垂直的交变感应磁场。这时可把铁芯看成由包围感应磁通的无数圆筒状薄壳所组成,每个薄壳相当于一个闭合导电回路,感应磁通的变化将在闭合回路中感生垂直于感应磁通、环绕中心轴流动的涡电流。涡电流产生的焦耳热与外加交变电场频率的平方成正比。如果线圈所包围的不是圆柱形铁芯,而是气体,则可近似地将其看成是受激电离的连续导体。这样当线圈内通有高频交变电流时,其感生涡电流产生的焦耳热就会加热气体,使气体温度升高,电离作用随之增强,直至形成等离子体。

高频感应耦合放电产生的等离子体,依其实现的温度分为热等离子体和在真空中放电(辉光放电)形成的冷等离子体。

b. 电容耦合放电 两个电容极板安装在石英管外,电容的两个极板接高频电源,在极板间的石英管内进行高频放电。其优点是等离子体产生的热能沿放电管径向分布比较均匀,使放电区壁面的热损失比电感耦合放电小。

c. 微波放电 激励气体放电的电源工作频率从射频提高到微波波段时,传输方式发生了根本性的变化。射频传输基本上通过电路来实现,不论是感应耦合还是电容耦合,放电空间建立的电场都是纵向电场。而微波放电通常是由磁控管和速调管组成的振荡器输出的 1000~10,000MHz 的微波,通过波导系统(包括环形器、水负载、定向耦合器、调配器等)将微波能量耦合到发射天线,再经过模式转换,最后在石英钟罩(反应腔体)内激发流经钟罩的低压气体,形成均匀的等离子体球。微波等离子体比射频放电等离子体能得到更高的气体电离率,放电非常稳定,等离子体可以不和器壁接触,有利于制备高质量薄膜。但微波等离子体放电空间受到限制,不易做到大面积均匀放电。

射频放电
(a.b).

射频放电
和微波放电
的不同。

(课下作业一)

1.3.2.2 等离子体的特性

等离子体虽然是由气体电离形成的,但作为物质的一种独立存在形态,它有着与普通气体不同的性质和特点。

a. 等离子体温度

对于气体,温度反映了其内部分子无规热运动的剧烈程度。根据统计热力学,其平均动能与绝对温度具有如下关系:

温度——气体内部粒子无规则热运动的剧烈程度平均平动动能与绝对温度：

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

高温等离子体
低温——

式中， m 为粒子质量； \bar{v} 为均方根速度； A 为玻耳兹曼常数。

平衡等离子体

等离子体是由原子、分子、正离子、负离子、电子、光子等粒子组成的，在稠密高压(1atm以上)下形成的等离子体，由于组成粒子之间的频繁碰撞，使得各种粒子的能量趋于平均化，其原子、分子、离子、电子的温度大致相同且与气体(等离子体)的温度相一致，处于热力学平衡状态，称为平衡等离子体；而在低气压辉光放电形成的等离子体中，由于粒子的碰撞概率小，自由程长，使得质量差别悬殊的电子和正离子受电场的加速不同，电子可加速到比正离子高得多的速度，导致在低压等离子体中，电子与重粒子(离子、中性原子、分子)热运动的动能相差很大，电子的温度可达几万度，而重粒子温度(即气体或等离子体温度)只有几十至几百度，因此低压等离子体是非平衡等离子体。利用低压等离子体的这一特性，可在较低的温度条件下通过高温电子的激发作用实现高温的反应过程。

按温度的不同，等离子体可分为完全电离的高温等离子体和部分电离的低温等离子体两大类。

b. 等离子体密度(浓度) \rightarrow 和导电性有关，而其活性无关。

即(单位体积中所含粒子的个数)等离子体中只有一价正离子时，它含有的电子和正离子浓度是相等的，可用等离子体浓度描述等离子体。但当等离子体中存在多价正离子时，则电子浓度大于正离子浓度，这时，需分别用电子浓度和正离子浓度来表征等离子体。等离子体浓度决定了等离子体的电学性质(如电导率)，而活性激发粒子浓度则决定了等离子体的化学性质。由于各种活性激发源于电子的非弹性碰撞，因此必须对等离子体中的电子浓度进行研究。

c. 等离子体电离度

即已电离的粒子数和电离前粒子数之比

$$\alpha = \frac{N_A^+}{N_A}$$

式中， α 表示等离子体中气体的电离程度。(在充分电离的等离子体中， α 趋于1。而对弱电离的等离子体， α 为很小的分数)

d. 电中性和德拜长度

等离子体中虽然有不少带电粒子，但由于粒子所带正电荷的总量等于粒子所带负电荷的总量，所以宏观地看，等离子体几乎保持电中性。即

$$n_e = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \cdots + in_i = \sum_i in_i$$

式中， n_e 为电子数密度； $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i$ 分别为一价、二价、三价、……、 i 价正离子的数密度； i 为离子的电荷数。

等离子体的电中性是宏观统计意义上的，而在微观，(由于粒子的热运动，在一定的空间范围内(称为“德拜球”)会出现正负电荷的分离，这“空间的尺度称为德拜长度 λ_D ”，即 λ_D 是

等离子体保持电中性的最小空间尺度。根据德拜的推导：

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}}$$

式中， k 为玻耳兹曼常数； ϵ_0 为真空电容率； e 为电子电荷。由这一关系可知， λ_D 与电子动能呈正相关，而与电子的数密度呈负相关。 λ_D 通常是很小的，小于粒子的平均自由程。

e. 等离子体的振荡和频率

在德拜球内，由热运动造成的正、负电荷的分离是动态的，而非静态的。即出现分离后，由于电子和离子之间的静电引力作用又会使这种分离出现强烈的恢复电中性的趋势，导致电荷分离—恢复电中性—电荷分离的往复振荡。由于离子的质量远大于电子，可认为这种电荷分离或振荡是电子相对离子的一种往复运动。分离时，电子离开离子，产生静电场，当由于静电场的作用电子相对离子往回运动时，在电场作用下不断加速，在惯性作用下，会超越平衡位置造成反方向的电荷分离，又产生相反方向的电场，使电子再次向平衡位置运动，这个过程不断重复就形成了等离子体内部电子的集体振荡，其线频率 f_p (单位为 Hz) 为

$$f_p \approx 9\sqrt{n_e}$$

要维持这种振荡，则必须满足粒子的碰撞频率 $\gamma_e \leq f_p$ 。(在这种条件下，电子不至于因碰撞而耗散振荡的能量。)

f. 等离子体鞘

如果将等离子体放在由固体壁构成的容器中，或把固体(如电极、加料器等)浸入等离子体，则在等离子体与固体交界处，等离子体不是直接与器壁接触，而是形成一个不发光带负电位的薄层暗区，称为等离子体鞘。

g. 等离子体的电导性和磁控性

由于等离子体是由荷电粒子组成的，且带电粒子的浓度很大，一般为 $10^{10} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，因此等离子体具有很强的导电性，并可用磁场控制它的行为和运动，例如电弧的旋转、电弧的稳定以及电弧的熄灭等。

PCD利用的是等离子体特征中高频的一些特性。

1.3.2.3 等离子体化学

等离子体中含有(高能量的电子、离子和其他高能粒子(如处于激发态的分子、原子)，它们可使其他反应物活化(如电离或生成自由基)，本身也可作为反应物参与反应)。(等离子体化学就是利用由此产生的热力学效应和动力学效应，产生常规条件下难以发生的各种类型的化学反应，用以进行材料制备或加工处理。)

由于气体都可以产生电离，因而等离子体化学的内容十分丰富，许多反应过程也十分复杂，下面仅以经常使用的氧、氢、氮及惰性气体的等离子反应为例，进行简单介绍。

a. 电子参与反应

等离子体中含有大量运动极快的电子，它们与其他粒子的碰撞频率最高，因此电子参与的

快速运动 → 碰撞几率大。

反应在等离子化学中具有突出重要的意义，在低压非平衡等离子体中尤其如此。等离子体中①电子的平均能量为几个电子伏特($\approx 10^4\text{K}$)，但能量分布很宽，(有的电子具有比平均能量高得多的能量，它们可引起中性分子、原子的激发电离，使之成为离子，而能量较低的电子则可通过激发其他粒子或与之复合参与反应。)

(1)氧的激发和电离 电子与氧分子碰撞，既可使之电离为 O_2^+ 、 O^+ 正离子，同时由于氧原子的电子亲和势大，也可生成稳定的 O^- 。前者需较高的能量，而后者所需能量较低。

(2)氢的离解和电离 可生成 H^+ 、 H_2^+ 、 H^- 等正负离子和原子 H。

(3)氮的离解和电离 反应结果生成 N_2^+ 、 N^+ 、 N_2^m (m 为亚稳态)和 N^* (*为激发态)。

(4)卤族元素的分解和电离 卤族元素的分子、原子与电子都有相当大的亲和能，反应结果生成 I_2^- 、 I^- 、 I^+ ； Br_2^- 、 Br^- 、 Br^+ ； Cl_2^- 、 Cl^- 。

(5)-OH 基的生成 利用放电中的电子能使 H_2O 生成 -OH 基，其反应见：

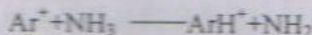
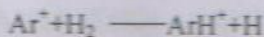


这一过程会产生相当强的辐射。

b. 其他电荷参与反应 (离子、激发态)

(除电子外，等离子体中还有大量荷电离子，或处于激发态的高能分子、原子、原子基团，它们都可参与化学反应)这是等离子体化学的又一特点。

(1)稀有气体参与的反应 稀有气体是单原子气体，与电子碰撞时可被电离或成为激发态原子。被电离的稀有气体离子可与一些分子发生反应：



处于激发态的稀有气体分子也可与其他分子发生反应，使其他分子电离或分解，



由此可见，等离子体化学反应极其复杂，且许多反应同时发生。目前应用较多，但机理还在探讨中。

1.3.2.4 等离子体技术在材料制备中的应用

等离子体在无机材料制备中的应用主要是超微粉体和薄膜的制备，尤以薄膜制备应用最为广泛。在薄膜制备中既有利用等离子体化学反应特性的等离子体化学气相沉积(PCVD)技术，也有利用等离子体中高能粒子的轰击镀膜的物理气相沉积(PVD)技术(溅射镀膜和离子镀膜)。

等离子体法制取超微粉体

美国离子弧熔炼公司将锆英石(ZrSiO_4)粉送入直流电弧等离子体中，分解产物为 ZrO_2 和 SiO_2 的混合物，用 50%NaOH 溶液对之进行处理，使 SiO_2 转化为 Na_2SiO_3 ，就可得到固相的产物 ZrO_2 (与一般方法制得的 ZrO_2 粉相比，该法制得的 ZrO_2

由弧光放电形成的热等离子体，不但温度高、流速快，而且径向和轴向都存在很大的温度梯度。这样不但能使其中的反应物在高温下迅速发生反应，而且还能使反应产物急速冷却，使之来不及长大而成为超微粉末。

①. 等离子体制取超微粉体。
②. 利用等离子体化学反应特性的等离子体化学气相沉积(PCVD)。

③. 利用等离子体中高能粒子的轰击镀膜的物理气相沉积(PVD)。

在粒度、形态以及稳定性方面都有很大不同,晶粒非常均匀,粒径只有 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 。且整个过程对周围环境污染很小, SiO_2 没有损失,还免除了经典的热处理与硫酸溶铅相结合的冗长工艺流程,工业经济和环保两方面均更为合理。)

利用热等离子体还可以制得常规方法难以制得或特性不同的超微粉体,例如,低温相的六方晶体 WC 在 2900°C 以上可生成高温相立方晶体 $\beta\text{-WC}_{1-x}$ 。为了在室温得到稳定的 $\beta\text{-WC}_{1-x}$, 必须以 10^4K/s 的冷却速率实施骤冷,热等离子体技术均可以达到。

等离子体化学气相沉积 化学气相沉积(CVD)是用气态反应物经化学反应形成固态产物沉积在基片表面制取薄膜材料的一种方法,而**等离子体化学气相沉积(PCVD)**是使 CVD 中的原料气体成为等离子体状态,变成化学上非常活泼的分子、原子、离子和原子团等,促进化学反应。**PCVD 方法的最大特点**是利用低压非平衡等离子体电子温度高、等离子体(气体)温度低的特性,实现低温制膜,热损失少,并可在非耐热性基片上成膜。在反应虽能发生但相当迟缓的情况下,借助等离子体激发状态,可促进反应,并且还能使从热力学上讲通常难于发生的反应变为可能,可用于开发新材料,或制备高温材料薄膜。)

PECVD 的优点
(等离子体增强
化学气相沉积)

PCVD 的应用非常广泛,下面是几个典型的应用:

(1) **半导体器件工艺** ^(Si_3N_4 900 $^\circ\text{C}$, 350 $^\circ\text{C}$) 制备半导体材料需要低温,PCVD 工艺恰好可提供这个条件。如 Si_3N_4 钝化膜的 CVD 工艺沉积温度高达 900°C ,显然集成电路的金属化基层铝是不能耐这样高的温度的。采用 PCVD 工艺时,在 350°C 下就可获得绝缘性、抗氧化性、耐热性好的 Si_3N_4 薄膜。PCVD 工艺沉积 SiO_2 也同样获得了良好效果。

(2) **非晶半导体** ^{p-n 结膜用于太阳能电池} 在制备非晶半导体的工艺中,PCVD 制得的 $\alpha\text{-Si}$ 和 $\alpha\text{-Ge}$ 性能最好, $\alpha\text{-Si}$ 镀膜已成功用于太阳能电池。用等离子体化学输运方法制备非晶态的磷、砷、锑、硒和碲,用低压等离子体从硼的卤化物或乙硼烷中分解制备非晶硼等也同样获得成功。

(3) **光导纤维** 采用 PCVD 工艺可以较好地控制光纤的径向折射率分布,从而使其具有低色散性。

(4) **超硬膜** 硬质合金采用 CVD 方法镀膜,温度对镀膜基体的结构和机械性能有较大影响。而 PCVD 工艺镀膜温度仅 $500\sim 600^\circ\text{C}$,为硬质合金镀膜开辟了一条新路。另外,高速钢涂层,如果采用 CVD 法,高温镀膜后还要进行热处理,不但过程繁杂,而且也很难得到高质量的膜层,高速钢的相变温度一般为 560°C ,所以对高速钢镀膜来说,PCVD 工艺无疑是最好的方法。

另外金刚石薄膜、类金刚石薄膜作为耐磨工具材料、保护膜、光学和生物医用材料,其 PCVD 工艺的研究和开发进展很快。

(5) **其他薄膜** 在基体表面沉积 W、Mo、Ti、Al 等金属膜层,有各自的特点和用途。在基体表面沉积聚合物,可得到良好的润滑性及脱水性。**TiN 仿金装饰镀膜**和其他色泽的镀膜也受到了重视。

用 PCVD 制备许多新的薄膜材料如氮化磷绝缘膜、非晶碳化硼保护膜都在吸引着人们的关注。

PCVD 已取得巨大成就。低压等离子体是一种卓越的方法,它在低温下实现“高温化学”,为许多新型薄膜材料的制备提供了可能性。

1.3.3 激光技术

20 世纪 60 年代出现的激光技术，为材料的加工与制备提供了新的技术手段。

1.3.3.1 激光的产生

一个处于低能级 E_1 的原子(或分子、离子)，当其受到能量为 $E = E_2 - E_1 = h\nu$ ，频率为 ν 的入射光照射时，该粒子就会吸收一个光子跃迁到高能级 E_2 (激发态)，这一过程称为受激吸收。处于激发态的原子是不稳定的，停留时间仅约 $10^{-8}s$ ，就会自发地返回到能量较低的 E_1 能级并发射出能量为 $E = E_2 - E_1 = h\nu$ 的光子，这一过程称为自发发射。处在激发态 E_2 的原子，如果在它自发发射之前，受到同样是 $E = E_2 - E_1 = h\nu$ 光的照射，由于该光子的刺激，这个原子也会从能级 E_2 跃迁到低能级 E_1 ，并发射一个与外来光子同频率、同相位、同方向、同偏振态的光子，这一过程称为受激发射。(受激发射可使入射光的强度大为增强，即由一个入射光子受激发射一个光子，变成两个光子。如果处于激发态 E_2 的粒子数足够多，这两个光子又可使处于 E_2 能级的原子产生受激发射，产生更多光子，如此这般，尤如雪崩一样产生光放大。这种受激放大的光，就叫激光。)(需要受激跃迁)。

受激跃迁几率和受激吸收几率相同

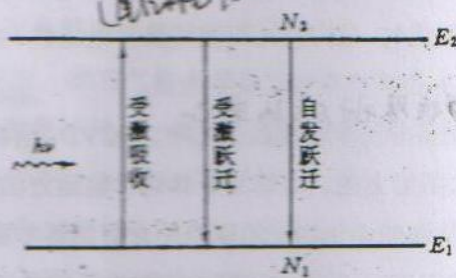


图 5. 跃迁的三种形式

产生受激辐射的条件

在受到 ν 频率的光照射时，受激吸收、自发发射和受激发射 3 个过程是同时发生的，彼此竞争。但在通常情况下，原子总是倾向于低能态，即处于低能级的原子数远大于高能级的原子数，因而受激吸收和自发发射占主导地位，而观察不到受激发射；为了得到激光，必须

创造条件使处于高能级的原子数大大超过处于低能级的原子数，形成所谓“粒子数反转”。

实现粒子数反转的必要条件是该原子具有亚稳能级，如图 6 所示。(在此前提下还要有激励手段(光激励、气体放电激励、化学激励、核能激励等)，使处于 E_1 能级的粒子被激发到激发态 E_2 ，因原子在 E_2 能级的停留时间非常短，很快又跃迁至停留时间较长(约 $10^{-4}s$)的亚稳态 E_2' 能级上，这样就可在此 E_2' 和 E_1 能级之间形成粒子数反转。)

如果让这一过程在一个称之为谐振腔的激光器中进行，两边设有平行反射镜，则处于 E_2'

能级的电子会自发发射 $\nu_{21} = (E_2' - E_1) / h$ 的光子，这种发射光在各个方向上都有，在其他方向上的发射光会离开体系，沿轴向的光则由于反射镜的反射会在两个镜面之间往复运动，碰到

反射镜——即具有足够强的激励光场。

(谐振腔、功率高)

(共振腔)

具有特定频率是谐振的电场。

激光器三要素：
 产生粒子数反转的材料。
 谐振腔。
 功率源。

处于亚稳态的受激原子，便又产生一个受激发射的光子，变成两个光子，这两个光子碰到其他处于亚稳态的受激原子，又变成 4 个轴向光子，这样，轴向光 v_{21} 在两个镜面之间就会雪崩式地被放大，于是从部分反射镜面就透射出一束激光来。

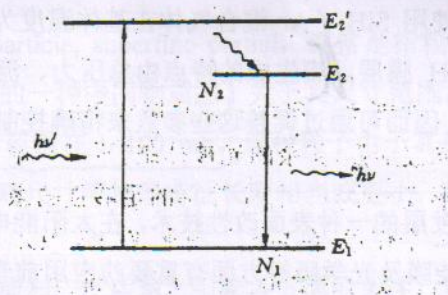


图 6. 粒子数反转示意图

1.3.3.2 激光的特点

- (1) **单方向性** 由谐振腔中产生的激光是方向完全一致的轴向光。
(可处理很微小的部件或位置)
- (2) **单色性** 激光器中产生的激光都是 v_{21} 频率的光，且由于原子能级谱线的频率线宽很窄，使得激光具有高度的单色性，这是任何其他光源无可比拟的。
(对材料来说，有很好的选择性)
- (3) **具有超高光强度** 由于激光的光子密度极高，且单色、单向，能量高度集中，故能在直径为百分之几毫米到千分之几毫米范围内，产生几万度乃至几百万度以上的高温。
(需加工的位置 & 材料必须控制得很好，且可加工)

1.3.3.3 激光在材料领域的应用

a. 激光用于材料表面改性

用激光束对材料表面进行改性处理已引起广泛关注，并发展迅速，已成为材料领域颇具潜力的新技术手段。

激光对材料的作用属于非平衡范畴，其极高的能量，被材料表面吸收，可以在材料的表面造成迅速加热和急剧冷却，其冷却速率可以高达 10^{14}K/s 。激光的表面效应不限于热效应，还具有光解作用，且只改变材料的表面而不影响内部，因而可以独立地实现材料本体和材料表层的分别优化。激光束是定向束，可以聚集成细束，可以扫描，以完成局部区域结构有选择性的种种变化，如局部掺杂、局部退火、局部镀层等。

b. 激光制取超微粉体 (激光 → 纳米)

合成金属或陶瓷粉末，最成功的例子如利用 SiH_4 气体对激光很高的吸收率，通过热分解或热合成而获得 Si、SiC 或 Si_3N_4 ，粉末的粒径多数在 200nm 以内。

c. 激光化学气相沉积

激光化学气相沉积(LCVD)是采用激光诱导促进化学气相沉积。按激光作用的机制可分为激光热解沉积和激光光解沉积两种。激光热解沉积用长波长激光进行，如 CO_2 激光、YAG 激光、 Ar^+ 激光等。激光光解沉积要求光子有大的能量，用短波长激光，如紫外、超紫外激光进行，如准分子 XeCl 、 ArF 等激光器。 CO_2 激光器已商品化，且使用可靠，价格较低，因此激光热解沉积的研究较为广泛，也开始工业应用。如用 LCVD 沉积 Si_3N_4 、太阳能电池

Si:H 膜、超硬膜 TiC、TiN 等。]

CO₂ 激光诱导 SiH₄ 的均匀分解是一个化学过程, 其中(SiH₄ 分子首先在一单光子吸收过程中振荡激发, 然后它们的能量在被激光束碰撞激发的气体中重新分配。气相温度主要取决于由气体混合物吸收的入射激光功率。SiH₄ / Ar 混合气体对入射激光的吸收随 SiH₄ 分压的增加而近似线性地增加。使用 SiH₄ / Ar 混合气体在基体温度为 200℃ 时能够沉积具有平行结构的、质量优良的 α-Si:H 膜层。膜生成的特点由总压力、流速、喷嘴角度、形状尺寸、表面温度及激光参数决定, 因而可通过调整这些参数来精确控制激光化学气相沉积处理的效果。

LCVD (Laser CVD) 是近年来迅速发展的一种表面改性技术, 在太阳能电池、超大规模集成电路、硬膜和超硬膜、特殊性能功能膜及光学膜等方面有重要的应用前景, 除上述少数膜已走向工业应用外, 大多数的沉积膜还处于研究开发阶段。

参考教材:

1. 郑昌琼, 冉均国主编《新型无机材料》, 科学出版社, 2003
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science
3. S. Sakka 《zorugeru no kagaku》、《zorugeru no ouyou》
4. 《固体光电子学》

第二章 超微粒子的制备

取多。

(超微粒子, ultrafine particle, superfine particle, 通常是指粒子尺寸介于普通微粉(powder)与原子团簇(cluster)之间的一种中间物质态)关于其尺寸范围, 目前尚未统一。先进材料科学领域中, 认为颗粒尺寸范围在 $1\sim 100\text{ nm}$ 。这种粒子由于其尺寸与光波波长、自由电子波长、超导相干长度、磁畴尺寸等物理特征长度相当或更小, 其理化性质呈现出与宏观物体巨大的差异。

超微细粉末的特异性能和广泛用途, 引起各方面的关注, 期望建立高效、廉价的生产技术。下面介绍超微粉的制造原理、制备技术和制造方法。由于机械粉碎的方法难以制备平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的超微粉末, 所以目前超微粉末多半是由离子、原子通过成核和生长来制备的, 按物质的聚集状态可分为气相法、液相法和固相法。

2.1 固相法制备超微粒子

2.1.1 固相反应法

极限是 $50\mu\text{m}$ (?) / 50nm ?

固相反应法(solid-phase reaction method)实际上可分为高温固相煅烧法、高温热分解法及室温低热固相反应法三种方法。

高温固相煅烧法是(将金属盐或金属氧化物按一定配比充分混合、研磨后进行高温煅烧, 通过发生固相反应直接制得超微粉, 或是再次粉碎得超微粉), 如 BaTiO_3 瓷粉的固相合成。

金属化合物的高温热分解制超微粉, 常常是湿化学法制超微粉的一个组成部分, 如钴、镍的草酸盐煅烧制氧化钴、氧化镍, 氧化钼。

室温低热固相反应法就是(将具有分子晶体类型或低维及少数弱键连接的三维网状结构的固体化合物, (如某些有机化合物和多数低熔点或含结晶水的无机化合物混匀,)充分研磨以增加分子接触, 利用分子扩散, 使之发生固相反应制备超微粉。)如, 制备纳米六角晶系铁氧化物、纳米氧化铁、FeB 非晶合金超微粒子。用此法制得的 Mo(W)-Cu(Ag)-S 体系中的许多簇合物具有良好的非线性光学特性。

2.1.2 超细机械粉碎法

超细机械粉碎法(superfine mechanical comminution)是一种(利用粉碎设备使固体物料细化为微细粒子的方法), 它包括(高速机械冲击式磨机、气流磨、振动磨、搅拌磨、胶体磨、雷蒙磨、球磨机等粉碎设备)。(在超细粉碎中, 随着粒子尺寸的减小, 粉碎所需的机械力将大大

(粉碎极限) 20

增加,粉碎到一定细度后,尽管继续施加机械应力,而粉体粒度不再继续减小,或减小的速率相当缓慢,这样就达到了物料的粉碎极限。理论上固体粉碎的最小粒径为 $10\sim 50\text{ nm}$ 。)

沉淀法

溶剂蒸发法 → 2.2 液相法制备超微粒子

溶胶凝胶法

(和固相法区别)

溶胶法

微乳法

溶剂蒸发法

液相法制备超微粒子是由反应物分子、离子通过反应生成产物,并经过成核和生长两个过程制备超微颗粒。其特点:①可达到原子水平的混合,②容易控制成核和组分的均匀性,精确控制化学组成,③能得到高纯的复合氧化物超微粒子,④容易添加微量有效成分,制成多种成分均一的超微粉体;⑤工业化生产成本低。

液相法制备超微粉体材料可简单地分为物理法和化学法两大类。

(1) 物理法:从水溶液中迅速析出金属盐,它是将溶解度高的盐的水溶液雾化成小液滴,使液滴中盐类呈球状迅速析出。为了使盐类快速析出,可以通过加热干燥使水分迅速蒸发,或者采用冷冻干燥使水生成冰,再使其在低温下减压升华成气体脱水,最后将这些微细的粉末状盐类加热分解,即可以得到氧化物超微粉体材料。

(2) 化学法:通过溶液中反应生成沉淀,它是使溶液通过加水分解或离子反应生成沉淀物。生成沉淀物的化学物质种类很多,如氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、氧化物、氮化物等。将沉淀加热分解。可制成超微粉体材料,这是应用广泛又具有实用价值的方法。

2.2.1 液相中生成固相微粒的机理分析

液相中生成固相微粒要经过成核、生长、凝结、团聚等过程。为了从液相中析出大小均匀一致的固相颗粒,必须使成核和生长这两个过程分开,以便使已形成的晶核同步地长大,并在生长过程中不再有新核形成。如图 2.1 所示,在整个成核和生长过程中液相内与析出物相应的物质的量浓度是变化的。在阶段 I 浓度尚未达到成核所要求的最低过饱和浓度 c^*_{\min} ,因此无晶核生成。当液相中溶质浓度超过 c^*_{\min} 后即进入成核阶段 II。

第6题 11)

聚合过程:防止破团聚

洗涤:去除杂质离子

{ 溶剂析水法

{ 溶剂蒸发析水法

表面活性剂

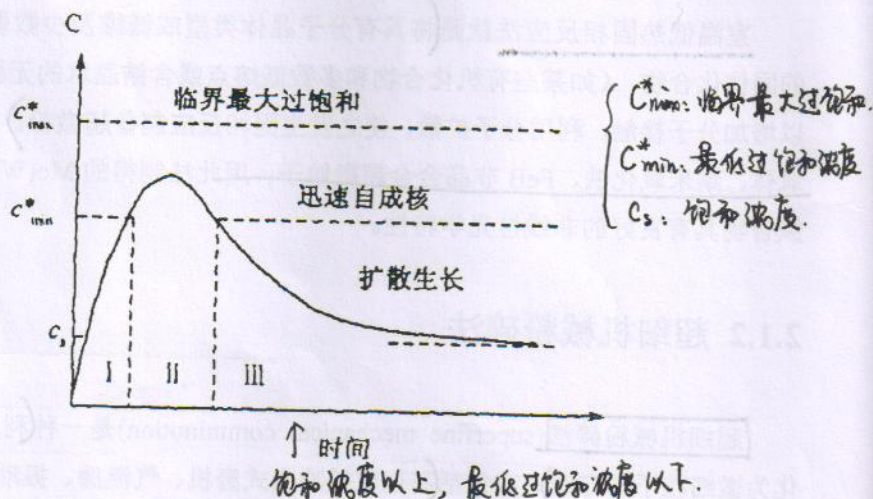


图 2.1 析出固体时液相中溶质的浓度变化

继续减小,或减小的速
粒径为 10~50 nm。

并经过成核和生长两个
和组分的均匀性,精确
效成分,制成多种成分

的水溶液雾化成小液滴,
干燥使水分迅速蒸发,
最后将这些微细的粉

解或离子反应生成沉淀
盐、氧化物、氮化物等。
价值的方法。

为了从液相中析出大小
形成的晶核同步地长大,
过程中液相内与析出物
的最低过饱和浓度 c^*_{\min}

液相中均匀成核的核生成速率可用下式表示:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{KT}\right)$$

$$\Delta G_c = -\frac{KT}{V} \ln \frac{c}{c_0}$$

式中, ΔG_D 为晶核在液相中的扩散活化自由能; ΔG_c 为从溶液中析出晶核时伴随的自由能变化; c 为过饱和溶液的浓度; c_0 为饱和溶液浓度; V 为晶体中单个分子所占的体积。

核的生成速率随 c/c_0 的变化而很快地变化。

非均匀成核时,在相界表面上(如外来质,点、容器壁以及原有晶体表面上)形成晶核,称非均匀成核,临界核生成的自由能变化 ΔG_c^* 可用下式表示:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_c \left[\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right]$$

式中, θ 是液体与固体形成的接触角,由于 $(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4 < 1$, 所以, ΔG_c^* 比均匀成核的 ΔG_c 要小。

非均匀核的成核速率可用下式表示:

$$J = \pi \left(\frac{2\sigma_{cv}V}{\Delta G_v} \right)^2 n_v P (2\pi mKT)^{-1/2} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi^2 \sigma_{cv}^3}{3KT\Delta G_v^2} \cdot \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right]$$

式中, n_v 为蒸气或液相的密度。

从上式可看出,核生成速率对 ΔG_v 值 (ΔG_v 为亚稳相中单相原子或分子转变为稳定相(晶相)中单个原子或分子引起的自由能变化) 是非常敏感的, 非均匀核生成比均匀核的生成容易。上式对液相或气相中的非均匀成核皆适用。

阶段III是生长阶段,晶体的生长是在生成的晶核上吸附原子或分子而使其长大。晶体生长的过程是气相或者液相的原子或分子扩散到晶体表面附着并进入晶格。晶体生长速率用下式表示:

$$J = KgSc_m = 2\pi d_p Dc_m$$

式中, d_p 为粒子直径; c_m 为液相中单分子的浓度; D 为分子的扩散系数。

(为使成核与生长尽可能分开,必须使成核速率尽可能快而生长速率适当地慢。这样可尽量压缩阶段II。若II过宽,则该阶段不仅成核,同时伴随生长。另外,在阶段III必须使浓度始终低于 c^*_{\min} , 以免引起新的核生成,同时又必须使浓度保持在饱和浓度 c_s 之上直至生长过程结束。)

如果扩散过程是一个慢过程,即生长由扩散控制,并考虑到 Gibbs-Thomson 效应,即在表面张力的作用下固体颗粒的溶解度 c_e 是颗粒半径 r 的函数。可以推导出正在生成的颗粒半径分布的标准偏差 Δr 的变化率的表达式:

$\begin{cases} c^*_{\min}: \text{临界最大过饱和} \\ c^*_{\min}: \text{最低过饱和浓度} \\ c_s: \text{饱和浓度} \end{cases}$

溶解度以下。

$$\frac{d\Delta r}{dt} = \frac{2\gamma DV_m^2 c_\infty}{RT} \cdot \frac{\Delta r}{r_a} \left(\frac{2}{r_a} - \frac{1}{r^*} \right)$$

式中, γ 为固/液表面张力; D 为溶质在液相中的扩散系数; V_m 为溶质的摩尔体积; c_∞ 为平面固相的溶解度; r_a 为固相颗粒的平均半径; r^* 为对应于溶解度为 c_e 的固相颗粒半径; c_b 为在远离颗粒的液相深处溶质的浓度; R 为摩尔气体常量。从上式可知,

$$\text{当 } (r_a/r^*) \ll 2, \text{ 则 } \frac{d\Delta r}{dt} \gg 0 \quad (1)$$

晶体生长——生长由扩散控制

$$\text{当 } (r_a/r^*) \gg 2, \text{ 则 } \frac{d\Delta r}{dt} \leq 0 \quad (2)$$

第6题(3)

由于 r_a 和 r^* 都同相应的浓度相联系, 式(1)成立的条件相当于低的过饱和浓度和明显的 Gibbs-Thomson 效应。 $D\Delta r/dt > 0$ 表明, (随着颗粒的生长, 粒度分布的标准偏差越来越大, 因此最终得到的是一个宽的粒度分布) 式(2)所对应的条件是 Gibbs-Thomson 效应极小而液相中过饱和程度很大, $D\Delta r/dt \leq 0$ 表示(最终可有一个窄分布的颗粒集合体)。因此, 式(2)所对应的条件是合成粉料时所希望的。

如果微粒生长受溶质在微粒表面发生的反应控制, 则可导出下面两个公式:

$$\frac{dr}{dt} = K_1 V_m (c_b - c_e) \quad (3)$$

宽粒度分布

$$\frac{dr}{dt} = K_1 r^2 \quad (4)$$

式(3)表示(颗粒长大速率与颗粒半径无关), 而式(4)表示(颗粒越大其生长速率也越大)。这两种情况都导致宽的粒度分布。

从液相中析出固相微粒的经典理论只考虑成核和生长。但一些研究者发现, 伴随成核和生长过程另有聚结过程(clustering)同时发生, 即核与微粒或微粒与微粒相互合并形成较大的粒子。(如果微粒通过聚结生长的速率随微粒半径增大而减小, 则最终也可形成粒度均匀一致的颗粒集合体。小粒子聚结到大粒子上之后可能通过表面反应、表面扩散或体积扩散而“溶合”到大粒子之中, 形成一个更大的整体粒子, 但也可能(只在粒子间相互接触处局部“溶合”, 形成一个大的多孔粒子)若“溶合”反应足够快, 即“溶合”反应所需时间小于微粒相邻两次有效碰撞的间隔时间, 则通过聚结可形成一个较大的整体粒子; 反之则形成多孔粒子聚集体。后一种情况也可看作下面所讨论的团聚过程。)

从液相中生成固相微粒后, 由于 Brown 运动的驱使, 微粒互相接近, 若微粒具有足够的动能克服阻碍微粒发生碰撞形成团聚体的势垒, 则两个微粒能聚在一起成为团聚体。阻碍两个微粒互相碰撞形成团聚体的势垒可表达为:

$$V_b = V_a + V_e + V_c$$

式中, V_a 起源于范德华引力, 为负值; V_e 起源于静电斥力, 为正值; V_c 起源于微粒表面吸附有机大分子的贡献, 其值可正可负。

从上式可知: 为使 V_b 变大, 应使 V_a 变小, V_e 变大, V_c 应是大的正值。 V_a 同微粒的种类、大小和液相的介电性能有关。 V_e 的大小可通过调节液相的 pH 值、反离子浓度、温度等参数来实现。 V_c 的符号和大小取决于微粒表面吸附的有机大分子的特性(如链长、亲水或亲

液相中生成固相微粒的具体方法

沉淀法合成超微粉体材料

水热法(溶剂热法)制备超微粒子

溶胶-凝胶法制备超微粒子

化学法

溶胶法

油基团特性等)和有机大分子在液相中的浓度。只有浓度适当才能使 V_c 为正值。微粒在液相中的团聚一般来讲是个可逆过程,即团聚和离散两个过程处在一种动态平衡状态。通过改变环境条件可以从一种状态转变为另一种状态。

微乳法

溶剂蒸发法制造微粉

物理法

形成团聚结构的第二个过程是在固-液分离过程中发生的。从液相中生长出固相微粒后需要将液相从粉料中排除掉。随着最后一部分液相的排除,在表面张力的作用下固相颗粒相互不断靠近,最后紧紧地聚集在一起。如果液相为水,最终残留在颗粒间的微量水通过氢键将颗粒紧密地黏连在一起。如果液相中含有微量盐类杂质(如氯化物、氢氧化物),则会形成“盐桥”,更是把颗粒相互黏连牢固。这样的团聚过程是不可逆的,一旦生成团聚体就很难将它们彻底分离开。

粉料的煅烧过程可使已形成的团聚体因发生局部烧结而结合得更牢固,这便是形成团聚的第三个过程。颗粒间局部烧结会大大恶化粉料的成型、烧结性能,这是制备超微细陶瓷粉料时要尽力避免的。

2.2.2 沉淀法合成超微粉体材料

湿化学沉淀法(wet chemical precipitation method), 又叫做液相沉淀法, 是一种在水溶液或有机溶剂中制备粉体和超微粉体的方法, 主要用于氧化物或复合氧化物超微粉体的制备及某些金属超微粉体的制备。它是利用各种溶解在水中的物质, 反应生成不溶性的氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、乙酸盐等, 再将沉淀物加热分解, 得到最终所需化合物产品。根据最终产物的性质, 也可以不进行热分解工序, 但沉淀过程必不可少。具体做法是, 向含被沉淀阳离子的水溶液中, 加入含 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子的沉淀剂, 在一定条件下反应生成相应的不溶性化合物(前驱体), 再将其分离、干燥、热分解得最终产品。在后一种情况下, 是向某些比较惰性的金属的盐溶液中加入还原剂, 在一定条件下还原制备金属超微粉(如 Au、Ag、Pd、Cu、Co、Ni 粉等)。其突出优点是: 反应过程简单, 成本较低, 便于实现工业化。此法包括直接沉淀法、均匀沉淀法和共沉淀法三种。

(1) 直接沉淀法(direct precipitation method) 就是使溶液中某一种金属阳离子, 与沉淀剂在一定条件下发生化学反应形成沉淀物。常用来制取高纯氧化物粉体或超微粉体。如通 CO_2 从 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液中沉淀超微细 CaCO_3 , 产品用于小汽车防石击涂料。加料方式可以是正滴法, 即将沉淀剂溶液加到盐溶液中去; 或反滴法, 或是将盐溶液加到沉淀剂溶液中。不同的加料方式可能对沉淀物的粒度及粒度分布、形貌等产生影响。

(2) 均相沉淀法(homogeneous phase precipitation method), 又叫均匀沉淀法。它是一种利用化学反应使加入溶液中的某种沉淀剂在整个溶液中缓慢而均匀地释放出构晶离子, 从而使沉淀在整个溶液中缓慢均匀地析出的方法。常用的均匀沉淀剂有尿素、六次甲基四胺、氨基磺酸等。此法已用来制取 ZnO 、 TiO_2 超微粉及稀土氢氧化物等。这种方法有两个特点: 一, 是由于构晶离子缓慢均匀地产生, 从而可以避免沉淀剂局部过浓, 并防止杂质的共沉淀; 二, 是由于构晶离子在整个溶液中均匀分布, 所得沉淀物的颗粒比较均匀、致密, 便于洗涤、过滤。

(3) 化学共沉淀法(chemkalcoprecipitationmethod), 是在含有两种或两种以上金属离子的混合金属盐溶液中, 加入合适的沉淀剂(如 OH^- 、 CO_3^{2-} 等), 经化学反应生成各种成分具有均一相组成的共沉淀物, 进一步热分解得到高纯微细或超微细粉体。沉淀剂种类和用量的选择是否恰当是确保共沉淀是否完全的关键。^{天泥液是否反应}(溶液浓度、反应温度、时间、pH 值等因素对共沉淀过程会有很大影响)其特点是: ①能直接得到化学成分均一的复合粉料; ②容易制备粒度细小且均匀的单分散超微粉体材料。此法已被广泛用于 BaTiO_3 、PLZT、敏感材料(如压敏电阻用 ZnO 复合超微粉等电子陶瓷粉体材料)和铁氧体磁性材料、荧光材料粉体等的合成。

用电阻用 ZnO 复合超微粉等电子陶瓷粉体材料)和铁氧体磁性材料、荧光材料粉体等的合成。

用沉淀法制备粉料必须注意避免形成严重的硬团聚。

(第6题(4))

注意对方法, 以下分析。
硬团聚的防止:

① 洗涤: 在固液混合状态下将液相中剩余的杂质离子, 如 NH_4^+ 、 OH^- 、 Cl^- 等, 去除

② 有机溶剂洗涤: 2.2.3 水热法(溶剂热法)制备超微粒子

新水法。用表面张力小的水化的醇, 而醇含有有机溶剂洗涤以取代残留在颗粒间的水, 减少

毛细作用, 可获得团聚程度较低的粉料。

③ 共沸蒸馏新水法:

将洗涤杂质离子如 Cl^- 、 NO_3^- 等的胶体。近年来, 水热法(hydrothermal synthesis method)制备超微粉末引起了人们的广泛重视。

水热法是制备超微粉末的重要手段之一, 由于它是全湿法过程而避免了高温煅烧, 因而它制

得的粉体无团聚或少团聚、结晶度高、晶面显露完整、烧结活性高。所以这种方法是(低能耗、

低污染、低投入)的方法。粉体制备是目前水热法在材料研究中最引人注目的领域。

其特点是在水热条件下, 水热法是指在密闭体系中, 以水为反应介质, 通过对反应容器加热, 创造一个高温、高

压的反应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解并重结晶, 或使原始混合物进行化学反应的

方法。对于水热合成粉体(微晶或纳米晶), 粉体晶粒的形成经历了“溶解—结晶”两个阶段。

水热法制备粉体常采用固体粉末或新配制的凝胶作为前驱体。所谓“溶解”是指在水热反应

初期, 前驱体微粒之间的团聚和联结遭到破坏, 使微粒自身在水热介质中溶解, 以离子或离

子团的形式进入溶液, 进而反应、成核、结晶而形成晶粒, 再长大成粉体粒子。水热法粉体

制备技术包括: 水热法的主要类型(一):

(1) 水热氧化 采用金属单质为前驱体, 经水热反应, 得到相应的金属氧化物粉体。

(2) 水热沉淀 如用 ZrOCl_2 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (尿素)混合水溶液为前驱体, 在水热反应过程中,

首先尿素受热分解, 放出 NH_3 使溶液 pH 值增大, 使 ZrOCl_2 水解沉淀出 $\text{Zr}(\text{OH})_2$, 经水热反

应脱水进而生成 ZrO_2 粉体, 晶粒尺寸为十多个纳米。

(3) 水热晶化 采用无定形前驱体经水热反应后形成结晶完好的晶粒。如向 ZrOCl_2 水溶液

在沉淀物洗涤水中加氨水或尿素作沉淀剂, 得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶体为前驱体, 再加入高压釜中, 水热法处理转变

为 ZrO_2 晶粒, 便是水热晶化的一个典型例子。

(4) 水热合成 以两种或两种以上的一元金属氧化物(或它们的氢氧化物、水合物)或盐作为前

驱体, 在水热条件下反应合成二元或多元化合物。如以 TiO_2 粉体和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 粉体为前

驱体, 经水热反应可得 BaTiO_3 晶粒。

水热过程中(温度、压力、处理时间、溶媒成分、pH 值、所用前驱体种类以及有无矿化

剂和矿化剂的种类等都对粉末的粒径和形状有很大影响, 同时还会影响(反应速率、晶型)等。

(1) 粒径 (2) 形状 (3) 晶型

添加剂：形状——外露表面——表面自由能。

水热法的反应容器

因为水热反应是在高温、高压下进行的，所以反应设备应该是能够耐酸碱腐蚀的密闭容器。如果水热反应在 200℃左右、1 MPa 以下 进行，用厚壁玻璃管就可以了，其优点是能直接观察设备内部的反应情况。但是，水热反应在更高的温度和压力下进行，就必须使用特种钢制的设备。容器样式有两种：长径比较大的管状高压釜或长径比较小的筒状高压釜。前者可采用分段加热，通过调节釜体上、下部温度，建立适当的轴向温差，以形成反应介质垂直方向上的热对流；后者常带有机械搅拌或电磁搅拌装置，这对于建立一个均匀的反应场是有利的。但为防腐蚀，市售筒状高压釜常内衬有聚四氟乙烯材料，加上附加机械搅拌装置带来了密封困难的问题，水热反应不可能在很高的温度和压力下进行，而管状高压釜的水热反应温度和压力可大大高于筒状高压釜。现在一般大型容器的温度和压力最高可达 500℃和200MPa，而小型容器最高可达 800℃和1000MPa。

2.2.4 溶胶凝胶法制备超微粒子 (形成均匀的溶胶是整个制备过程的关键)

(溶胶—凝胶法制备超微粉末的过程：①超微粉末相应各组分制成溶胶；②在适当条件下溶胶变成湿凝胶；③湿凝胶经干燥成干凝胶；④干凝胶经热处理形成相应的超微粉末) 溶胶制备通常采用金属醇盐 Me(OR)_x 或者各种有机、无机盐使各组分之间协调水解，形成均匀的溶胶，这是整个制备过程的基础；控制溶胶向凝胶的转变过程可以利用溶剂、催化剂、络合剂等进行调整，使溶胶转变成无流动性的凝胶。形成均匀的凝胶是整个制备过程的关键，它将影响组成均匀性、粉料粒度、粉料性状等性能。凝胶干燥及热处理可除去凝胶中的有机物、水或酸根，形成最终氧化物超微粉末。由于溶胶—凝胶过程和热处理温度、时间的不同，形成的化合物相组成也会相应变化。

溶胶—凝胶法制备功能陶瓷超微粉末和其他方法相比具有许多优点，如可以通过蒸馏或再结晶原料，获得高纯度超微粉末；多组分之间的混合可以达到分子级水平的均匀性，这点对经常掺加微量组成的功能陶瓷尤为重要；合成化合物的温度比其他方法低，甚至能形成亚稳态化合物。超微粉粒度、晶型可以控制，同时超微粉末烧结性能较好，并且设备、操作简单。

[例]溶胶—凝胶法制备 TiO_2 超微粉末

TiO_2 粉末是制取电子陶瓷的重要原料，制备高纯、超细 TiO_2 粉末是制造高质量陶瓷元器件的关键之一，溶胶—凝胶法是达到高纯、超细、均匀要求的有效工艺方法之一。

制备过程：将钛酸丁酯 $[\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)]_4$ 溶于甲苯，形成均匀溶液，然后逐渐滴加蒸馏水，钛酸丁酯经过水解、聚合、形成溶胶，溶胶形成后，随着水的加入，溶胶转变为凝胶，从而实现了溶胶—凝胶转变。所形成的湿凝胶，在抽真空状态下低温干燥，得到氢氧化钛干凝胶，将此干凝胶研磨分散，在 $<900^\circ\text{C}$ 下煅烧 0.5h，得到粒径约为 $0.07\mu\text{m}$ 的 TiO_2 超微粉末。 TiO_2 粉末的差热和热重分析(DTA / TGA)、红外光谱、X 射线衍射和透射电镜等分析检测表明， TiO_2 凝胶 200°C 以下呈非晶态，在 300°C 时结晶成锐钛矿型，在 700°C 时，锐钛矿型开始转变为金红石型， 1000°C 时，锐钛矿型消失，全部转变为金红石型。所制备的锐钛矿型 TiO_2 粒径约为 $0.03\mu\text{m}$ ，颗粒呈球形，粒度分布均匀；金红石型 TiO_2 粒径约为 $0.07\mu\text{m}$ ，呈圆柱状。

Sol-gel 法制备纳米粉末的特点

(见记号)。

2.2.5 溶剂蒸发法制造微粉

沉淀法存在下列几个问题：①生成的沉淀呈凝胶状时，很难进行水洗和过滤；②沉淀剂(NaOH, KOH)作为杂质可能混入粉料中；③如采用可以分解、消除的 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀剂， Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 会形成可溶性络离子；④沉淀过程中各成分可能分离；⑤在水洗时一部分沉淀物可能再溶解。为解决这些问题，研究开发了不用沉淀剂的溶剂蒸发法(solvent evaporation method)。

在溶剂蒸发法中，为了在溶剂的蒸发过程中保持溶液的均匀性，必须将溶液分成小滴，使组分偏析的体积最小，而且应迅速进行蒸发，使液滴内组分偏析最小。因此一般采用喷雾法。喷雾法中，(如果氧化物没有蒸发掉，那么颗粒内各组分的比例与原溶液相同，由于不需进行沉淀操作，因而就能合成复杂的多成分氧化物粉料)此外，用喷雾法制得的氧化物颗粒一般为球状，流动性良好，便于在后面工序中进行加工处理。从喷雾液滴制备氧化物粉料的方法通常有下列几种：冷冻干燥法、喷雾干燥法、喷雾热分解法。

(1) 喷雾干燥法制备超微粒子：喷雾干燥法(spray drying process)是用喷雾装置将溶液分散成细小液滴喷入热风中，溶剂迅速蒸发而得以干燥的一种方法。国内有许多厂家生产喷雾干燥机，(产品已定型化、系列化)。它可在几秒时间内把液体物料用单一工序加工成无污染，具有良好流动性、溶解性和分散性的粉体制品。在食品、医药、化工、普通陶瓷和电子陶瓷等工业中这种方法得到应用。

(2) 喷雾热分解法制备超微粒子：喷雾热分解法(spray pyrolysis process)是一种将金属盐溶液喷入高温气氛中，立即引起溶剂的蒸发和金属盐的热分解，从而直接合成氧化物粉料的方法，也可称为喷雾焙烧法、火焰雾化法或溶液蒸发分解(evaporative decomposition of solution, EDS)法。喷雾热分解法和上述喷雾干燥法适于连续操作，所以生产能力强。喷雾热分解法又可分为两种方法：(一种方法是将溶液喷到加热的反应器中，另一种方法是将溶液喷到高温火焰中)。多数场合使用可燃性溶剂(通常为乙醇)，以利用其燃烧热。例如，将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇溶液进行喷雾热分解，就能得到 $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 微粉。冷冻干燥法和喷雾干燥法不能用于后面热分解过程中产生熔融的金属盐，而喷雾热分解法却不受这个限制。具有以上优点的喷雾热分解法有希望广泛地用作复合氧化物超微粉末的合成法。

2.2.6 微乳法制备超微粒子

微乳法：由表面活性剂、助表面活性剂、溶剂和水(或水溶液)组成。

微乳法是表面活性剂、助表面活性剂、溶剂和水(或水溶液)组成的。在水滴在油中(w/o, 反相乳液)或油滴在水中(o/w)形成的分散体系。

微乳法制备超微粒子：(微乳体系中，两种互不相溶的连续介质被表面活性剂双亲分子分割成微小空间形成微型反应器，其大小可控制在纳米级范围，反应物在体系中反应生成固相粒子。)

(由于微乳液能对纳米材料的粒径和稳定性进行精确控制，限制了纳米粒子的成核、生长、聚结、团聚等过程，从而形成的纳米粒子包裹有一层表面活性剂，并有一定的凝聚态结构) 工作原理：(2段)。

常用的表面活性剂：

(补充：1. 表面活性剂

2. 溶剂

3. 表面活性剂

微乳法制备超微粒子——特点

① 粒径分布较窄，粒径可以控制。

② 选择不同的表面活性剂修饰微粒子表面，可获得特殊性质的超微粒子。纳米颗粒。

③ 粒子表面类似于“活性膜”，该层基团可被相应的有机基团所取代，从而制备特殊的纳米功能材料。

- 常用的表面活性剂
- 双链离子型表面活性剂，如琥珀酸二辛酯磺酸钠(AOT)
 - 阴离子表面活性剂，如十二烷基磺酸钠(SDS)
 - 阳离子表面活性剂，如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)
 - 非离子表面活性剂，如 Triton X 系列(聚氧乙烯醚类)

④ 表面活性剂为纳米微粒表面的包覆改善了纳米材料的界面性质——显著改善其光、电、化学性质

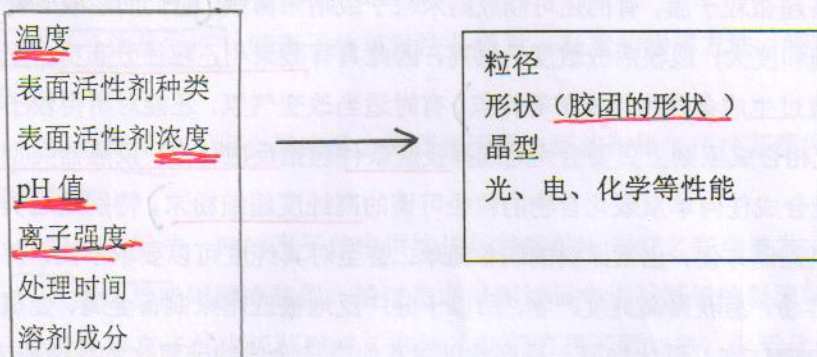
⑤ 粒子的表面包覆一层(或几层)表面活性剂，粒子间不易聚集，稳定性好。

■ 常用的溶剂为非极性溶剂，如烷烃或环烷烃

■ 将油、表面活性剂、水(电解质水溶液)或助表面活性剂混合均匀，然后向体系中加入助表面活性剂或水(电解质水溶液)，在一定配比范围内可形成澄清透明的微乳液。

■ 微乳液的形成机理：瞬时负界面张力论；增溶理论(微乳是巨大的胶团)

微乳法制备超微粒子——制备参数

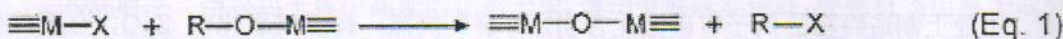


(不仅小，且表面的膜会使其具有各种不同功能)。

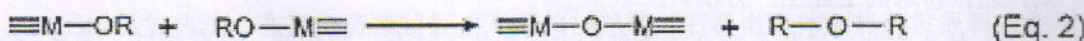
2.2.7 其它湿化学法制备超微粒子(RB1)

(1) 非水系溶胶法反应机理

① 卤化物 MX 和金属醇盐 MOR 反应，失去烷基和卤原子 R-X，得到氧化物 MO



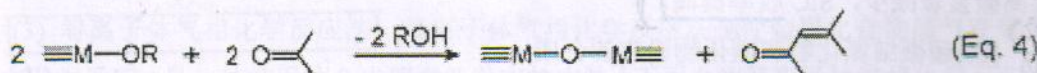
② 金属醇盐 MOR 之间反应，失去醇 R-O-R，得到氧化物



③ 金属羧酸盐 MO-COR 和金属醇盐 MOR 反应，失去酯 RO-COR，得到氧化物 MO



④ 金属油酸盐 2 $\equiv M-OR$ 和胺反应，失去胺基化合物，得到氧化物 MO



(2) 多水系 (见 RB1) (例子见先记 P10 ~ P12)

■ 在缩聚反应开始前快速、完全水解

■ 可在接近室温的低温条件下得到氧化物 (TiO₂ 等) 纳米晶

如 TiO₂

2.3 气相法制备超微粒子

气相合成法的原理就是把所欲制备成超微粉体的相关物料通过加热蒸发或气相化学反应后高度分散,然后再把冷却凝结成的超微颗粒收集成为超微粉体,整个过程的实质是一种典型的物理气相“输运”或化学气相“输运”反应,或者两者的结合。显然,采用具有不同蒸气压的出发原料和气相环境、不同的加热源、乃至不同的加热程序,特别是考虑到加热气化过程究竟是一种简单蒸发-冷凝过程,还是同时伴有不同物料之间或物料与环境气相之间的化学反应过程,那么气相合成法就将成为变化繁多的一大类方法。其特征是,既可制备超微粒子也可制备超微粒子膜,有的还可制成纳米粒子或纳米薄膜。它们的生成条件容易控制,即使气相过饱和度大,成核后分散度仍很高,因此具有凝聚小,粒径分布窄,平均粒径和颗粒形貌容易通过生成条件加以调节等特点。有时适当改变气氛,还能对所得粒子进行表面修饰。因此,气相合成原则上只要恰当地选择反应条件包括反应体系、反应器类型和反应动力学参数,即能合成任何单质或化合物的粒径可调的高纯度超细粉末。特别是这类气相反应法,由于其气氛控制方便,出发原料的制备简单,甚至对其纯度可以要求不高,挥发性原料的精制也比较容易,易获得高纯度产物,所以十分广泛地被应用来制备金属、金属氧化物和其他如氮化物、碳化物、硼化物等一系列难以用其他方法合成的非氧化物超微粉末。

2.3.1 气相化学反应法

在用气相反应法合成微粉时,生成粉末的性质除受反应体系的物理化学特性影响外,还明显地受反应器结构、加热方法、温度梯度、反应气体的预热和导入反应器的方法等因素影响。工业上制造微粉的例子有碳氢化合物热分解制炭黑,锌蒸气氧化制 ZnO , 金属氯化物的氧化或蒸气水解制 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等。目前人们十分关心 SiC 和 Si_3N_4 等耐热性好的高纯超微粉末的工业生产方法。

(1) 加热方法 气相反应合成微细粉末的加热方法有:电炉法、化学焰法、等离子体法、激光法等。

(2) 反应气体导入的方法 反应气体导入的反应部位不同,合成粉末的性质也有很大差别。例如,Ar 等离子体形成后,供给反应气 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 制备 SiC 粉末时,不同位置供给反应气,生成粉末的组成变化很大。

如果从等离子焰的上部导入,由于反应温度高,游离碳增加,收率降低;若 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 混合气体从等离子焰的下部导入,由于反应温度低,游离碳显著减少, SiC 收率提高。

[例]超微细氮化物和碳化物粉末的合成。

(金属氯化物和 NH_3 反应能够在比较低的温度下合成 BN 、 AlN 、 ZrN 、 VN 等微粉。另外,金属化合物蒸气和碳氢化合物反应还可生成碳化物粉末)平衡常数大的反应体系,能够在

1500°C 以下合成碳化物粉末。然而通常反应平衡常数在低温下比较小,必须要高温才能生成粉末,故多用热等离子体合成碳化物超微细粉末。氮化物和碳化物粒子的生成过程可分为

混合温度在 750°C 以下时(A过程):生成 TiCl_4 和 NH_3 的加合物颗粒。→ 颗粒在 500°C 以上热分解为 TiN 。
混合温度在 800°C 以上时(B过程): TiCl_4 和 NH_3 通过气相反应生成 TiN 核。→ 由核生成 TiN 。
生成过程随反应气体的混合温度而变化。
颗粒是单晶状的,颗粒直径控制在 0.1 μm 以下。
金属氯化物和氨分别呈酸性和碱性,因而两者容易生成加合物

如下三种类型:

- (1) 反应物间生成加合物粒子, 然后热分解为氮化物和碳化物;
- (2) 氮化物或碳化物的核生成及其成长;
- (3) 生成金属粒子, 然后氮化或碳化金属粒子生成氮化物或碳化物。

2.3.2 等离子体法合成超微粒子 (补充部分见笔记 P₁₄₆ - 8. 等离子体材料的制备技术 (笔记 P₁₄₆))

等离子体法制备超微粉末大致分为以下三种类型: ①等离子体蒸发法; ②反应性等离子体蒸发法; ③等离子体气相化学反应法。

(1) 等离子体蒸发法 等离子体蒸发法是(蒸发—凝聚的物理方法, 特别适用于制备纯金属粉末)。

①熔融蒸发法 将金属或非金属源置于强电弧的阳极加热使其蒸发, 然后骤然冷却凝聚成超微粉末。

②粉末蒸发法 向等离子体中供给适当粒度的粉末使之完全蒸发, 得到供给物的高温蒸气, 在火焰边界或用骤冷装置, 通过非平衡过程中进行蒸气的凝聚制得超微粉末。

③活性等离子体电弧蒸发法 本法是利用等离子弧加热, 在活化的氢气气氛中熔融金属, 并生成大量金属粉末的方法。

④电子束加热法 利用电子束的高温作为蒸发热源, 生产高熔点物质的超微粉末的方法。

⑤激光束加热法 将连续高能密度的 CO₂ 激光通过 Ge 窗聚焦在试料上使其蒸发来制取超微粉末的方法。

⑥溅射法 用等离子体中高能的正离子束, 轰击金属或非金属, 使靶材飞出原子或分子, 溅射出的粒子具有一定的动能, 飞向冷凝器上制取微细粉末的方法。

其他利用物理蒸发制备超微粉末的方法还有:

①电阻加热法 在真空蒸镀装置中利用钨加热器或石墨电阻体加热蒸发原料来制取超微细粉末的方法。

②高频感应加热法 在耐火材料坩埚内装入蒸发原料, 并在坩埚外围的铜制感应线圈通高频电流, 使原料加热、蒸发来制取超微粉末的方法。

(2) 反应性等离子体蒸发法 反应性等离子体蒸发法是在等离子体蒸发中所得到的超高温蒸气的冷却过程中, 引入化学反应, 可分为在等离子体中直接引入反应性气体的方法和在火焰尾部导入反应性气体的方法。

(3) 等离子体气相化学反应法 等离子体气相化学反应法是(使金属化合物蒸气在等离子体中发生反应, 是一种常用的合成超微细粉末的方法) 下面介绍等离子体气相化学反应合成超微细氮化钛的例子。

[例 1] 等离子体法制取超微细氮化钛。

TiN 用于各种高强度的金属陶瓷工具、喷气推进器以及火箭等, 是一种优良的结构材料。特别是含氮金属陶瓷工具的开发使得 TiN 粉末的需要量急剧增加。另外, TiN 有较低的摩擦

系数, 可作为高温润滑剂。TiN 合金用作轴承和密封环显示出优异的效果。TiN 有较高的导电性, 可用作熔盐电解的电极以及电触头材料等。TiN 有较高的超导临界温度, 可制作超导材料。TiN 也可用作涂层和磨料。

用等离子体法合成 TiN 的研究, 在国外曾采用以金属钛块作阳极, 用转移型氮等离子射流与阳极钛反应合成 TiN, 或者将 TiO_2 与 N 混合进行还原氮化以及将钛粉直接加入到氮等离子射流进行氮化的方法。但由于这些方法的缺点是很难获得纯净的超细 TiN 粉末且产率较低, 因此, 人们更加注意采用氮等离子射流气相氮化 TiCl_4 的方法。例如曾经用氮气将 TiCl_4 送入到氮等离子射流, 并使氮等离子射流与 TiCl_4 、 H_2 、 NH_3 进行反应。该法不仅原料费用低, 产量高, 而且能获得超微细的 TiN 粉末。

量子点材料的制备技术

参考教材:

1. 《新型无机材料》
2. 《超微粉粒的制备》

2.2.8 溶胶法制备超微粒子

- △ 特点: 粒径小 (如量子点)
- 非水子 (完全没有水参加)
 - 水子 (一般做法)

△ 非水子溶胶法制备超微粒子 (特点)

非水子

- ①. 全过程完全没有水参加
- ②. 无水 sol-gel 中, 形成氧化物的网络是由溶剂 (醚、酯、酮、醛) 或有机前驱体提供的
- ③. 在水溶液体系中, 一般由水或有机前驱体提供的。
- ④. 还可以通过加入表面活性剂 (surfactants) (醇胺、二烷基胺、油脂) 控制产物的分散性甚至颗粒的形状等。
- ⑤. 可以在低温条件下得到粒径只有几个纳米的超微粒子。
- △ 非水子溶胶法反应机理 (见 P88)
- △ 非水子溶胶法优点:
 - ①. 有机溶剂在反应中的多重作用:
 - 为产物 MO 提供氧原子
 - 控制表面能和排列性能
 - 影响颗粒尺寸, 形状
 - 影响其组成和晶体结构
 - ②. 因为有机溶剂中 C-O 键的反应活性较低, 使得反应速度慢。结合有机物的稳定效应, 可以得到结构度高的产物 (颗粒形状和晶粒尺寸一致, 几个纳米)
 - ③. 从反应可以得到的有机副产物, 如烷基、醚、酯、胺基化合物等, 可以研究其反应机理。
 - ④. 防止团聚

(举例: 1. 不同方法不同溶剂得到的 TiO_2
2. 溶剂 (油脂类) 的是不同形状的产生: 金属油脂类和油脂的反应, 溶剂影响 O 含量变化。)

△ 水子溶胶法制备超微粒子 (特点)

P88 (先记 P10-P12)

水子

- ①. 在溶胶反应开始前迅速、完全水解。
- ②. 大量水反应。
- ③. 可在接近室温的低温条件下得到氧化物 (TiO_2 等) 纳米颗粒。
- ④. 可通过加入表面活性剂控制产物的分散性, 颗粒的形状等。

一维材料. { 一维纳米材料. { 纳米管
纤维材料. { 纳米棒
晶须 { 纳米线.

第三章 一维材料的制备

一维材料是指各种晶须、纤维材料和一维纳米材料。目前最活跃的一维材料有一维纳米材料、光导纤维、碳纤维以及碳化硅晶须等。一维纳米材料在介观领域和纳米器件研制方面有着重要的应用前景。光导纤维是最有生命力的信息传输材料。碳纤维是复合材料的主要原料，碳化硅晶须是陶瓷基、树脂基、金属基复合材料的增强体，因而受到人们的高度重视，并研制出满足微电子学、信息、宇航等领域需要的各种一维材料。由于时间关系，本章中只介绍一维纳米材料和光导纤维的制备。

3.1 一维纳米材料的制备

一维纳米材料是纳米线、纳米棒、纳米管材料，是指(管径或线径处于纳米级范围内的管状或线状材料，其长度可长可短，但一般从 $1\mu\text{m}$ 到几十毫米不等) 1991 年，以日本电气公司(NEC)Iijima (饭岛纯雄) 发现碳纳米管为标志，以纳米碳管为代表的一维纳米材料(即纳米管、纳米丝、纳米棒和同轴纳米电缆材料)在世界范围内掀起了研究热潮。一维纳米材料由于其独特的物理、化学特性，重要的基础研究意义以及在分子器件和复合材料领域潜在的应用价值而日益受到人们的关注。近年有关一维纳米材料的制备研究有大量报导，下面主要介绍纳米管、纳米线的制备。

纳米线和纳米管的制备可以按气相法和液相法分类。(前者包括 PLA (pluse laser ablation) (激光烧蚀法), CVD (化学气相沉积法) 和 PVD (物理气相沉积法, 如热分解法、溅射法) 法)(后者包括水热法、电化学法和溶胶凝胶法等)除了以上方法，电弧法在纳米碳管的制备中也起着重要作用。下面从纳米线(棒、管)的形成机理出发，为大家介绍两种纳米线(棒、管)的制备方法。

3.1.1 气—液—固生长法

晶体的气—液—固生长机制 (VLS 机制):

VLS 机制 (V 为气体原料, L 为液体触媒, S 为固体生成物, 如纳米线、晶须) 认为, 除反应生成的晶须材料外, 在基底上存在的触媒对晶须的生长起着很关键的作用。合适的触媒能够与体系中的其他组分形成低熔共晶, 在晶须生长的温度下容易形成触媒液滴; 触媒液滴吸收气相晶须材料反应组分, 当晶须材料组分在液相中的溶解度达到饱和后, 就会在基底的 L-S 界面沉积、析出并最后长大成晶须。按 VLS 机制生长晶须的示意图见图 3.1。I 阶段为合金(催化剂与成线材料的共溶物), II 阶段成核, III 阶段轴向生长(过饱和)。利用 VLS 机制制备晶须时, 由于液体对气体的容纳系数比固体对气体的容纳系数高, 触媒形成的低熔

1阶段: 银触媒体中细丝形成低熔共晶液滴
2阶段: 触媒
合金
特点:
特点(2条)

共晶液滴能使晶须的生长激活能大幅度降低，因此，生长速率比较快，生长温度较低。同时，如果能够根据晶须（纳米线）生长要求选取合适的组成和性能的低熔共晶的触媒，以及有利于晶须形核并长大的基底，那么，通过控制低熔共晶触媒液滴位置、类型、大小和化学组成等条件可以较方便地制备各种形状、各种直径、多种类型的产品。⁴³⁶²

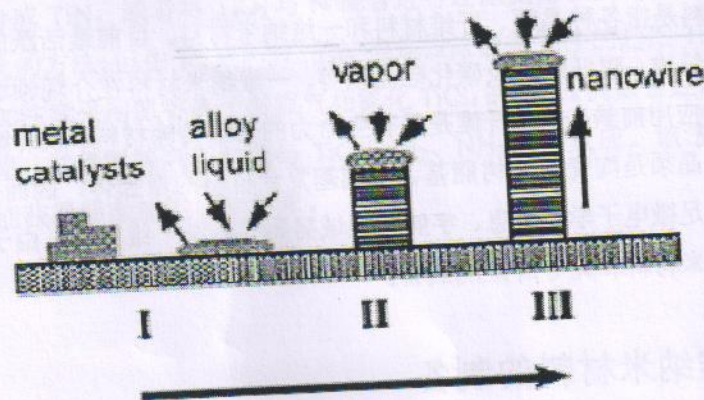


图 3.1 VLS 机制纳米线生长示意图

例子：将气—液—固机理用于纳米线材料的制备的前提是需将液相催化剂的直径控制在纳米级。1998 年，Morales 和 Lieber 报导了用激光烧蚀法与晶体生长的气—液—固（VLS）法相结合，生长 Si 和 Ge 纳米线的技术。在该法中，激光烧蚀的作用在于克服平衡态下团簇尺寸的限制，可形成比平衡态下团簇最小尺寸还要小的，直径为纳米级的液相催化剂团簇，而该液相催化剂团簇的尺寸大小限定了后续按气—液—固机理生长的线状产物的直径。他们分别以 $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 、 $\text{Si}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ 和 $\text{Si}_{0.99}\text{Au}_{0.01}$ 作为靶材，用该法制备了直径为 6~20 nm、长度为 1~30 μm 的单晶硅纳米线。同时，也以 $\text{Ge}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 为靶材，用该法合成了直径 3~9 nm、长度为 1~30 μm 的单晶 Ge 纳米线，这种制备技术具有一定的普适性，只要欲制备的材料能与其他组分形成共晶合金，就可根据相图配制作为靶材的合金，然后按相图中的共晶温度调整激光蒸发和凝聚条件，就可获得欲制备材料的纳米线。2000 年，Duan 等用该方法，还制备了 GaAs、GaP、InP、InAs 等半导体纳米线。

3.1.2 模板剂法

模板剂法是利用模板的一维纳米空间结构，达到在模板内制成一维纳米材料的目的。

硬模板（如图 3.2 所示）如，阳极氧化多孔铝模板剂具有耐高温、绝缘性好、孔洞分布均匀有序且大小可控的特点，是目前使用较为广泛的一种模板。（利用阳极氧化铝为模板，采用电化学方法或压差注入法，现已成功地合成了 TiO_2 、 ZnO 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 WO_3 和 SiO_2 纳米管以及 Au、CdS 纳米线等材料）其它硬模板还有多孔硅、液晶、天然矿物或植物、聚合物模板（核孔板）等。

硬模板：多孔铝模板（由阳极氧化铝得到具有耐高温绝缘性好、孔洞分布均匀有序且大小可控）
 多孔硅。
 液晶、天然矿物或植物。
 软模板：表面活性剂

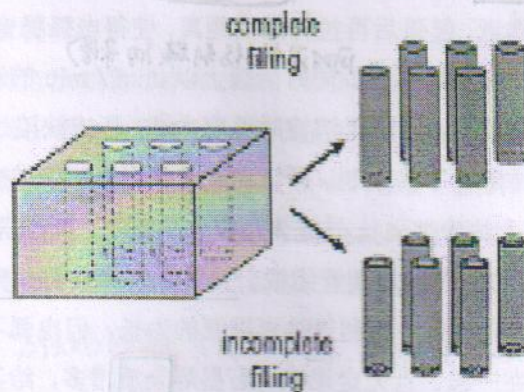


图 3.2 氧化多孔铝模板示意图

软模板 一般由表面活性剂形成，如图 3.3 所示。

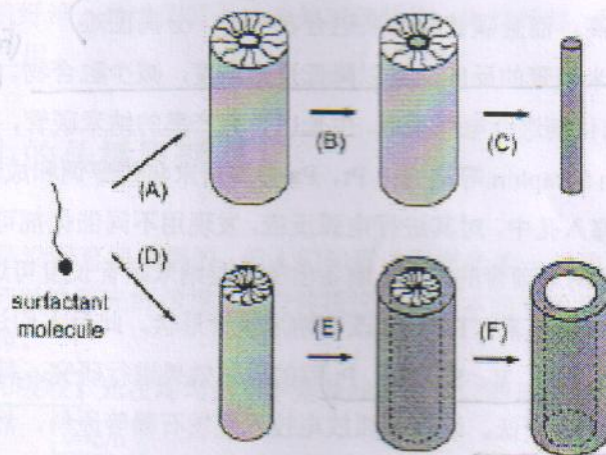
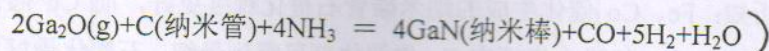


图 3.3 软模板示意图

纳米碳管为模板 多种碳化物和氮化物的纳米丝和纳米棒。管状纳米材料本身也是合成多种量子线的优良模板剂。碳纳米管在高温下极其稳定，可用作一维纳米晶的微反应器。(1994 年美国亚利桑那大学 Zhou 等首次用碳纳米管作模板剂合成了 SiC 晶须)。(1997 年我国清华大学的韩伟强等将氧化镓的蒸气直接冲入碳纳米管内，于高温高压下发生复相反应，从而得到晶态完美的氮化镓纳米棒，反应式可表示为



纳米 GaN 因量子尺寸效应而发出蓝光，禁带宽度达 3.4eV，力争在高质量的 GaN 衬底上生长微米宽的调制超晶格，已成为光电子领域的重要研究课题。用碳纳米管模板法人们还成功地合成了 TiC、NbC、Fe₃C、BC_x、Si₃N₄ 等纳米线。

3.1.3 碳纳米管的制备 (补充、笔记、P15)

碳纳米管的制备方法很多，如石墨电极电弧法、电弧催化法、碳氢化合物的热解催化法、等离子沉积法、电解法等。但典型的制备工艺是电弧法和催化法。电弧法有交流电弧法、直

电弧法：——交流电弧法。
直流电弧法。
电弧催化法。
催化法：降低反应温度，减少副产物。(Fe, Ni, Co).

(电弧放电法，激光烧蚀法，化学气相沉积法)

① 电弧法: 在真空反应室中以一定压力的惰性气体和氩气, 利用较粗大的石墨棒为阳极, 细石墨棒为阴极, 在电弧放电的过程中阳极石墨棒不断被消耗, 同时在石墨阴极上沉积出含有碳纳米管的产物

电弧法、电弧催化法等。比较成熟的是直流电弧法, 其一般工艺是: (将电弧室充氩气保护, 先将两石墨电极缓慢靠近, 起弧后再拉开适当距离, 使得电弧稳定, 这时电极间距约几毫米, 电弧反应后阳极石墨电极不断消耗, 同时阴极上以 1mm/min 的速度沉积, 并以水冷铜板相连阴极来强化阴极冷却能力, 以防止沉淀时温度太高, 形成缺陷过多且烧结在一起的纳米碳管) 由于电弧法电弧稳定性不易控制, 所以碳管长度不长, 层数少, 而沉积物中存在纳米颗粒 (与纳米碳管的量比大约为 2:1), 外壳为两者的融合物。TEM 观察可看出其由一些子束组成大束, 而子束由 10~100 个纳米碳管组成。关键工艺参数有: 电弧电流、气压、冷速、生长速率等。其中, (电弧电流低, 有利于纳米碳管的生长, 但电弧不稳定; 电弧电流高, 纳米碳管与纳米颗粒融合在一起, 且无定形碳、石墨等杂质增多, 给其后纯化处理造成困难) (一般 $DC=150\text{A}/\text{cm}_2$ 、 $V=20\text{V}$ 。最佳气压为氩气: 66.661kPa) 如低于 13.332kPa , 则几乎无纳米碳管产生, 即低气压高电流有利于烟炱的形成, 高气压低电流有利于纳米碳管的形成。 (直流电弧法制备的阴极沉积物中存在纳米碳管, 也有纳米颗粒、无定形碳、石墨等杂质, 造成碳管的产量不高, 而且碳管和杂质融合在一起, 分离困难) (Fe, Ni, Co).

催化生成纳米碳管的反应, 可以降低反应温度, 减少融合物。 (1993 年 Iijima、Bethune 等以 Fe、Co 为催化剂进行电弧反应, 生长出了高产率的纳米碳管, 甚至存在单层、半径 1nm 的碳管) (Supapan Seraphin 等将 Ni、Pt、Pa 金属粉末与丙醇调和成混合物, 在石墨阴极上钻一孔, 将混合物塞入孔中, 对其进行电弧反应, 发现用不同催化剂可以长出不同的纳米碳管, 用 Ni 可促进单层纳米碳管的生长, 制备出的单层纳米碳管长度可达 200nm ; 用 Pt 可使得沉积物中纳米碳管产率提高; Pa 则会改变纳米碳管形状。此后人们进一步对不同金属如 Fe、Co、Ni、Ca、Mg、Ti、Y、Si、Pa、Pt 等的催化效果进行研究, 得出 Fe、Co、Ni 的催化效果最明显, 而且成本较低。运用电弧放电技术蒸发石墨等原料, 然后再冷凝制得碳纳米管, 这种方法所得的产率很大, 目前已被广泛使用。如 Y. Saito 等在氩气气氛中用铈-铂合金作为催化剂, 制得高产率高密度的碳纳米管, 且其管径非常窄, 只有 1.28nm 左右。

1994 年 Amelinekx S 等采用这种金属催化法, 以 C_2H_2 为碳源, 制备出了螺旋状的纳米碳管。Ivanov 等对这一方法进行了详细的研究, 他们用催化法长出了长达 $50\mu\text{m}$ 的纳米碳管, 并总结出这种方法制备纳米碳管比电弧法更简单, 可大规模生产, 产率高, 但纳米碳管层数多、弯曲且管壁附着厚的无定形碳。通过对 Fe、Co、Ni、Cu 的催化能力进行比较, 由衍射花样分析知: Fe、Co 催化生成的纳米碳管石墨化程度更好, 而 Cu 催化基本上形成的是无定形碳。ZhangXB 等进一步证实 Co 作催化剂可得到最细、石墨化最好的纳米碳管, 并且通过 TEM 观察发现金属颗粒多位于纳米碳管的顶端或中央, 也就是说纳米碳管的直径大约等于金属颗粒的直径, 所以细化纳米碳管的一个途径是寻求更细的且高温下 ($600\sim 700^\circ\text{C}$) 不会明显挥发的金属颗粒。Zhang 等利用纳米级硅胶作载体, 在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入这种硅胶, 搅拌均匀后沉淀, 取沉淀物通过化学反应还原出这种金属颗粒, 制备出的纳米碳管管壁清洁、产率高 (可达 90% 以上)。但由于硅胶的混入, 使得纳米碳管很难分离出来。进一步研究认为这种方法的最佳反应温度是 700°C , 且硅胶粒度越小则生长出的纳米碳管越细。研究发现, 当热分解 C_2H_2 时通氢气保护可得到大量开口的纳米碳管。其解释是, 在纳米碳管生长时, 其顶端每个碳原子有两个悬键未饱和, 具有活性, 可吸附其他碳原子, 吸附于其上的碳原子,

② 激光烧蚀法:

用高功率密度激光照射置于真空腔体内的靶材表面, 将碳原子或原子基团激发出靶的表面, 在载体气体中这些原子或原子基团相互碰撞而形成碳纳米管。

③化学气相沉积法(碳氢气体热解法)。

主要以 $CxHy$ 气体作碳源, 以金属氯化物作催化剂, 在相对较低的温度下($500-1000^{\circ}C$) $CxHy$ 裂解而得到碳纳米管。

或因生长, 或因条件变化(如降温)时顶端封闭而失活。当通氢气时, 其悬键被氢原子饱和而失活, 降温后则纳米碳管仍开口。

此后人们又利用多种方法制备了纳米碳管, 如 Naiki Hatt 等用等离子体喷射沉积法, 将苯蒸气通过等离子体沉积于水冷铜板上得到长度可达 $0.2mm$ 的碳管。Fekdmany 等利用电解碱金属卤化物法得到直径 $30-50nm$ 、长达 $500nm$ 的碳管。另外, 在准自由条件下, 用超高真空蒸发石墨作碳源, 用电子轰击也制备出了高纯纳米碳管。

目前人们仍在努力寻找一种工业化、低成本、生产纯度高的纳米碳管的方法, 以使其得真正广泛的应用。

方法的比较(见注·P₆)

3.2 纤维材料的制备——纤维

近年来, 一维材料的无机纤维的开发和应用特别活跃, 这主要是复合材料需要具有优异物理、化学性能的无机纤维。光通信需要特殊的玻璃纤维、无机纤维, 因而刺激了各种无机纤维的研究、开发和应用。

3.2.1 光在光纤中的传播原理

光在均匀介质中是沿着直线传播的, 但人们却可以根据光的一些传播规律, 改变光的传播方向, 从而保证光可以沿着光纤传播。这些传播规律最基本的有两条: 一是光的全反射定律; 二是光的折射定律。

光的反射、折射和吸收: 光在均匀介质中是直线传播的, 而且传播速度与该介质的折射率成反比, 即: $v=c/n$

式中, c 是光在真空中的传播速度, 为 $2.9979 \times 10^5 km/s$ 。空气折射率 n 为 1.0027 , 因此光在空气中的传播速度应为 $2.997 \times 10^5 km/s$; 而石英玻璃折射率 n 约为 1.45 , 因此光在其中的传播速度将是 $2 \times 10^5 km/s$ 。

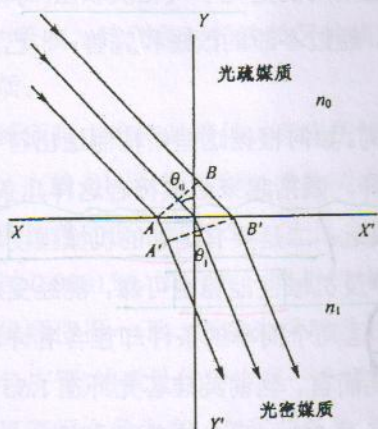


图 3.4 光的折射示意图

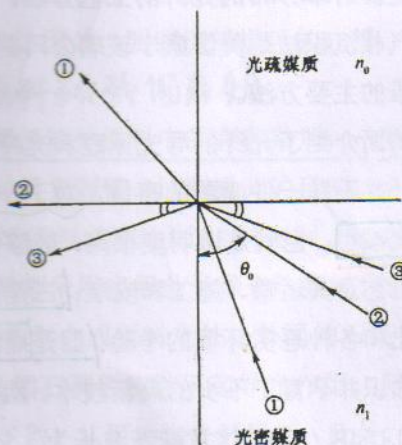


图 3.5 临界角和光线的全反射

(由于光在不同介质中的传播速度不同, 因此当光线经过两种不同介质的交界面时, 就会发生偏折现象, 一般称为光的折射)。如图 3.4 所示, 现有折射率分别为 n_0 和 n_1 的两种介质, 且

$n_1 > n_0$, 界面为 XX' , 假定有一束光线与此界面的法线(即界面的垂线) YY' 成 θ_0 角度射入, 将入射光线与界面法线构成的角称为入射角, 这里的入射角就是 θ_0 ; 经界面后, 光线将折向更靠近法线的方向。由此可见, 介质的折射率越大, 光线与其界面法线所成的角度越小。其原因由图 3.4 可见: 在, n_0 介质中, 光线将同时到达 A、B 两点, 经过 Δt 的时间间隔, B 点的光线将继续以 v_0 的速度在 n_0 中传播并到达 B' 点; A 点的光线以 v_1 的速度在 n_1 中传播而到达 A' 点。由于 $v_1 < v_0$, 其传播距离 AA' 将小于 BB' , 从而使光线朝法线方向偏折。如同操练中一列横队保持整齐的排面改变前进方向一样。

光线折射的定量关系可由光学中的斯奈尔定理给出:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_0 \sin \theta_0$$

反之亦然。一般将折射率较大的介质称为光密媒质, 折射率较小的称为光疏媒质。当光线由光密媒质射向光疏媒质时, 由上式可知, 其折射角将比入射角大, 如图 3.5 中的光线①, 如果不断增加入射角 θ_1 , 可使折射角 θ_0 达到 90° , 如图 3.5 中的光线②, 这时上式变为

$$\sin \theta_1 = n_0 \sin \theta_0$$

这时 θ_1 称为临界角。因此临界角的大小与界面两边介质折射率之比有关:

$$\theta_c = \arcsin(n_0 / n_1)$$

(对于石英玻璃和空气界面, 临界角为 43.7°) 如果继续增大入射角, 使其大于临界角, 则光线将全部返回到光密媒质中(如图 3.5 中的光线③), 这种现象我们称之为全反射。

从上面的分析可以知道, 当光线由光密媒质射向光疏媒质且入射角大于临界角时, 就会产生全反射现象。光纤就是利用光的这种全反射特性来导光的。

3.2.2 光导纤维的制造方法

要把光约束在光纤内长距离传输而不泄露出来, 光纤要有一定的结构, 即要求光纤由高折射率的芯层和低折射率的涂层组成。因此, 从工艺角度考虑, 要求有一易于制备纯度高并有一定折射率分布的光纤的工艺方法。目前, 普遍采用的是化学气相沉积法(简称 CVD 法)。化学气相沉积法是美国康宁玻璃公司首先发明的, 经过不断的改进和完善, 已成为制备光导纤维的主要方法。

光纤的结构
光纤的要求:

前面介绍了光纤的导光原理和光纤的基本结构。如何根据这些结构制造出符合实际应用的光纤并不是一件简单的事情。对于一根实用光纤, 概括起来必须符合这样几条基本要求: 一是衰减小, 也就是透明度很高, 能够传播的距离远; 二是要有足够的机械强度以便于完成后续工艺及其运输、施工和安装; 三是光学、化学及机械性能稳定可靠, 能经受风雨寒暑气候变化和各种恶劣环境的考验; 四是经济上可行。这几个简单的条件却包含着许许多多尖端科学知识并孕育了不少的高新技术。就实现低损耗而言, 当前纯硅芯光纤在 $1.55 \mu\text{m}$ 波长处已达 0.15dB/km , 这意味着波长为 $1.55 \mu\text{m}$ 的光经过 20km 后光的功率才衰减一半, 其透明度之高真可谓清澈透底。这些研究成果都是各国科技工作者大量理论和实验工作的结晶。

当今通信用的光纤基本上是由以 SiO_2 为主体的石英玻璃制成的, 而且为了解决低损耗, 这些材料都是由超纯的化学原料经过高温合成的。下面我们将对光纤制造的提纯工艺、熔炼

工艺和拉丝工艺作一简单介绍。

1. 提纯工艺

制造石英光纤的主体原料是四氯化硅(SiCl_4), 约占 95%; 掺杂原料主要是四氯化锗(GeCl_4), 附加掺杂原料还有三氯化硼(BCl_3)、氟里昂(CF_2Cl_2)等氟化物; 作为载气并参与反应的有高纯氧; 此外还有用来增强热传导、提高沉积效率的惰性气体——氦气和用作脱水的氯气等辅助原料。

要扩大光纤在通信领域和其他领域中的应用, 关键之一是减少光纤的损耗。光纤的损耗包括光纤中传输的光波的散射、吸收所产生的损耗, 产生这些损耗的主要因素有: ①Raileigh 散射; ②红外、紫外区玻璃的固有吸收; ③杂质(OH 根和过渡金属离子)吸收; ④光纤结构的不完善所产生的辐射和散射。具体要求: (3)

(在波长 $0.8 \sim 1.7 \mu\text{m}$ 进行光纤通信传输时, 损耗大部分是由 Raileigh 散射引起的, 因为熔融状态下, 石英分子的分布上有热起伏, 因此在玻璃化时就会出现折射率分布不均匀的现象。温度愈低, 热起伏现象就愈小) 因而选用玻璃熔化温度低的材料对减少 Raileigh 散射是有利的, 折射率的不均匀性比波长的影响要小, 因散射损耗随 $1/\lambda^4$ 成比例地减小。但是, 玻璃材料在长波长区还存在本征红外吸收。其结果是使石英光纤的低损耗区的波长在 $1.1 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 之间。

损耗的其他原因, 主要的还有 OH 根杂质的吸收问题和 Si-O 键的振动耦合吸收。(OH 根的基本吸收波长为 $2.7 \mu\text{m}$, 二次谐波吸收波长为 $1.38 \mu\text{m}$, 三次谐波吸收波长为 $0.94 \mu\text{m}$, 损耗。Si-O 键振动吸收的波长有 $2.22 \mu\text{m}$ 、 $1.90 \mu\text{m}$ 和 $1.24 \mu\text{m}$ 。当光纤的制造过程中混入 OH 根杂质时, 10^{-6} 的量所引起的最大损耗值, 在波长 $1.38 \mu\text{m}$ 时为 100 dB/km ; 在波长 $0.94 \mu\text{m}$ 为 1 dB/km 。因而超低损耗的光纤的 OH 根杂质的含量要控制在 10^{-9} 以下。总之, 石英光纤的最低极限损耗值为 0.2 dB/km 左右。

研究表明, 光纤的吸收损耗来源于材料的固有吸收和杂质吸收, 而杂质吸收是降低光纤损耗的主要障碍, 这些有害杂质主要是过渡金属元素, 当它们以离子形式在玻璃中存在时, 在光波的激励下易于振动, 产生电子跃迁, 吸收光能, 造成光的吸收损耗。还有就是 OH 根的吸收, 特别是对长波长区的损耗影响最大。因此, 要制造低损耗的光纤, 必须除去这些杂质。

③ 为原料多次精馏消除杂质。
光纤原料中有些是液体, 有些是气体。为了降低液体原料中的有害杂质, 一般都采用多次精馏, 也就是利用原料和杂质的沸点不同, 通过反复蒸馏, 达到提纯的目的。一般我们对这些原料纯度的要求是 6 个 9 以上, 也就是说要求原料纯度达到 99.9999% 。或者说杂质含量不超过 0.0001% , 即 10^{-6} , 对于气体原料, 一般都采用多级分子筛来达到纯化的目的。

这里顺便提一下, 影响光纤质量的除了上述化学合成原料之外, 外面的石英衬管(也称为石英包皮管)的质量优劣也是一个重要因素。虽然石英包皮管不起导光作用, 但如果它的杂质和氢氧根含量太高, 在某些条件下会向中心扩散, 从而增加光纤损耗; 此外, 石英包皮管的几何尺寸, 如壁厚的均匀性、同心度、及轴向平直度将直接影响光纤的有关几何尺寸, 特别是包皮管中的杂质、气泡等缺陷, 将会严重影响光纤的机械强度。因此, 制造高质量的光纤, 还需要高质量的石英包皮管。

管内法 (区别: 热源不同)

2. 熔炼工艺

熔炼工艺就是将超纯的化学原料经过高温化学反应合成具有一定折射率分布的预制棒。制造光纤预制棒的方法很多, 常见的有改进的化学气相沉积(MCVD)法、等离子体化学气相沉积(PCVD)法、气相轴向沉积(VAD)法、管外气相(OVD)法等, MCVD 和 PCVD 这两种方法都属于管内法。管内化学气相沉积法的特点是: 在石英衬底管内壁先后沉积包层和芯层玻璃, 整个化学反应都是在封闭石英管中进行。由于有限的反应空间封闭, 维持其超纯状态比较方便, 对外部环境条件要求不是很高。MCVD 同 PCVD 的差别在它们为高温化学反应提供的热源不同, MCVD 工艺是以氢氧焰或天然气燃烧作为热源, 而 PCVD 工艺则是由中, 小功率的微波谐振腔使石英衬管中的低压气体辉光放电, 原料气体被微波能激发电离产生等离子体, 不同种离子相互碰撞直接进行化学反应而沉积为透明玻璃薄层。OVD 和 VAD 法都叫管外法, (工艺过程对环境要求很高, 但反应空间开放不受限制, 可以沉积较大较粗的预制棒, 一根棒可拉上百千米光纤, 适于大规模生产) 两种工艺的相同之处还在于都是首先形成疏松多孔的坯棒, 然后需要进行脱水烧结才成为透明的预制棒。不同之处在于(OVD 工艺是将反应产物围绕轴心沉积, 先沉积纤芯, 而后沉积包层, VAD 工艺则是沿着轴心沉积, 纤芯和包层结构事先调配好, 像拉单晶似的在棒的一端沉积, 使预制棒不断沿轴向增长。)

3. 拉丝工艺

拉丝工艺的任务在于将已制好的预制棒拉成高质量的光纤。拉丝工艺要解决三个方面的问题: 一是几何尺寸。就是要严格控制光纤的外径在 $125 \pm 2 \mu\text{m}$ 的规定范围内。二是低衰减问题。需正确判断不同种类光纤的拉丝温度和拉丝速度之间的关系, 采用合适的拉丝张力, 以尽量减小拉丝工艺带来的残存预应力, 这样才有可能获得低损耗光纤。三是机械强度问题。这就要求建立高温拉丝区的超净环境, 避免空气中的灰尘、水汽等杂质吸附在刚拉制出来的裸露的新鲜活性光纤表面上产生缺陷和裂纹, 从而降低光纤的强度。再就是对刚成型的光纤立刻进行涂覆保护来增加光纤的机械强度。)

参考资料:

(1) C.N.R. Rao, F.L. Deepak, Gautam Gundiah, A. Govindaraj, Inorganic nanowires, Progress in Solid State Chemistry 31 (2003) 5~147

(2) 《新型无机材料》

光纤中主要的光损失的分类。

(玻璃中光的损失——衰减的原因)

吸收 (a) 晶格振动 (SiO_2 分子振动, 叫基)

(b) 缺陷间电子跃迁 (吸收中心, 过渡金属杂质)

散射: (c). Rayleigh 散射 (分子组成的波动, 折射率的波动)

(d). Mie 散射 (气泡、粒子等杂质)

第四章 薄膜的制备

薄膜制备是一门迅速发展的材料技术，薄膜的制备方法综合了物理、化学、材料科学以及高技术手段。薄膜制备工艺包括：①薄膜制备方法的选择，②基体材料的选择及表面处理，③薄膜制备条件的选择，结构与工艺参数的关系等。本章将简要介绍薄膜制备的基本方法和几类典型的高技术制膜技术，主要内容有：真空蒸镀、溅射成膜、化学气相沉积，三束技术，以及 LB 技术、溶胶凝胶制膜技术。

4.1 物理气相沉积

4.1.1 真空蒸镀（蒸镀是用加热蒸发的方法使镀料转化为气相）

真空蒸镀概念：

真空蒸镀是将待成膜的物质置于真空中进行蒸发或升华，使之在工件或基片表面析出的过程。图 4.1 给出的是真空蒸镀设备，主要包括真空系统（机械泵或分子泵）、蒸发系统（加热电源和蒸发舟）、基片撑架、挡板和监控系统。

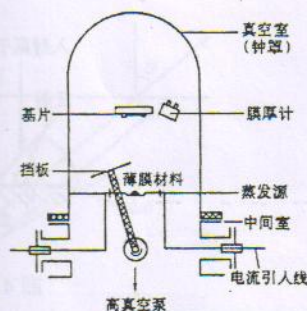


图 4.1 真空蒸镀设备实例

① a. 真空蒸发薄膜的形成过程：薄膜的形成一般分为凝结过程、核形成与生长过程、岛形成与结合生长过程。

② 凝结过程：凝结过程是从蒸发源中被蒸发的气相原子、离子或分子入射到基体表面之后，从气相到吸附相，再到凝结相的一个相变过程。→ 包括吸附过程、表面扩散过程、凝结过程。

③ 吸附过程：固体表面与体内在晶体结构上的一个重大差异就是原子或分子间的结合化学键中断。原子或分子在固体表面形成的这种中断键称为不饱和键或悬挂键，这种键具有吸引外来原子和分子的能力。入射到基体表面的气相原子被这种键吸引住的现象称为吸附。由原子电偶极矩之间的范德华力起作用的称为物理吸附，由化学键结合力起作用的称化学吸附。

表面扩散过程：入射到基体表面上的气相原子在表面上形成吸附原子后，它便失去了在表面法线方向的动能，只具有与表面水平方向相平行运动的动能，依靠这种动能，吸附原子在表面上作不同方向的表面扩散运动。

凝结过程：在表面扩散过程中，单个吸附原子间相互碰撞形成原子对之后才能产生凝结，凝结是指吸附原子结合成原子对及其以后的过程。

④ b. 薄膜的形成与生长（薄膜的形成过程与薄膜的结构决定于原子种类、基片种类以及工艺条件），形成的薄膜可能是非晶态结构，也可能是多晶结构或单晶结构。薄膜的形成与生长有三种形式，如图 4.2 所示：(a) 岛状生长模式；(b) 层状生长模式；(c) 层岛结合模式。

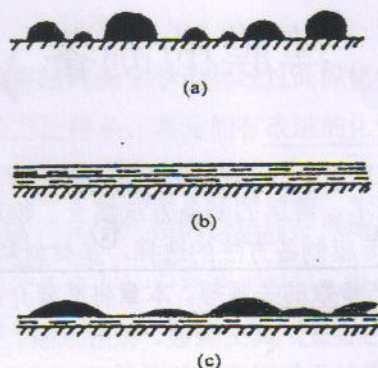


图 4.2 薄膜的形成与生长的三种形式

岛状生长型：这种类型形成过程如图 4.3 所示，其特点是：（到达基体上的原子首先凝聚成核，核再结合其他吸附气相原子逐渐长大形成小岛，岛再结合其他气相原子不断生长便形成薄膜。）大部分薄膜的形成过程都属于这种类型。

岛状薄膜的形成过程分为四个主要阶段：①岛状阶段；②联并阶段；③沟道阶段；④连续膜阶段。如铝膜和银膜属于岛状生长型。

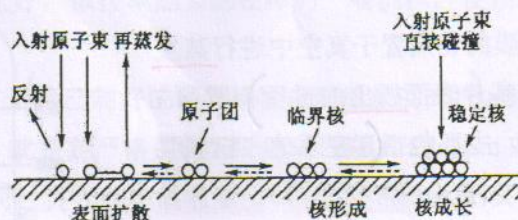


图 4.3 核形成与生长的物理过程

层状生长型：这种生长类型的特点是：（蒸发原子首先在基体表面以单原子层的形式均匀地覆盖一层，然后再在三维方向上生长第二层，第三层，……。这种生长方式多数发生在基体原子与蒸发原子间的结合能接近于蒸发原子间的结合能的情况下，如在金单晶基体上生长 Pd。最典型的例子是同质外延生长和分子束外延生长。）

层岛结合型：在基体与薄膜原子相互作用特别强的情况下，才容易出现层岛结合型。首先在基体表面生长 1~2 层单原子层，这种二维结构强烈地受基体晶格的影响，晶格常数有较大的畸变。然后再在该原子层上吸附入射原子，并以岛生长的方式生成小岛，最终形成薄膜。在半导体表面上形成金属薄膜时，常常是层岛结合型，如 Si 上蒸发 Bi、Ag 等属于这种类型。

1. 蒸发源的组成

蒸发源一般有三种形式，如图 4.4 所示。一般而言，（蒸发源应具备三个条件：①能加热到平衡蒸气压在 $(1.33 \sim 1.33 \times 10^{-2} \text{ pa})$ 时的蒸发温度；②要求坩埚材料具有化学稳定性；③能承载一定量的待蒸镀原料。）应该指出，蒸发源的形状决定了蒸发所得镀层的均匀性。（成膜结构）

从理论上分析，蒸发源有两种类型，即点源和微面源。点源（电子束蒸发、激光蒸发）可以是向各方向蒸发，如图 4.5 所示。（若某段时间内蒸发的全部质量为 M_0 ，则在某规定方向的立体角 $d\omega$ 内，物质蒸发的质量为：

$$dm_0 = M_0 d\omega / 4\pi$$

若基片离蒸发源的距离为 r ，蒸发分子运动方向与基片表面法向的夹角为 θ ，则基片上单位面积附着量 m_d 可由下式表示：

$$m_d = S M_0 \cos \theta / 4\pi r^2$$

式中， S 为附着系数，它表示蒸发后冲撞到基片上的分子中，不被反射而遗留于基片上的比率，即化学吸附比率。）

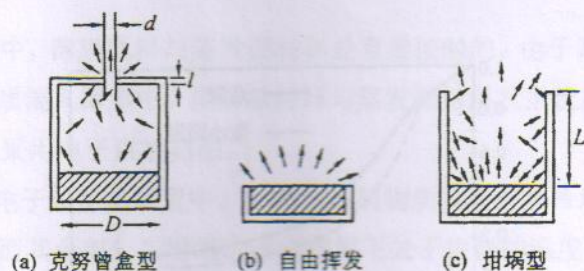


图 4.4 几种典型的蒸发源

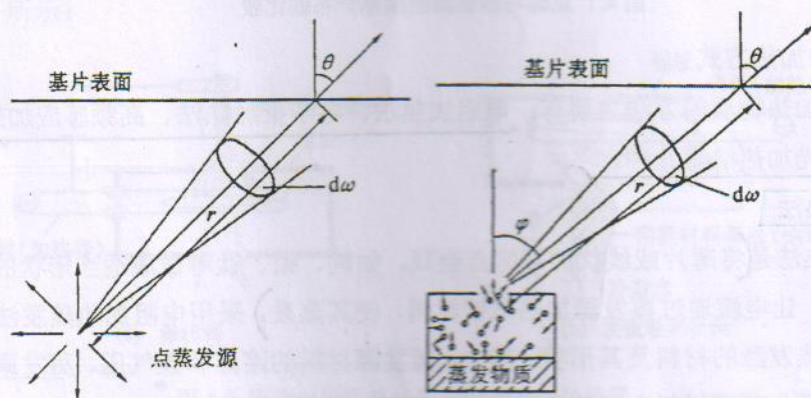


图 4.5 点蒸发源的蒸发计算

图 4.6 微面蒸发源的真法计算

克努曾盒(Knudscencell)蒸发源可以看做微面源，此时蒸发分子从盒子表面的小孔飞出，如图 4.6 所示。(将此小孔看做平面，设在规定的时间内从小孔蒸发的全部质量为 M_0 ，则在与小孔所在平面的法线构成角 ϕ 方向的立体角 $d\omega$ 中，物质蒸发的质量 dm 为：

$$dm = M_0 \cos \phi \, d\omega / \pi$$

设基片离蒸发源的距离为 r ，蒸发分子的运动方向与基片表面法线的夹角为 θ ，则基片上单位面积上附着的物质 m_e 。由下式给出：

$$m_e = S M_0 \cos \phi \cos \theta / \pi r^2$$

显然，欲实现在大基片上蒸镀，薄膜的厚度就要随位置而变化。假如，把若干个小基片放置在蒸发源的周围，一次性蒸镀多片薄膜，就可以知道附着量随着位置的不同而变化。对微小点源，其等厚膜是以点源为圆心的等距球面，所有方向都均匀蒸发；而对微面源只是平面蒸发，并非所有方向上均均匀蒸发。即在垂直于小孔平面的上方蒸发量最大时，在其他

方向蒸发量只有此方向的 $\cos\phi$ 倍。

若基片与蒸发源距离为 h ，基片中心处的膜厚为 t_0 ，则距中心为 δ 距离的膜厚 t

点源: $t/t_0 = [1 + (\delta/h)^2]^{-3/2}$

微面源: $t/t_0 = [1 + (\delta/h)^2]^{-2}$

图 4.7 给出了两种蒸发源所得薄膜的均匀性关系曲线(t/t_0)与 δ/h 比值的关。可见，为了将 t/t_0 控制在 5% 以内， δ 大时，蒸发源与基片之间的距离 h 也就越大。然而， h 太大时，蒸发源效率很低。

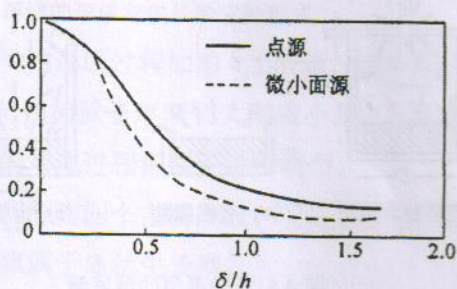


图 4.7 点源与微面源的膜厚分布的比较

2. 蒸发源的加热方式

真空中加热物质的方法主要有：电阻加热法、电子束加热法、高频感应加热法、电弧加热法、激光加热法等几种。

(1) 电阻加热法

电阻加热法是(将薄片或线状的高熔点金属，如钨、钼、钛等做成适当形状的蒸发源，装上蒸镀材料，让电流通过蒸发源加热蒸镀材料，使其蒸发)。采用电阻加热蒸发法时通常要考虑的问题是蒸发源的材料及其形状。其中，蒸发源材料的熔点和蒸气压、蒸发原料与薄膜材料的反应以及与薄膜材料之间的湿润性等，都是选择蒸发源材料时要考虑的问题。

① 熔点: 薄膜材料的蒸发温度(平衡蒸气压为 1.33Pa 时的温度)多数在 $1000\sim 2000\text{K}$ 之间，所以蒸发源材料的熔点必须高于这一温度。在选择蒸发源材料时还必须考虑蒸发源材料大约有多少随之蒸发而成为杂质进入薄膜。因此，必须了解有关蒸发源常用材料的蒸气压。为了限制蒸发源材料的蒸发，蒸发温度应低于表中蒸发源材料平衡蒸气压 1.33Pa 时的温度。在杂质较多，薄膜性能不受影响的情况下，也可以采用与 $1.33 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 对应的温度。欲定量计算杂质原子数的比值，则要采用蒸发的分子动力学理论进行计算。

② 合金: 应当指出，根据蒸气压选择蒸发源材料只是一个必要条件。电阻加热蒸发法中的关键性问题是(高温时某些蒸发源材料与薄膜材料会发生反应和扩散而形成化合物或合金)，特别是形成合金是一个比较麻烦的问题。高温时铝、铁、镍、钴等也会与钨、钼、钛等常用蒸发材料形成合金，(一旦形成合金，熔点就会下降)，蒸发源也就容易烧损。

④ 此外，薄膜材料对蒸发源材料的润湿性也不能忽视，(这种润湿性与材料表面的能量有关。通常高温熔化的薄膜材料在蒸发源材料上有扩散倾向时，就容易产生湿润，而有凝集接近于形成球形倾向时，就难以润湿。)如图 4.8 所示。

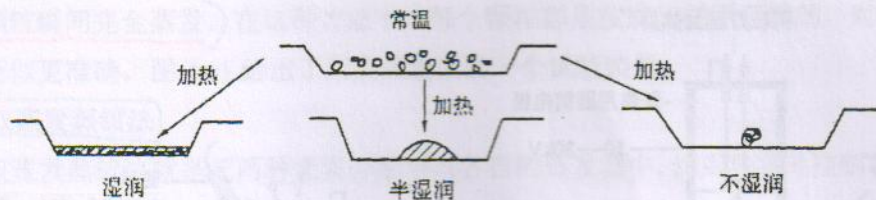


图 4.8 蒸发源材料和薄膜材料湿润状态示意图

(2) 电子束加热法

(在电阻加热蒸发法中, 薄膜原料与蒸发源材料是直接接触的, 由于蒸发源材料的温度高于薄膜材料, 会导致杂质混入薄膜中, 使薄膜材料与蒸发源材料发生反应。为了克服电阻加热法的技术缺陷, 可以采用电子束加热法。)

如图 4.9 所示, 在电子束加热装置中, 把被加热的物质放置在水冷坩埚中, 电子束只轰击其中很小的一部分, 而其余部分在坩埚的冷却作用下处于很低的温度。因此, 电子束加热蒸发沉积可以做到避免坩埚材料污染。通常阳极材料轰击法是电子束加热法中比较简单的一种。若使电子束聚焦, 可以提高加热效率。电子束聚焦通常用静电聚焦和磁场聚焦两种方式, 如图 4.10 所示。

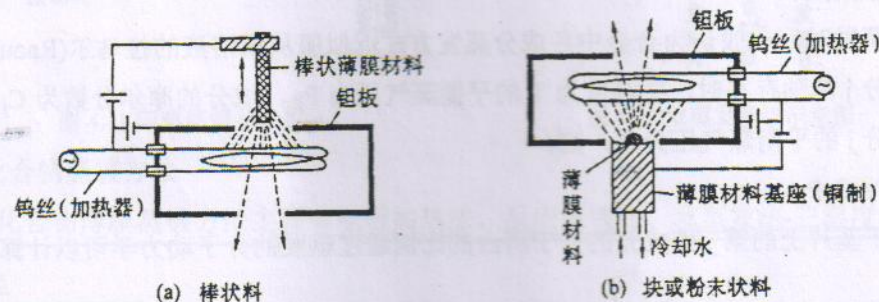


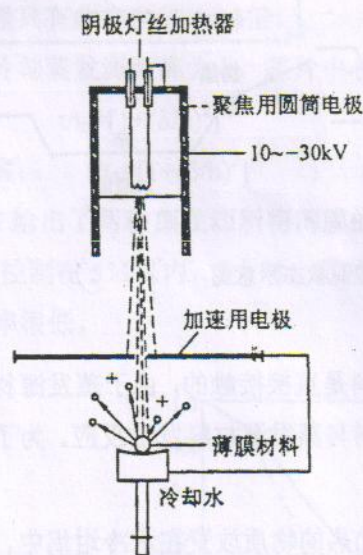
图 4.9 阳极材料轰击法的电子轰击加热装置

(3) 合金化合物的蒸镀方法

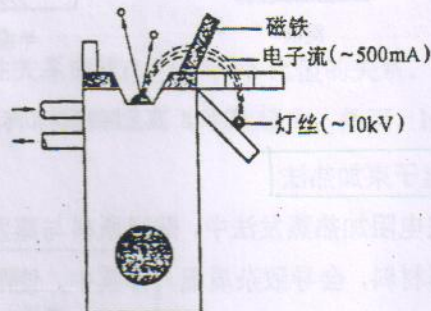
当制备两种以上元素组成的化合物或合金薄膜时, 仅仅使材料蒸发未必一定能获得与原物质具有同样成分的薄膜, 此时需要通过控制原料组成制作合金或化合物薄膜。

对于 SO_2 和 B_2O_3 而言, (蒸发过程中相对成分难以改变, 这类物质从蒸发源蒸发时, 大部分是保持原物质分子状态蒸发的。) 蒸发时, 一般它们是以 SO_2 、 $(\text{SO}_2)_2$ 、 $(\text{SO}_2)_3$ 分子或分子团的形式从蒸发源蒸发的, 也可以形成成分基本不变的薄膜。然而蒸发 ZnS 、 CdS 、 PdS 等硫化物时, 这些物质的一部分或全部发生分解而飞溅, 在蒸发物到达基片时又重新结合, 只是大体上形成与原来组分相当的薄膜材料。实验结果也证实, 这些物质的蒸镀膜与原来的薄膜材料并不完全相同。

补充: 高频感应加热法
(4) 电弧加热法
(5) 激光加热法
→ 见笔记



(a) 电子束静电聚焦式蒸发原理



(b) 电子束磁场聚焦式蒸发原理

图 4.10 电子束聚焦式蒸发装置

1. 合金的蒸镀——闪蒸法和双蒸法

(1) 合金蒸镀条件

(合金蒸发时, 一般认为合金中各成分蒸发方式近似服从稀溶液的拉乌尔(Raoult)定律,) 即某种成分 j 单独存在时, 在温度为 T 的平衡蒸气压为 P_{j0} , 成分的摩尔分数为 C_j , 在合金状态下成分 j 的平衡蒸气压为 P_j , 则:

$$P_j = C_j P_{j0}$$

则从入射于基片上的第 j 种成分的分子所占的比例通过蒸发的分子动力学可以计算得

$$J_j = 3.52 \times 10^{22} \frac{P_j}{\sqrt{M_j T}}$$

设蒸发分子在基片上的附着率为 1, 则 J_j 直接关系到薄膜的成分, 也就是说蒸发由 j 与 j' 这两种成分分别以摩尔分数 C_j 和 $C_{j'}$ 混合组成的合金时, 从以上二式就可以求得到达基片的分子数之比

$$\phi_{jj'} = \frac{J_j}{J_{j'}} = \frac{P_j}{P_{j'}} \cdot \frac{\sqrt{M_{j'}}}{\sqrt{M_j}} = \frac{P_{j0}}{P_{j'0}} \cdot \frac{C_j}{C_{j'}} \cdot \frac{\sqrt{M_{j'}}}{\sqrt{M_j}} \quad (a)$$

要得到与原料组分相同的薄膜, 就要使 $\phi_{jj'} = C_j / C_{j'}$, 既

$$\frac{P_{j0}}{M_j} = \frac{P_{j'0}}{M_{j'}}$$

一般而言, 如果使合金按这种方式蒸发, 就能得到与式 (a) 所示的组成非常相近的薄膜。

(2) 闪蒸蒸镀法

闪蒸蒸镀法就是把合金做成粉末或微细颗粒, 在高温加热器或坩埚蒸发源中, 使一个一

目的：使膜的组成与原料尽量相同

个的颗粒瞬间完全蒸发。) 在这种方法中，每个颗粒都是按式(a)关系蒸发的，对于微细颗粒，这种近似更准确。图 4.11 给出了闪蒸蒸镀法的一个试验装置。

(3) 双蒸发蒸镀法

双蒸发蒸镀法就是把两种元素分别装入各自的蒸发源中，然后独立地控制各蒸发源的蒸发过程。该方法可以使到达基片的各种原子与所需要薄膜组成相对应。其中，控制蒸发源独立工作和设置隔板是关键技术，在各蒸发源发射的蒸发物到达基片前，绝对不能发生元素混合，) 如图 4.12 所示。

目的：使到达基片的各种原子与所需要的薄膜组成相对应。

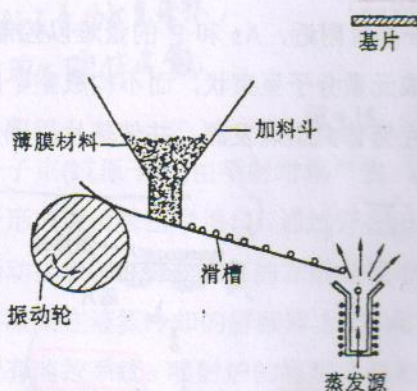


图 4.11 闪蒸蒸镀示意图

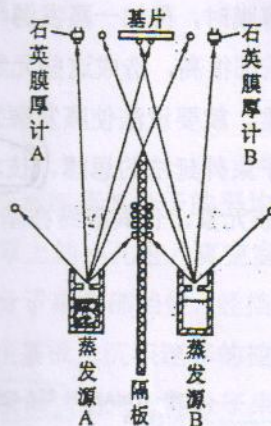


图 4.12 双蒸发蒸镀示意图

2. 化合物蒸镀方法

化合物薄膜蒸镀方法主要有电阻加热法、反应蒸镀法、双蒸发法-三温度法和分子束外延法。

反应蒸镀法：反应蒸镀即在充满活泼气体的气氛中蒸发固体材料，使两者在基片上进行反应而形成化合物薄膜。这种方法在制作高熔点化合物薄膜时经常被采用。(例如，在空气或氧中蒸发 TiO_2 来制备 TiO_2 薄膜；在氮气气氛中蒸发 Zr 制备 ZrN 薄膜等。)

图 4.13 是反应蒸镀 SiO_2 薄膜的原理，即在普通真空设备中引入 O_2 。要准确地确定 SiO_2 的组成，可从氧气瓶引入 O_2 ，或对装有 Na_2O 粉末的坩埚进行加热，分解产生 O_2 在基片上进行反应。由于所制备的薄膜组成与晶体结构随气氛压力、蒸镀速度和基片温度三个参量而

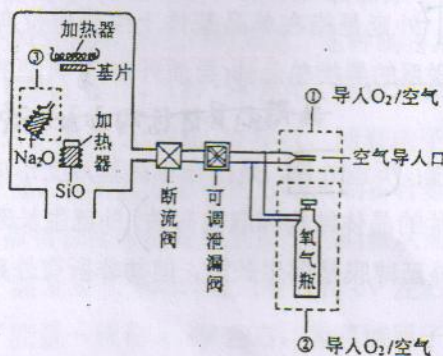


图 4.13 $\text{SiO}-\text{O}-\text{空气}$ 反应制备 SiO_2 薄膜的原理

改变，) 所以必须适当控制着三个参量，才能得到优良的 SiO_2 薄膜。

双蒸发源蒸镀-三温度法：三温度分子束外延法主要是用于制备单晶半导体化合物薄膜。从原理上讲，就是双蒸发源蒸镀法。但也有区别，在制备薄膜时，(必须同时控制基片和两个蒸发源的温度，所以也称三温度法)。三温度法是制备化合物半导体的一种基本方法，它实际上是在 V 族元素气氛中蒸镀 III 族元素，从这个意义上讲非常类似于反应蒸镀。图 4.14 就是典型的三温度法(制备 GaAs 单晶薄膜原理，实验中控制 Ca 蒸发源温度为 910°C ，As 蒸发源温度为 295°C ，基片温度为 $425\sim 450^\circ\text{C}$)。

所谓分子束外延法实际上为改进型的三温度法。当制备 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 之类的三元混晶半导体化合物薄膜时，再加一蒸发源，即形成了四温度法。相应原理如图 4.15 所示。由于 As 和 P 的蒸气压都很高，造成这些元素以气态存在于基片附近，As 和 P 的量难以控制。为了解决上述困难，就要设法使蒸发源发出的所有组成元素分子呈束状，而不构成整个腔体气氛，这就是分子束外延法的思想。(技术特点是采用克努曾盒型蒸发源，并使基片周围保持低温，再蒸发 V 族元素，使其凝结在基片上。

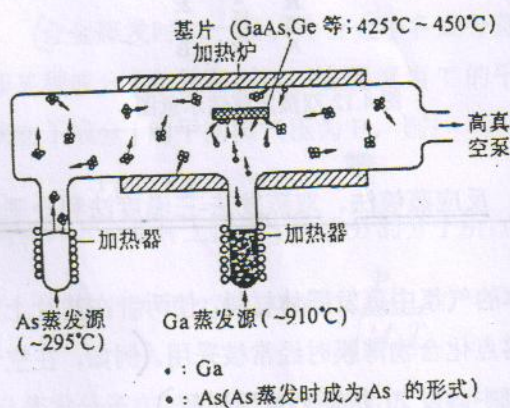


图 4.14 三温度法制备 GaAs 单晶膜原理

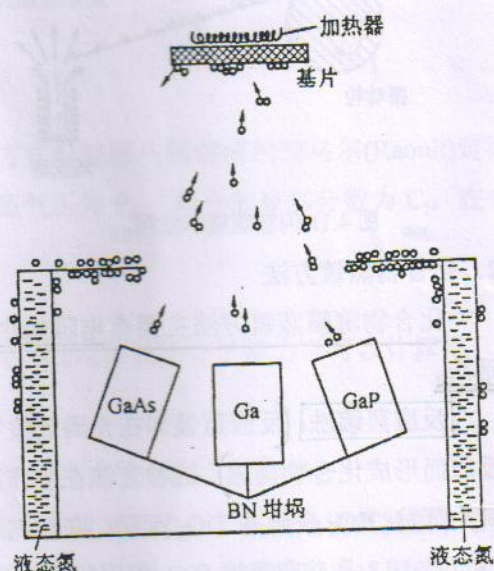


图 4.15 分子束外延原理

分子束外延(MBE) 外延是指在单晶基体上生长出位向相同的同类单晶体(同质外延)或者具有共格、半共格联系的异类单晶体(异质外延)。典型的外延方法有液相外延、气相外延和分子束外延。

外延薄膜的生长过程：(所谓外延，是指在单晶基片上形成单晶结构的薄膜，而且薄膜的晶体结构与取向都和基片的晶体结构和取向有关)外延生长薄膜形成过程是一种有方向性的生长。前面所说的同质外延薄膜是层生长型，但并非所有外延薄膜都是层生长型，也有岛生长型。

(MBE 是以蒸镀为基础发展起来的外延膜生长技术)，其装置原理如图 4.16 所示。

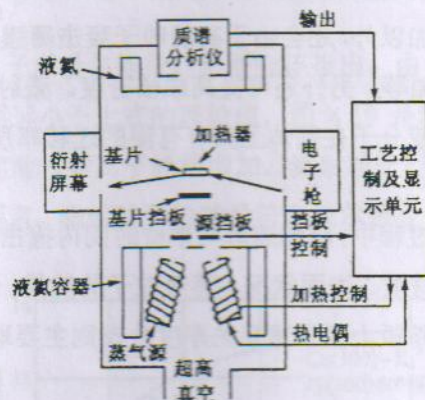


图 4.16 分子束外延装置

所有组成元素分子呈束状，
不构成整个腔体气氛。

分子束(或原子束)由喷射坩埚产生，(坩埚的口径小于镀料蒸气分子的平均自由程，使蒸气分子形成束流喷出坩埚口)，通过开在液氮冷却的屏蔽罩上的小孔进入真空室。小孔的上方设有活动挡板。由于分子束的发散角很小，挡板可以将分子束全部挡住，经挡板反射的镀料分子将凝聚在液氮冷却的屏蔽罩上，(以此实现对分子束在基板上沉积速率的控制)。同时 MBE 装置配有监控系统：喷射炉的温度由热电偶监控；四极质谱仪用来检测分子束流量；由电子枪发射的电子束，经薄膜衍射后为衍射屏的探测器接收，随着沉积原子层数的增加，衍射强度呈周期性变化，可通过测定电子衍射光信号的波形得知沉积厚度。

这一系列强有力的监控手段，可以对薄膜沉积生长过程进行精确控制，甚至能够知道某一单原子层是否已经排满，另一层是否已经开始生长。加上 MBE 采用的是 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa 的超高真空，保证了膜层的高洁净。因此 [MBE 不但适于镀制外延膜，而且可用来镀制超薄膜(数十到数百埃)和超晶格膜(例如 GaAs / GaAlAs 超晶格)]，已在固体微波器件、光电器件、多层周期结构器件和单分子层薄膜等方面的研制中得到广泛应用。

4.1.2 溅射成膜

[溅射是指荷能粒子(如正离子)轰击靶材，使靶材表面原子或原子团逸出的现象)逸出的原子在工件表面形成与靶材表面成分相同的薄膜。这种制备薄膜的方法称为溅射成膜。]

溅射现象于 1842 年由 Grove 提出，1870 年开始，溅射现象用于薄膜的制备，但真正达到实用化却是在 1930 年以后。进入 20 世纪 70 年代，随着电子工业中半导体制造工艺的发展，需要制备复杂组成的合金。而用真空蒸镀的方法来制备合金膜或化合物薄膜，无法精确控制膜的成分。另一方面，蒸镀法很难提高蒸发原子的能量从而使薄膜与基体结合良好。例如，加热温度为 1000°C 时，蒸发原子平均动能只有 0.14 eV 左右，导致蒸镀膜与基体附着强度较小；而溅射逸出的原子能量一般在 10 eV 左右，为蒸镀原子能量的 100 倍以上，与基体的附着力远优于蒸镀法。随着磁控溅射方法的采用，溅射速度也相应提高了很多，溅射镀膜得到了广泛应用。

溅射薄膜的形成过程：由于溅射的靶材粒子到达基体表面时有非常大的能量，所以溅射薄膜的形成过程与真空蒸发制膜的形成过程有很大差别，同时给薄膜带来一系列的影响，除了使膜与基体的附着力增加以外，还会由于高能粒子轰击薄膜表面使其温度上升而改变薄膜的结构，或使内部应力增加等，另外还可提高成核密度。溅射薄膜常常呈现柱状结构。这种柱状结构被认为是由原子或分子在基体上具有有限的迁移率所引起的，所以溅射薄膜形成和生长属有限迁移率模型。

蒸镀的特点 在蒸镀过程中，沉积速率与单位时间内撞击基板表面的蒸气粒子的数量成正比，并与基板的温度、材质、表面状况、蒸气粒子的能量、种类、入射角等有关，通常随基板温度的升高而减小。基板上沉积薄膜的厚度分布则主要取决于蒸气粒子的空间分布。

1. 溅射机制

(1) 溅射蒸发论

蒸发论由 Hippel 于 1926 年提出，后由 Sommereyer 于 1935 年进一步完善。基本思想是：（溅射的发生是由于轰击离子将能量转移到靶上，在靶上产生局部高温区，使靶材从这些局部区域蒸发）按这一观点，溅射率是靶材升华热和轰击离子能量的函数，溅射原子成膜应该与蒸发成膜一样呈余弦数分布。早期的实验数据支持这一理论。然而进一步的实验证明，上述理论存在严重缺陷，主要有以下几点：（a）溅射粒子的分布并非余弦规律；（b）溅射量与入射离子质量和靶材原子质量之比有关；（c）溅射量取决于入射粒子的方向。】

(2) 动量转移理论

动量转移论由 Stark 于 1908 年提出，Compton 于 1934 年完善。这种观点认为，（轰击离子对靶材轰击时，与靶材原子发生了弹性碰撞，从而获得了与入射原子相反方向的动量，撞击表面而形成溅射原子）如图 4.17 所示。

由于溅射是由碰撞机制产生，因而溅射原子分布不同于蒸发原子的分布，图 4.18 是不同能量 Hg 离子对多晶钼靶轰击后，不同方向的溅射离子分布。显然，它是非余弦分布。然而，当轰击离子能量增加时，其角度分布逐渐趋于余弦分布。

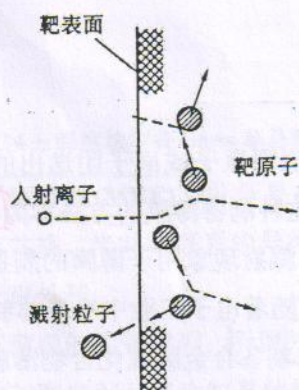


图 4.17 入射离子与靶材原子碰撞示意图

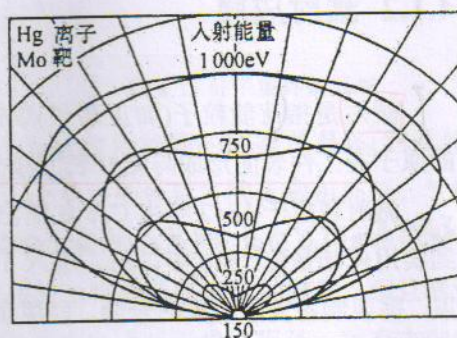


图 4.18 多晶靶溅射离子分布

这里，高能离子与靶材表面原子碰撞，表面原子获得的最大能量可以写成：

$$w_2 = 4 \cdot \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} w_1$$

式中, m 、 w 分别为高能离子质量与能量。然而应该指出, 由于经过多次表面原子的碰撞, 真正变成溅射离子的能量要远小于上式的理论值, 图 4.19 是溅射离子平均能量与入射离子能量的关系。可以看出, 随着入射离子能量增加, 溅射粒子能量也随之增加。当斜入射时, 溅射粒子能量更大。一般而言, 溅射粒子的能量符合波尔兹曼分布, 并且绝大部分溅射粒子能量为 0~10eV。

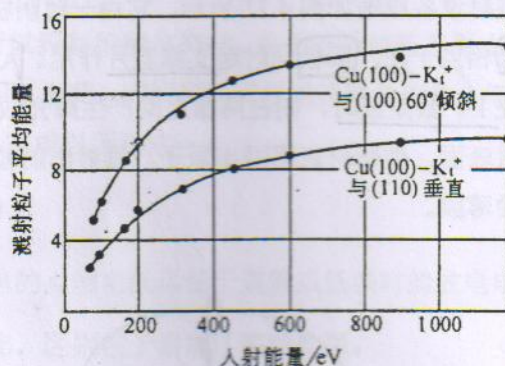


图 4.19 溅射离子平均能量与入射离子能量的关系

2. 溅射率及其影响因素

通常, (一个入射于靶面的离子, 使靶面溅射出来的原子数称为溅射率, 用 S 表示)。可见, 溅射率是决定溅射成膜快慢的主要因素之一。(影响溅射率大小的主要因素有入射离子能量、入射角度、靶材及表面晶体结构) 其中入射离子能量起决定性的作用, 图 4.20 是溅射率和入射离子能量的关系。可以看出, 离子轰击存在阈值 E_0 , 只有 $E > E_0$ 时, 才会产生溅射粒子。从动量传递理论推算, 在入射离子与靶面原子发生碰撞过程中, 当获得传递能量的溅射粒子大于靶材的升华热时, 靶材原子可以从靶面飞出, 所以阈值能量与升华热具有相同的数量级。

→ 溅射率
(反例)

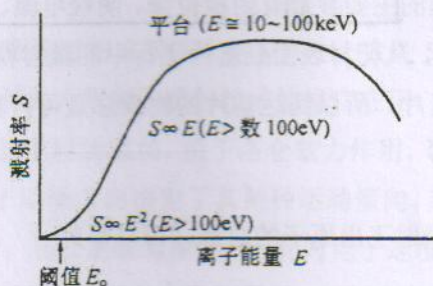


图 4.20 溅射率和入射离子能量的关系

从图 4.20 还可以看出, (入射离子能量在 100 eV 以下时, $S \propto E^2$; 入射离子能量为 100~400eV 时, $S \propto E_0$; 入射离子能量为 400~500eV 时, $S \propto \sqrt{E_0}$; 入射离子能量为 10~100

KeV 时, 溅射率出现平台。)

事实上, 溅射率 S 的大小还取决于正离子的种类, 靶材为 Ag, 加速电压为 45kV 时, 溅射率随正离子原子序数呈周期变化, 而惰性气体呈现出峰值。所以通常溅射时多用 Ar。此外, 靶材不同对溅射影响也较大, (随着原子序数增大, 溅射率也周期性变化, 如 Cu、As、Au 都具有最大的溅射率。). Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W 为最小。

3. 溅射设备

(1) 直流溅射

典型的直流二极溅射设备原理如图 4.21 所示, 它由一对阴极和阳极组成的二极冷阴极辉光放电管组成。阴极相当于靶, 阳极同时起支撑基片作用。Ar 气压保持在 13.3~0.133Pa 之间, 附加直流电压在 kV 数量级时, 则在两极之间产生辉光放电, 于是 Ar^+ 由于受到阴极位降而加速, 轰击靶材表面, 使靶材表面溢出原子, 溅射出的粒子沉积于阳极处的基片上, 形成与靶材组成相同的薄膜。

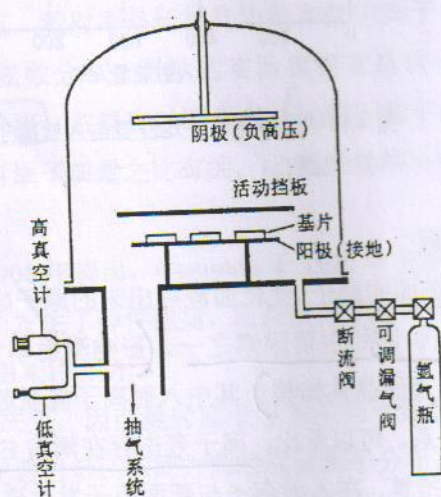


图 4.21 典型的两极直流溅射设备

影响直流溅射成膜的主要参数有阴极位降、阴极电流、溅射气体压力等。随着溅射气压升高, 两极间距的增加, 从靶材表面到基片飞行中的溅射粒子因不断与气体分子或离子碰撞损失动能而不能到达基片, 所以到达基片的物质总量可折算为:

$$Q = k_1 Q_0 / pd$$

式中, Q_0 为靶材表面溅射飞出原子的总量, 可以写为

$$Q_0 \approx (I_i / e) St (A / N_0)$$

式中, I_i 为轰击靶材的离子流, A 为溅射粒子的原子量, N_0 为阿伏加德罗常数, t 为溅射时测间。通常情况下, 近似地有 $I_s = I_i$ (I_i 为放电电流), S 正比于 V (放电电压), 所以

$$Q_0 \approx K_2 V_0 I_s t$$

式中, K_2 也取决于溅射物质。最后有

$$Q \cong K_1 K_2 V I_s t / p d$$

从上式可以看出, 溅射的物质质量 Q 正比于溅射装置所消耗的电功率 I_s , 反比于气压和极间距。

二极直流溅射是溅射方法中最简单的, 然而有很多缺点 (其中最主要是放电不够稳定, 需要较高起辉电压, 并且由于局部放电常会影响制膜质量。此外, 二极溅射以靶材为阴极, 所以不能对绝缘体进行溅射。)

(2) 高频溅射

(采用高频电压时, 可以溅射绝缘体靶材。由于绝缘体靶表面上的离子和电子的交互撞击作用, 使靶表面不会蓄积正电荷, 因而同样可以维持辉光放电。) 与直流相比, 高频放电管的点燃电压(巴欣电压)可以写成以下形式

$$V_s = f(p d, w)$$

一般而言, 高频放电的点燃电压远低于直流或低频时的放电电压。图 4.22 是高频溅射的示意, 与直流溅射相比, 区别在于附加了高频电源。

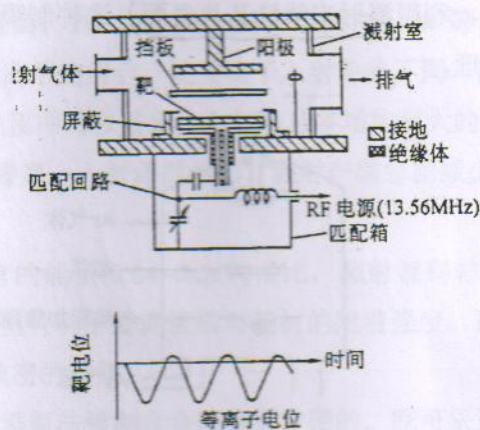


图 4.22 高频溅射仪原理图

(3) 磁控溅射

与蒸镀法相比, 二极或高频溅射的成膜速率都非常小, 大约 50nm/min , 这个速率约为蒸镀速度的 $1/5 \sim 1/10$, 因而大大限制了溅射技术的推广应用。为了提高溅射速度, 后来又发展了磁控溅射。在溅射装置中附加磁场, 由于洛伦兹力作用, 可以使溅射速度成倍提高。当电场与磁场方向平行时, 电子运动方向决定了其两种运动倾向。其一是不受洛伦兹力作用, 此时电子速度平行于磁场方向; 其二是做螺旋运动, 此时电子速度与磁场成口角。无论哪种情形, (在磁场作用下, 电子的运动被封闭在电极范围内, 大大减少了电子与腔体的复合损耗, 同时电子的螺旋运动增加了电子从阴极到阳极的运动路程, 有效地增加了气体的电离。当磁场与电场正交时, 电子在阴极附近作摆线运动, 而后返回到阴极, 增加了碰撞电子数量, 从而有效增加了气体分子的电离。) 这刚好与增加反应室气体压力具有相同的效果。设工作室实际气压为 p , 附加正交磁场后有效气压为 p_e , 则有

磁场的
作用

$$p_e / p = \{[1 + (\omega\tau)^2]\}^{1/2}$$

式中, ω 为电子角速度, τ 为电子平均碰撞时间, 由上式可见, $\omega\tau \gg 1$ 时, 正交磁场的作用明显。

(4) 反应溅射

在溅射中, 如果将靶材做成化合物来制备化合物薄膜, 则薄膜的成分一般与靶材化合物的成分偏差较大。为了溅射化合物薄膜, 通常在反应气氛下来实现溅射, 即将活性气体混入放电气体中, 就可以控制成膜的组成和性质, 这种方法叫反应溅射方法。

反应溅射装置中一般设有引入活性气体的入口, 并且基片应预热到 500°C 左右的温度。此外, 要对溅射气体与活性气体的混合比例进行适当控制。通常情况下, 对于二极直流溅射, 氩气加上活性气体后的总压力为 1.3Pa , 而在高频溅射时一般为 0.6Pa 左右。

(5) 离子镀

溅射法是利用被加速的正离子的撞击作用, 使蒸气压低而难蒸发的物质变成气体。这种正离子若打到基片上, 还会起到表面清洗的作用, 提高薄膜质量。然而, 这样又带来一个新的的问题, 就是成膜速度受到一定限制。为了解决这一难题, (将真空蒸镀与溅射结合起来, 利用真空蒸镀来镀膜, 利用溅射来清洗基片表面) 这种制膜方法被称为离子镀膜。图 4.23 给出了离子镀装置原理。

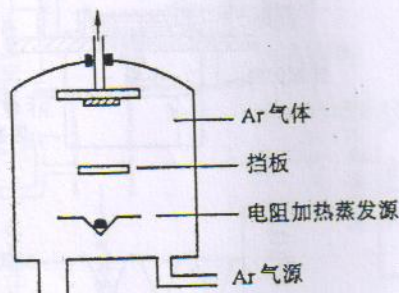


图 4.23 离子镀装置

将基片放在阴极板上, 在基片和蒸发源之间加高电压, 真空室内充入 $1.3 \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 放电气体。与放电气体成比例的蒸发分子, 由于强电场作用而激发电离, 离子加速后打到基片上, 而大部分中性蒸发分子不能加速而直接到达基片上。采用这种方法制备的薄膜与基体结合强度大。若加之磁场控制溅射, 或在两极间加高频电场或混入反应性气体, 可以制备多种单质或化合物薄膜。

离子镀是一种沉积镀膜与荷能离子轰击基片表面和膜层相结合的镀膜技术。离子轰击可通过如下几方面的作用改善膜层的性能:

优点

(a) 离子轰击对基片表面有清洗作用, 可除去其污染层, 同时改变其表面貌(粗糙化)和性质(增加缺陷), 有利于成膜和膜—基结合。

(b) 在镀膜初期当膜层尚未全部覆盖基片时, 膜层是由被溅射的基片原子的一部分被电离后又返回基片与镀膜原子共混形成的伪扩散层。它的存在缓和膜层与基体之间因热膨胀系数不同而产生的热应力, 从而提高了膜层的附着度。如果离子轰击的热效应足以使界面处产

生真正的扩散层,形成冶金结合,更有利于提高结合强度。

(c) 蒸镀的膜层其残余应力为拉应力,而离子轰击产生压应力,可以抵消部分拉应力。

(d) 离子轰击可以提高镀料粒子在膜层表面的迁移率,有利于获得致密的膜层。

离子镀膜的基本过程包括(镀料气化、电离(离化)、离子加速、离子轰击表面、离子或原子之间的反应、离子的中和、成膜等过程),而实现离子镀的方式是多种多样的,这里仅介绍三种常用的离子镀方法:空心阴极放电、多弧离子镀、离子团束镀。

溅射镀膜的特点 离子溅射时入射离子的能量通常在 $100\sim 10,000\text{eV}$,它与固体表面或表层内部的原子和电子发生碰撞,若反冲原子具有足够的能量克服逸出功就会飞离固体表面。溅射产额(即一个入射离子所溅射出的中性原子数)与入射离子的能量、靶的材质和入射角等密切相关。由图可见当离子能量 W_i 低于溅射阈值时,溅射现象不发生。对于大多数金属,溅射阈值在 $20\sim 40\text{eV}$ 之间。在 W_i 超过溅射阈值之后,在 150eV 之前,溅射产额与 W_i 的平方成正比;在 $150\sim 1000\text{eV}$ 范围内,溅射产额与 W_i 成正比;在 $1\sim 10,000\text{eV}$ 范围内,溅射产额变化不显著;能量再增加,溅射产额显示出下降的趋势。

溅射产额依入射离子的种类和靶材的不同而异。入射离子中惰性气体的溅射产额最高,结合经济方面的考虑,多采用氩气进行溅射。靶材的溅射产额依原子序数大小,呈周期性涨落变化,以 Cu、Ag、Au 最高, Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W 等最小。

对于相同的靶材和入射离子的组合,随着离子入射角的不同,溅射产额各异,图 5-8 是具有代表性的关系曲线。从图中可以看出,入射角从零增加到大约 60° 左右,溅射产额单调增加, $\theta = 70^\circ\sim 80^\circ$ 时达到最高,入射角再增加,溅射产额急剧减少,在 $\theta = 90^\circ$ 时溅射产额为零。

与蒸发镀料粒子所具有的能量($0.04\sim 0.2\text{eV}$)相比,溅射镀料粒子的能量(约 10eV)要高 $50\sim 150$ 倍。较高的能量不但有利于提高镀膜与基材的附着强度,而且沉积粒子在基板表面的迁移率也大,易于形成致密的薄膜。

在 PVD 各类技术中,溅射法镀制合金膜是最方便的。既可采用多靶共溅射,通过控制各个靶的溅射参数得到一定成分的首盆膜,也可以直接采用合金靶溅射得到与靶成分完全一致的合金膜。

用溅射法镀制化合物膜有两种可供选择的方案:化合物靶溅射和反应溅射。反应溅射是在金属靶材进行溅射镀膜的同时,向真空室内通入反应气体,金属原子与反应气体在基板上发生化学反应即可得到化合物膜。例如,镀 TiN 时,靶材为金属钛,溅射气体为 $\text{Ar}+\text{N}_2$;镀氧化物用 O_2 反应气体,碳化物用 C_2H_2 硅化物用 SiH_4 ,硫化物用 H_2S 。

PVD小结

PVD 有 3 个基本过程:气相镀料的产生,气相镀料的输送和气相镀料的沉积。

气相镀料的产生可有两类方法:(①镀料受热蒸发,称为蒸发镀膜(简称蒸镀);②用具有一定能量的离子轰击靶材(镀料),从靶材上击出镀料原子,称为溅射镀膜(简称溅射))。气相镀料的输送要求在真空中进行,以避免与气体碰撞妨碍气相镀料到达基片。在高真空度的情况下(真空度在 10^{-2}Pa 以下),镀料原子基本上可从镀料源直线前进到达基片;而低真空度时(如真空度为 10Pa),镀料原子会与残余气体分子发生碰撞产生绕射,但只要不过于降低镀膜速率,还是允许的。若真空度过低,就不再是影响镀膜速率的问题了,这时镀料原子遭受频

PVD — 蒸镀、溅射。气相镀料 — { ① 引入反应 — 化合物

(活性气体)

② 同时引入离子轰击 — 离子镀

(具有一定能量的离子轰击膜层,改善膜层的结构和性能)

CVD: 沉积
{ 常压
低压
超低压
(缺) 24
抽气

频繁碰撞会相互凝聚为微粒，使镀膜过程彻底破坏。所以，PVD 也叫真空镀膜。（气相镀料在基片上沉积是一个凝聚过程）根据凝聚条件的不同，可以形成非晶态膜、多晶膜或单晶膜。镀料原子在沉积时，可与引入的活性气体分子发生化学反应而形成化合物膜，称为反应镀，本质上已与 CVD 无异；在镀料原子凝聚成膜的过程中，还可以同时用具有一定能量的离子轰击膜层，目的是改善膜层的结构和性能，这种镀膜方式称为离子镀。蒸镀和溅射是 PVD 的两类基本镀膜技术。以此为基础，又可衍生出反应镀和离子镀。其中反应镀在工艺和设备上变化不大，可以认为是蒸镀和溅射的一种应用；而离子镀在技术上有较大变化，通常将其与蒸镀和溅射并列为另一类镀膜技术。

4.2 化学气相沉积

3 PVD 的不同

[PVD 与 CVD 一样，同属气相沉积制膜技术。所不同的是，CVD 的沉积物与源物质(反应物)不同质，是源物质通过化学反应产生的；而 PVD 的沉积物则直接来自源物质(镀料)]
极多。(形成的薄膜除了从原材料获得组成元素外，还在基片表面与其他组分发生化学反应，获得与原成分不同的薄膜材料，这种存在化学反应的气相沉积称为化学气相沉积 (CVD)。)采用 CVD 法制备薄膜是近年来半导体、大规模集成电路中应用比较成功的一种工艺方法，可以用于生长硅、砷化镓材料、金属薄膜、表面绝缘层和硬化层。

4.2.1 化学气相沉积成膜的形成过程和基本原理

1. 化学气相沉积薄膜的形成过程

(化学气相沉积是供给基片的气体，在加热和等离子体等能源作用下在气相和基体表面发生化学反应的过程。)

(CVD 反应机理随所采用的装置结构、膜种类、反应系种类的不同而有很大差别)。(CVD 反应是非均匀系反应，是在表面上或气相中产生的组合反应。)因此，应根据基片上制备的薄膜的测定结果分析 CVD 反应机理。Spear 在 1984 年提出了一个简单而巧妙的模型，如图 4.24 所示。

沉积过程模型

对 CVD 反应过程各步骤定性分析如下：
① 反应气体被强制导入系统；
② 反应气体由扩散和整体流动(黏性流动)穿过边界层；
③ 气体被基体表面吸附；
④ 吸附物之间或者吸附物与气态物质之间在基体表面上产生化学反应、成核；
⑤ 基体表面上产生的气体脱离表面，在基体表面上留下的不挥发固体反应物形成薄膜；
⑥ 生成气体从边界层到整体气体的扩散和整体流动(粘滞流动)；
⑦ 将气体从系统中强制排出。

第 16 题：
(化学气相沉积的过程)

在这些反应中，速率最慢的反应决定了总反应速率过程。反应速率与温度的关系不是固定不变的，曲线斜率在不同温度范围内是不同的，表明支配总反应速率的过程在不同区域内是不同的。如图 4.25 所示，一般是在低温范围内曲线斜率急剧变化，在高温范围内曲线斜率变得缓和，逐渐达到固定不变状态。由此可以认为在低温范围表面吸附等反应是决定性作用的过程，在高温范围内生成物向外部扩散或者把反应气体供给基体表面是决定性的过程。

CVD技术通过反应室压力来分类:

{ 常压CVD (APCVD): at atmospheric pressure.
 低压CVD (LPCVD) / 亚常压CVD (SAPCVD): at subatmospheric pressures -
 超高真空CVD (UHVCVD): below 10^{-6} Pa.

(缺2张ppt:7).

根据条件的变化分类
 (见笔记 P20).

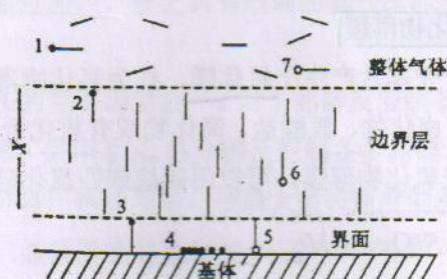


图 4.14 典型 CVD 反映步骤的浓度边界层模型

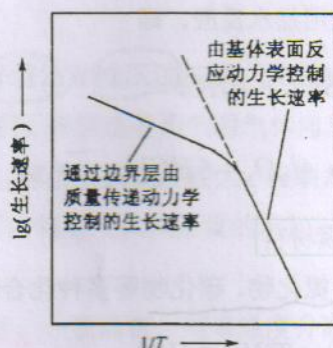


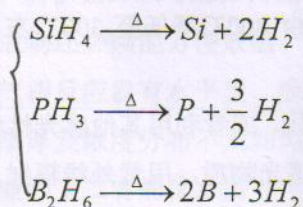
图 4.25 CVD 成膜速率与温度的关系

2. CVD 反应原理

应用 CVD 方法原则上可以制备各种材料的薄膜, 如单质、氧化膜、硅化物、氮化物等薄膜。(根据要形成的薄膜, 采用相应的化学反应及适当的外界条件, 如温度、气体浓度、压力等参数, 即可制备各种薄膜。)

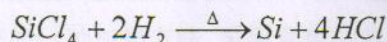
(1) 热分解反应法制备薄膜材料

(典型的热分解反应薄膜制备是外延生长多晶硅薄膜,) 如利用硅烷 SiH_4 在较低温度下分解, 可以在基片上形成硅薄膜, 还可以在硅膜中掺入其他元素, 控制气体混合比, 即可以控制掺杂浓度, 相应的反应如下:



(2) 氢还原反应制备薄膜材料

氢还原反应制备外延层是一种重要的工艺方法, 可制备硅膜, 反应式如下:



(各种氧化物还原反应有可能是可逆的, 取决于反应系统的自由能、控制反应温度、氢与反应气的浓度比、压力等参数, 对于正反应进行是有利的。) 如利用 FeCl_2 还原反应制备 $\alpha\text{-Fe}$ 的反应中, 就需要控制上述参数: