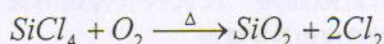
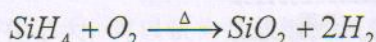
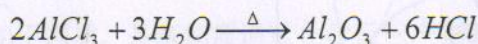
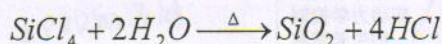


(3) 氧化反应制备氧化物薄膜

(氧化反应主要用于使基片产生出氧化膜, 作为氧化物薄膜有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TaO_5 等。使用的原料主要有卤化物、氯酸盐、氧化物或有机化合物等) 这些化合物能与各种氧化剂进行反应。为了生成氧化物薄膜, 可以用硅烷或四氯化硅和氧反应, 即:

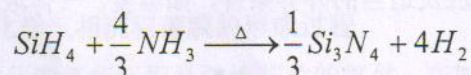
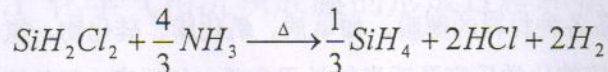
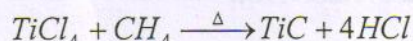
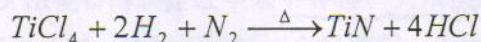


为了形成氧化物, 还可以采用加水反应, 即



(4) 其他化学反应制备薄膜材料

(利用化学反应可以制得氮化物、碳化物等多种化合物覆盖层薄膜) 相应的化学反应式为



(5) 物理激励反应过程

(利用外界物理条件使反应气体活化, 促进化学气相沉积过程, 或降低气相反应的温度, 这种方法称为物理激励) 主要方式有:

① 利用气体辉光放电 (PECVD): 将反应气体等离子化, 从而使反应气体活化, 降低反应温度。例如, 制备 Si_3N_4 薄膜时, 采用等离子体活化可使反应体系温度由 $800^\circ C$ 降低至 $300^\circ C$ 左右, 相应的方法称为等离子体强化气相沉积 (PECVD)。

② 利用光激励反应: 光的辐射可以选择反应气体吸收波段, 或者利用其他感光性物质激励反应气体。例如, 对 SiH_4-O_2 反应体系, 使用水银蒸气为感光物质, 用紫外线辐射, 其反应温度可降至 $100^\circ C$ 左右, 制备 SiO_2 薄膜; 用于 SiH_4-NH_3 体系, 同样用水银蒸气作为感光材料, 经紫外线辐照, 反应温度可降至为 $200^\circ C$, 制备 Si_3N_4 薄膜。

激光激励: 同光照射激励一样, 激光也可以使气体活化, 从而制备各类薄膜。

4.2.2 主要影响参数 (工艺方法) 及特点

1. 反应体系成分

CVD 原料通常要求(室温下为气体,或选用具有较高蒸气压的液体或固体等材料)在室温蒸气压不高的材料也可以通过加热,使之具有较高的蒸气压。

2. 气体的组成

气体成分是控制薄膜生长的主要因素之一。对于热解反应制备单质材料薄膜,气体的浓度控制关系到生长速度。例如,采用 SiH_4 热分解反应制备多晶硅, 700°C 时可获得最大的生长速度。加入稀释气体氧,可阻止热解反应,使最大生长速度的温度升高到 850°C 左右;当制备氧化物及氮化物薄膜时,必须适当过量附加 O_2 及 NH_3 气体,才能保证反应进行。用氢还原的卤化物气体,由于反应的生成物中有强酸,其浓度控制不好,非但不能成膜,反而会出现腐蚀。

3. 压力

CVD 制膜可采用封管法、开管法和减压法三种。其中封管法是预先放置好的材料在石英或玻璃管内以便生成一定的薄膜;开管法是用气源气体向反应器内吹送,保持在一个大气压的条件下成膜。由于气源充足,薄膜成长速度较大,但缺点是成膜的均匀性较差;减压法又称为低压 CVD,在减压条件下,随着气体供给量的增加,薄膜的生长速率也增加。

4. 温度

温度是影响 CVD 的主要因素。一般而言,随着温度升高,薄膜生长速度也随之增加,但在一定温度后,生长即增加缓慢。通常要根据原料气体和气体成分及形膜要求设置 CVD 温度。CVD 温度大致分为低温、中温和高温三类,其中低温 CVD 反应一般需要物理激励。

4.2.3 设备

CVD 设备一般分为反应室、加热系统、气体控制和排气系统等四个部分,下面分别作简要介绍。

1. 气相反应室

反应室设计的核心问题是使制得的薄膜尽可能均匀。由于 CVD 反应是在基片的表面进行的,所以也必须考虑如何控制气相中的反应,及对基片表面能充分供给反应气。此外,反应生成物还必须能方便放出。

气相反应器有水平型、垂直型、圆筒型等几种。其中,水平型的生产量较高,但沿气流方向膜厚及浓度分布不太均匀;垂直型生产的膜的均匀性好,但产量不高;后来开发的圆筒状则兼顾了二者的优点。

2. 加热方法

CVD 基片的常用加热方法是电阻加热和感应加热,其中感应加热一般是将基片放置在石墨架上,感应加热仅加热石墨,使基片保持与石墨同一温度。红外辐射加热是近年来发展起来的一种加热方法,采用聚焦加热可以进一步强化热效应,即使基片或托架局部迅速加热。激光加热是一种非常有特色的加热方法,其特点是保持在基片上微小的局部使温度迅速升高,通过移动束斑来实现连续扫描加热的目的。

3. 气体控制系统

在 CVD 反应体系中使用了多种气体,如原料气、氧化剂、还原剂、载气等,为了制备优质薄膜,各种气体的配比应予以精确控制。目前使用的监控元件主要有质量流量计和针型阀。

4. 排气处理系统

CVD 反应气体大多有毒性或强烈的腐蚀性,因此需要经过处理才可以排放。通常采用冷吸收,或通过淋水水洗后,经过中和反应后排出。随着全球环境恶化,排气处理系统在先进 CVD 设备中已成为一个非常重要的组成部分。

4.2.4 气相沉积成膜过程中基体的选择与清洗

1. 基体的选择

在薄膜制备过程中,基体的选择与其他制备条件同样重要,有时可能更重要,基体选择的原则是:①是否容易成核和生长成薄膜;②根据不同的应用目的,选择金属(或合金)、玻璃、陶瓷单晶和塑料等作基体;③薄膜结构与基体材料结构要对应;④要使薄膜和基体材料的性能相匹配,从而减少热应力,不使薄膜脱落;⑤要考虑市场供应情况、价格、形状、尺寸、表面粗糙度和加工难易程度等。

2. 基片的清洗方法

沉积薄膜基片的清洗方法主要根据薄膜生长方法和薄膜使用目的来选定。这是因为基片的表面状态或污物严重影响形成薄膜的结构和性质,因此必须采用各种清洗方法,以除去表面的污物。目前,基片清洗方法有:用化学溶剂溶解污物的方法、超声波清洗法、离子轰击清洗法、等离子体清洗法和烘烤清洗法等。^(5种)

(1) 使用洗涤剂的清洗方法 (去除基片表面油脂成分)的清洗方法是首先在煮沸的洗涤剂中将基片浸泡 1 min 左右,随后用流动水充分冲洗,再在乙醇中浸泡后用干燥机快速烘干。

(2) 使用化学溶剂的清洗方法 用丙酮清洗可采用上述顺序,半导体表面多用强碱清洗,另外还可用溶剂蒸气进行脱脂清洗。

(3) 超声波清洗方法 超声波清洗方法是利用超声波在液体介质中传播时产生的空穴现象对基片表面进行清洗的。针对不同的清洗目的,可采用不同的溶剂、洗涤液或蒸馏水等作液体介质。

(4) 离子轰击清洗方法 离子轰击清洗法是在形成薄膜之前用加速的正离子撞击基片表面,把表面上的污染物和吸附物质打出来。这种方法不用液体,也不需要干燥,因此被认为是一种极好的方法,但要注意高能离子会使基片表面受到溅射损伤的问题。

(5) 等离子体处理 利用低压气体放电产生的等离子体,对基片进行轰击,赋予各种表面活性并提高膜层的结合力。这是由于等离子体存在许多高能高活性的粒子(如电子、离子、激发原子和分子、光子)与基片表面作用,不仅可除去污物,有时还会接上某些基团,因而等离子体处理的特点是:能获得活性表面;能除去非常微小酌污物;能清洁其他方法难以清洁的部位。

(6) 烘烤清洗方法 如果基片具有热稳定性,则在尽量高的真空中把基片加热至 300℃ 左右

就会有效除去基片表面上的水分子等吸附物质。

4.3 三束技术与薄膜制备

三束 { 电子束
激光束
离子束

4.3.1 激光辐照分子外延 (三束外延) · L-MBE 膜的特征: 单晶性、表面光滑性和

界面完整性(定性)

1. 激光分子束外延的基本原理

分子束外延(MBE)已有 20 多年的研究历史。(外延成膜过程在超高真空中实现束源流的原位单原子层外延生长, 分子束由加热束源得到。然而, 早期的分子束外延不易得到高熔点分子束,) 并且在气压分压下也不适合制备高熔点氧化物、超导薄膜、铁电薄膜、光学晶体及有机分子薄膜。

· 超导薄膜、光学薄膜、铁电薄膜、铁磁薄膜、金属薄膜、半导体薄膜、有机高分子薄膜等, 特别有利于制备各种具有氧化物结构的薄膜。

1983 年, J. Y. Cheng 首先提出激光束外延概念, 即将 MBE 系统中束源炉改换成激光靶, 采用激光束辐照靶材, 从而实现了激光辐照分子束外延生长。1991 年, 日本 M. Kanai 等人提出了改进的激光分子束外延技术(L-MBE), 被誉为薄膜研究中重大突破。

图 4.26 是计算机控制的激光分子束外延系统示意。系统的主体是一个配有反射式高能电子衍射仪(RHEED)、四极质谱仪和石英晶体测厚仪等原位监测的超高真空室(10^{-8} pa)。脉冲激光源为准分子激光器(ArF 或 KrF), 其脉冲宽度约 40ns, 重复频率 2-30Hz, 真空室由生长室、进样室、涡轮分子泵、离子泵、升华泵等组成。生长室配有可旋转的靶托架和基片加热器。进样室内配有样品传递装置。靶托架上有 4 个靶盒, 可根据需要随时换靶。加热器能使基片表面温度达到 850~900℃。整个 L-MBE 系统均可由计算机精确控制, 并可实时进行数据采集与处理。

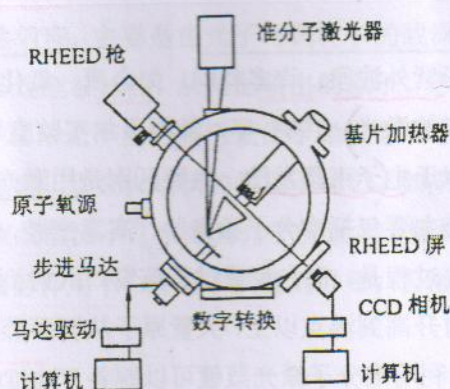


图 4.26 激光分子束外延系统示意

2. L-MBE 生长薄膜的基本过程

L-MBE 生长薄膜的基本过程是, (一束强激光脉冲通过光学窗口进入生长室, 入射到靶上, 使靶材局部瞬间加热。当入射激光能量密度为 $1\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 时, 靶面上局部温度可达 7000 至 3200K, 从而使靶面熔融蒸发出含有靶材成分的原子、分子或分子团簇; 这些原子、分子团簇由于进一步吸收激光能量而立即形成等离子体羽辉。通常, 羽辉中物质以极快的速度

(10^5 cm/s)沿靶面法线射向基片表面并淀积成膜)(通过 RHEED 的实时监测等,实现以原子层或原胞层的精确控制膜层外延生长)。(若改换靶材、重复上述过程,就可以在同一基片上周期性地淀积成膜或超晶格)。对不同的膜系,可通过适当选择激光波长、光脉冲重复频率与能量密度、反应气体的气压、基片的温度和基片与靶材的距离等,得到合适的淀积速率及成膜条件,辅以恰当的退火处理,则可以制备出高质量的外延薄膜。

3. L-MBE 生长薄膜的机理和技术特点

L-MBE 方法的本质是在分子束外延条件下实现激光蒸镀,即在较低的气体分压下使激光羽辉中的物质的平均自由程远大于靶与基片的距离,实现激光分子束外延生长薄膜。

4. L-MBE 方法的技术特点

L-MBE 方法集中了 MBE 和 PVD 方法的优点,具有很大的技术优势。综合分析,该方法有以下技术特点:①可以原位生长与靶材成分相同的化学计量比的薄膜,即使靶材成分比较复杂,如果靶材包含 4 种、5 种或更多的元素,只要能形成致密的靶材,就能够制成高质量的 L-MBE 薄膜;②可以实时原位精确地控制原子层或原胞层尺度的外延膜生长,适合于进行薄膜生长的人工设计和剪裁,从而有利于发展功能性的多层膜、结型膜和超晶格;③由于激光羽辉的方向性好,污染小,便于清洗处理,更适合在同一台设备上制备多种材料薄膜如超导薄膜、各类光学薄膜、铁电薄膜、铁磁薄膜、金属薄膜、半导体薄膜,甚至是有机高分子薄膜等;④由于系统配有 RHEED 质谱仪和光谱仪等实时监测分析仪器,便于深入研究激光与物质的相互作用动力学过程和成膜机理等物理问题。

4.3.2 准分子激光蒸发镀膜

1. 蒸镀原理

②准分子激光频率处于紫外波段,许多材料,如金属、氧化物、陶瓷、玻璃、高分子、塑料等都可以吸收这一频率的激光。1987 年,美国贝尔实验室用准分子激光蒸发技术淀积高温超导薄膜。①其原理类似于电子束蒸发法。主要区别是用激光束加热靶材。图 4.27 为激光蒸发淀积系统示意,③系统主要包括准分子激光器、高真空腔,涡轮分子泵。

准分子激光蒸镀主要过程是,激光束通过石英窗口入射到靶材表面,由于吸收能量,靶表面的温度在极短时间内升高到沸点以上,大量原子从靶面蒸发出来,以很高的速度直接喷射于衬底上凝结成膜。利用准分子激光蒸镀可以制备 $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ 高温超导薄膜。

2. 准分子激光蒸镀的工艺特点

准分子激光蒸镀与传统的热蒸发和电子束蒸发相比具有许多优点,归纳起来有以下几点。激光辐照靶面时,只要①入射激光的能量超过一定阈值,靶上各种元素都具有相同的脱出率,也就是说薄膜的组分与靶材一致,从而克服了多元化合物镀膜时成分不易控制的难点;②蒸发粒子中含有大量处于激发态和离化态的原子、分子,基本上以等离子体的形式射向衬底。从靶面飞出的粒子具有很高的前向速度(约 $3 \times 10^5 \text{ cm/s}$),大大增强了薄膜生长过程中原子之

间的结合力，特别是氧原子的结合力；在激光蒸发过程中，粒子的空间分布与传统的蒸发不同，激光蒸发中，绝大多数粒子都具有前向速度，即沿靶面的法线方向运动，与激光束入射角无关，所以只要衬底位于靶的正前方，就能得到组分正确且均匀的薄膜；激光蒸发温度较高，而且能量集中，淀积速率快，通常情况下每秒沉积数纳米薄膜；由于在激光蒸发过程中，各种元素主要以活性离子的形式射向衬底，所以生长出的薄膜表面光洁度高。

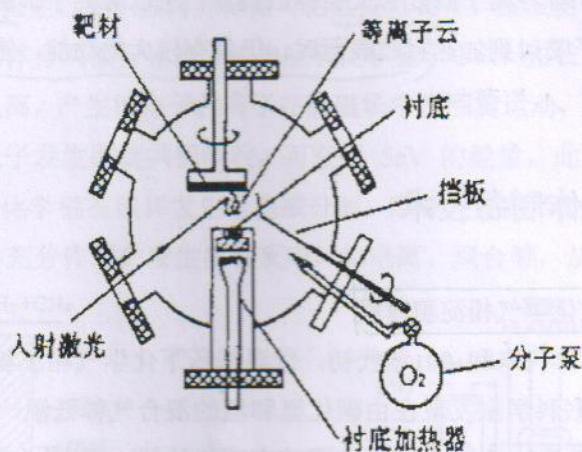


图 4.27 准分子激光蒸发镀膜示意

3. 准分子激光蒸发的动力学过程

虽然准分子激光蒸发镀膜技术已被广泛用于制备高温超导薄膜，但对其成膜机理还没有完全了解。事实上激光蒸发的成膜机理远比人们想象的要复杂。下面从动力学过程简要介绍激光蒸发的机理。

(1) 激光束与靶的相互作用

2 (光辐照靶面时产生的热效应，主要是由光子与靶材中的载流子的相互作用引起的)。(靶子表面在准分子激光辐照下迅速被加热，从靶面喷出的原子、分子由于进一步吸收激光能量会立即转变为等离子体，靶面附近产生的高压使处于激发态和电离态的原子、分子以极快的速度沿靶面法线方向向前运动，形成火焰状的等离子体云) 如果靶子是半导体、绝缘体或陶瓷，则激光的吸收取决于束线载流子，(当激光光子能量大于靶材某带宽度 E_g 时，同样有强吸收作用。此时，在激光辐射作用下，价电子跃迁到导带，自由光电子浓度逐渐增大，并将其能量迅速传递给晶格)。

(2) 高温等离子体的形成

当入射激光能量被靶面吸收时，温度可达 2000K 以上，从靶面蒸发出的粒子中有中性原子、大量的电子和离子，在靶面法线方向喷射出火焰。可以把准分子激光的蒸发过程在脉冲持续时间内看成是一个准静态的动力学过程。由于靶表面的加热层很薄，所含热量也只占整个入射激光脉冲能量很小一部分，因此认为入射激光能量全部用于靶物质的蒸发、电离或加速过程。若入射激光能量密度超过蒸发阈值，蒸发温度可以相当高，足以使更多的原子被激发和电离，导致等离子体进一步升温。但这种效应并不能无限制地进行下去，因为等离子体吸收的能量越多，入射到靶上的激光能量就减少，从而使蒸发率降低。这两种动态平衡决

入射激光的能量 { 被靶面吸收 —— 蒸发粒子 (中性原子、电子和离子)
{ 原子被激发、电离 (等离子体吸收激光能量)
—— 等离子体升温

定了整个过程的动力学特征。此外，(等离子体吸收能量后，会以很高的速度向前推移膨胀，其密度也随离开靶面的距离增加而急剧下降，最终将达到自匹配的准静态分布。)这种过程可以用热扩散和气体动力学中的欧拉方程来描述。

(3) 等离子体的绝热膨胀过程

当激光脉冲停止后，蒸发粒子的数目将不再增加，也不能连续吸收能量。此时蒸发粒子的运动可以看做是高温等离子体的绝热膨胀过程。实验发现，(在膨胀过程中，等离子体的温度有所下降。由于各种离子的复合又会释放能量，所以等离子体温度下降并不剧烈。当各种原子、分子和离子喷射到加热衬底表面时，仍具有较大的动能，使得原子在衬底表面迁移并进入晶格位置。)

4.3.3 等离子体制备技术

1. 等离子体增强化学气相淀积薄膜

20 世纪 70 年代末和 80 年代初，低温低压下化学气相沉积金刚石薄膜获得突破性进展。最初，原苏联科学家发现在由碳化氢和氢的混合气体低温、低压下沉积金刚石的过程中，若利用气体激活技术(如催化、电荷放电或热丝等)，则可以产生高浓度的原子氢，从而可以有效抑制石墨的淀积，导致金刚石薄膜淀积速率提高。此后，日、英和美等国广泛开展了化学气相淀积金刚石薄膜技术和应用研究。目前，已发展了热丝辅助 CVD、高频等离子体增强 CVD、直流放电辅助 CVD 和燃烧焰法等金刚石膜的淀积技术。

(1) 高频等离子体增强 CVD 技术

(产生的等离子体激发或分解碳化氢和氢的混合物，从而完成淀积。)图 4.28(a)给出的是微波产生的筒状 CVD 系统。在这种技术中，(矩形波导将微波限制在发生器与薄膜生长之间，衬底被微波辐射和等离子体加热)。图 4.28(b)给出的是钟罩式微波等离子体增强 CVD 系统。该设备中增加了(圆柱状对称谐振腔，能独立对衬底进行温度控制，具有均匀和大面积沉积特点。)

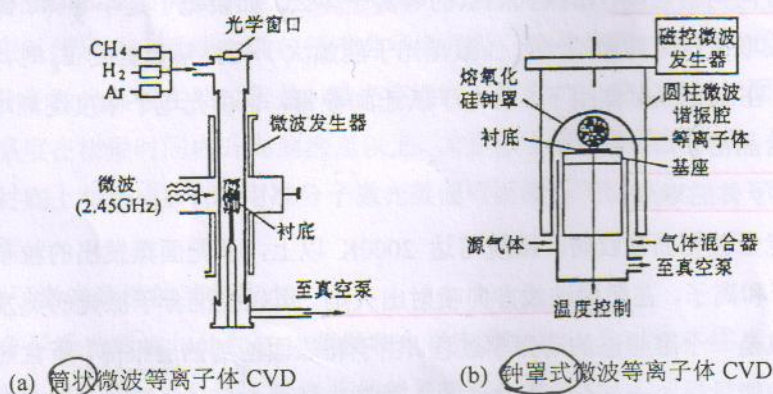


图 4.28 等离子体增强 CVD 系统原理

(2) 直流等离子体辅助 CVD 技术

直流等离子体喷射淀积也是近年来发展起来的一种 CVD 制膜技术。在这种技术中，由

于(碳化氢和氢气的混合物先进入圆柱状的两电极之间,电极中快速膨胀的气体由喷嘴直接喷向衬底,因而可以得到较高的淀积速率)图 4.29 所示的是直流等离子体喷射 CVD 的原理。

(3) 电子回旋共振微波等离子体 CVD 技术 (ECR-PCVD)

电子回旋共振微波等离子体 CVD 技术,简称 ECR-PCVD。由于该技术(淀积速率快,淀积的薄膜质量好),已经引起人们的普遍重视。图 4.30 给出的是一种典型的 ECRPCVD 装置原理,它包括放电室、淀积室、微波系统、磁场线圈、气路与真空系统等几个主要部分。其中,(放电室也是微波谐振腔,淀积室内的样品可由红外灯加热,微波由矩形波导通过石英窗口引入放电室,反应气体分两路分别进入放电室和淀积室)CVD 生长过程中,(进入放电室的气体在微波作用下电离,产生的电子和离子在静磁场中作回旋运动,当微波频率与电子回旋运动频率相同时,电子发生回旋共振吸收,可获得 5eV 的能量。此后,高能电子与中性气体分子或原子碰撞,化学键被破坏发生电离或分解,形成大量高活性的等离子体。进入淀积室的气体与等离子体充分作用并发生多种反应,如电离、聚合等,从而实现薄膜的淀积。)

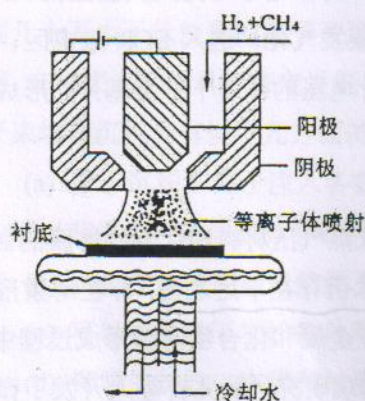


图 4.29 直流等离子体喷射 CVD 的原理

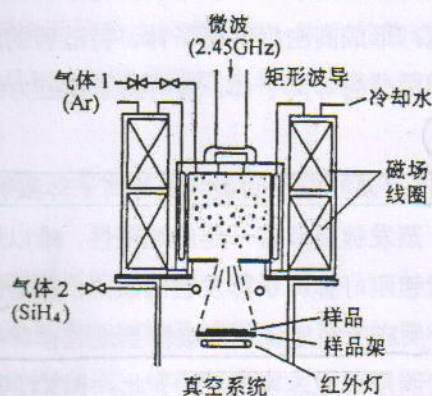


图 4.30 典型的 ECRPCVD 装置

与其他等离子体 CVD 技术相比,处于回旋共振条件下的电子能有效地吸收微波能量,能量转换效率高,因此电子回旋共振微波等离子 CVD 制膜具有以下技术优势。

- (1) 可获得大于 10% 的等离子体电离度和约 10^{13}cm^{-3} 的电子密度,而通常 REP-CVD 电离度仅为 10^{-4} ,电子密度仅为 10^{11}cm^{-3} 。→ 等离子体电离度和电子密度大。
- (2) 工作气体的离解效率大,可在低压下获得较高的淀积速率,并且无需对衬底加热。
- (3) 垂直于样品的表面的发散磁场使离子向样品作加速运动,增强了离子对样品表面的轰击能量,促进了薄膜的生长,同时也使膜与衬底结合力提高。
- (4) 由于淀积与放电分室设置,样品直接处于等离子体区,高能粒子对样品表面的损伤大大减少。(电子回旋共振)

2. 微波 ECR 等离子体辅助物理气相沉积法制膜

一般的蒸发镀膜原理是在真空中加热膜料使之汽化,然后汽化原子直接沉积到基片。这种工艺最大的缺点是膜层的附着力低,致密性很差。而采用弱等离子体介入蒸发镀膜,附着力 and 致密性都有很大改善,但仍然不能满足技术发展的要求。后来,有人研究开发了微波电子回旋共振(ECR)等离子体蒸发镀膜装置来实现蒸发镀膜,如图 4.31 所示。

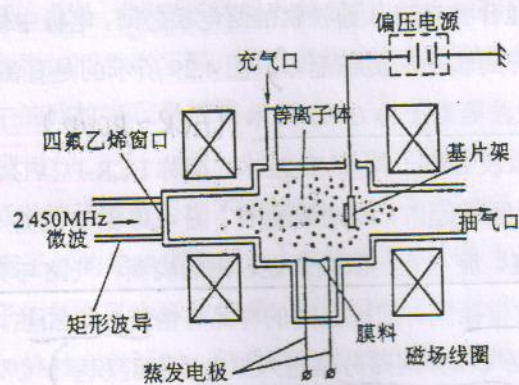


图 4.31 微波 ECR 蒸发镀膜原理

微波电子回旋共振等离子体辅助物理气相沉积的主要过程是：一台磁控管发射机将 0~2kW 的微波功率通过标准波导管传输至磁镜的端部，经聚四氟乙烯窗口入射至真空中。在适当磁场下，波与自由电子共振，被电子加速，自由电子与充入真空室的 Ar 气原子碰撞，形成高密度等离子体。待蒸镀的膜料通过加热蒸发气化，进入 ECR 放电区，形成含膜料成分的等离子体。膜料离子被磁力线约束，在基片电压的作用下打上基片，形成被镀膜层。）

3. 微波电子回旋共振等离子体溅射镀膜

蒸发镀膜具有一定的局限性，难以用于高熔点、低蒸气压材料和化合物薄膜的制作，而溅射镀膜刚好弥补了蒸发镀的缺点。但是传统溅射镀膜技术仍存在不足之处，即在薄膜形成过程中，反应所需能量不能被恰当地选择和控制。特别是在金属和化合物薄膜形成过程中，经典溅射膜层形成速度慢。基于此，中国科学院等离子体物理研究所阮兆杏等人开发了微波电子回旋共振等离子体溅射镀膜新技术，实验系统见图 4.32。

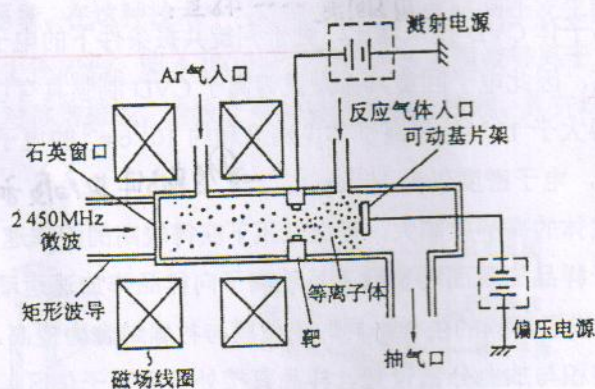


图 4.32 微波 ECR 溅射镀膜原理

该技术的基本过程如下：微波由矩形波导管传输，经石英窗口入射到作为微波共振腔的等离子体室，其周围的磁场线圈提供了 ECR 共振所需的磁场，使等离子体能在约 0.05Pa 气压下有效地吸收微波能量。溅射靶放置在等离子体流的引出口。在等离子室内充 Ar 气，在样品室内充反应气体(O_2 、 N_2 、 CH_4 等)，在溅射靶上加负偏置高压(0~1kV)，使等离子在负偏置压的作用下轰击靶上产生溅射。溅射出来的靶原子进入等离子体中，被作回旋运动的电

子碰撞电离。离子在磁场的约束下,受到基片电场的加速,被吸收到基片表面。而 Ar 也同样以离子态打到基片。由于较高的电离度和离子轰击效应,增强了溅射和薄膜形成中的反应,因而该技术可以在低温下成膜,而且薄膜的性能远优于其他溅射镀和蒸发镀。)

通过调整工艺参数,如磁场位形、总气压、氩气压与氧压的比例、微波功率、共振面位置、靶和基片之间的距离、靶压、靶流、基片自悬浮电位和靶成分,可以研究薄膜的性能和薄膜的表观质量。

4.3.4 离子束增强沉积表面改性技术

1. 离子束增强沉积原理

离子束增强沉积(IBED)又称为离子束辅助沉积(IAD),是一种将离子注入及薄膜沉积两者融为一体的材料表面改性和优化新技术。其主要思想是在衬底材料上沉积薄膜的同时,用十到几十万电子伏能量的离子束进行轰击,利用沉积原子和注入离子间一系列的物理和化学作用,在衬底上形成具有特定性能的化合物薄膜,从而达到提高膜强度和改善膜性能的目的。离子束增强沉积具有以下几方面的突出优点。

(a) 原子沉积和离子注入各参数可以精确地独立调节,分别选用不同的沉积和注入元素,可以获得多种不同组分和结构的合成膜;

(b) 可以在较低的轰击能量下,连续生长数微米厚的组分均一的薄膜;

(c) 可以在常温下生长各种薄膜,避免了高温处理时材料及精密工件尺寸的影响;

(d) 薄膜生长时,在膜和衬底界面形成连续的混合层,使粘着力大大增强。

2. 离子束增强沉积的设备及应用

从工作方式来划分,离子束增强沉积可分为动态混合和静态混合两种方式。前者是指在沉积同时,伴随一定能量和束流的离子束轰击进行薄膜生长;后者是先沉积一层数纳米厚的薄膜,然后再进行离子轰击,如此重复多次生长薄膜。目前较多采用低能离子束增强沉积,通过选择不同的沉积材料、轰击离子、轰击能量、离子/原子比率、不同的衬底温度及靶室真空度等参数,可以得到多种不同结构和组分的薄膜。离子束增强沉积材料表面改性和优化技术在许多领域已得到应用,使得原材料表面性能得到很大程度的改善。

4.4 溶胶凝胶法与薄膜制备

特点:

与气相法相比溶胶凝胶法所需的设备简单,便宜,更重要的是可以精确地控制薄膜的微观结构,如:气孔率、气孔大小、表面积等。

液相法和气相法特点及比较

4.4.1 浸渍提拉法(dip-coating)

设备方法: { 液: 烧杯等
气: 机器

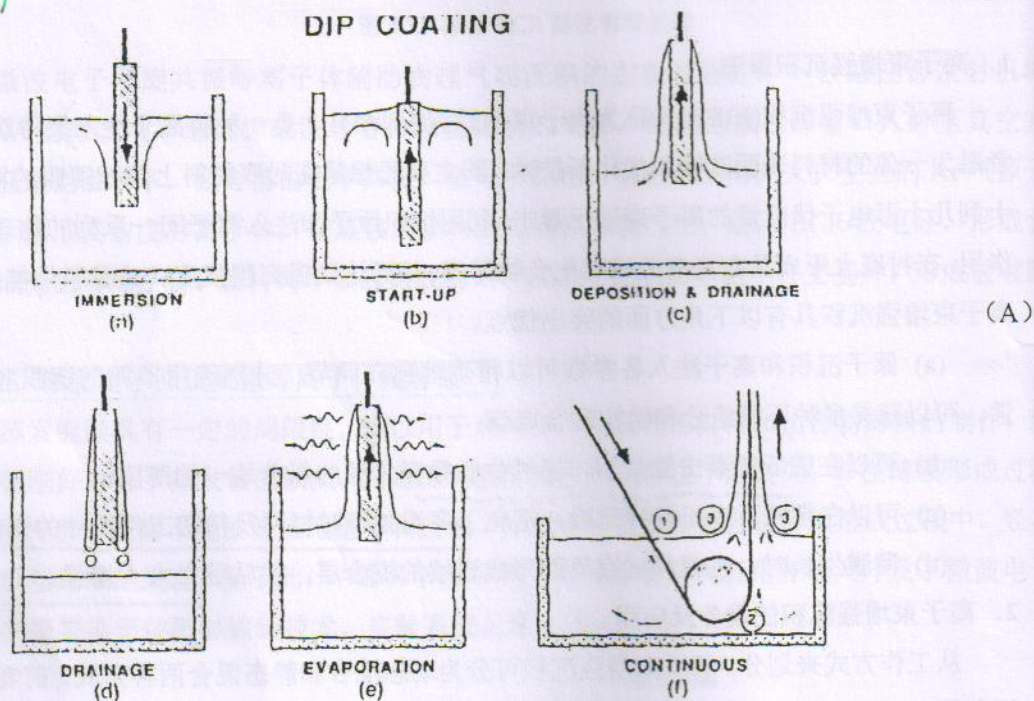
如图 4.33 所示,浸渍提拉成膜分五个过程:浸渍(immersion)、提拉(start-up)、沉积

和排液 (deposition & drainage)、排液 (drainage) 和蒸发 (evaporation)。(移动的基板机械地将溶胶带上来 (图 4.33 (A)), 在 3 区溶胶一分为二, 里层随基板向上移, 外层回落到溶胶中。如图 4.33 (B) 所示, S 为停滞点, U 为提拉速度, δ 为界面层, h 为薄膜的厚度) 薄膜厚度和流线型的位置由以下六因素决定: 移动的基板带来向上的粘滞力; 重力; 凹入面的表面张力; 到达沉积区的界面液体的惯性力; 表面张力梯度; 和 分离和结合压力。

得到的薄膜厚度可用以下公式表示:

$$h = 0.94(\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

黏度 \uparrow , 速度 \uparrow , 厚度 $h\uparrow$.



HPc—磁粉胶剂-
(见注 B2)

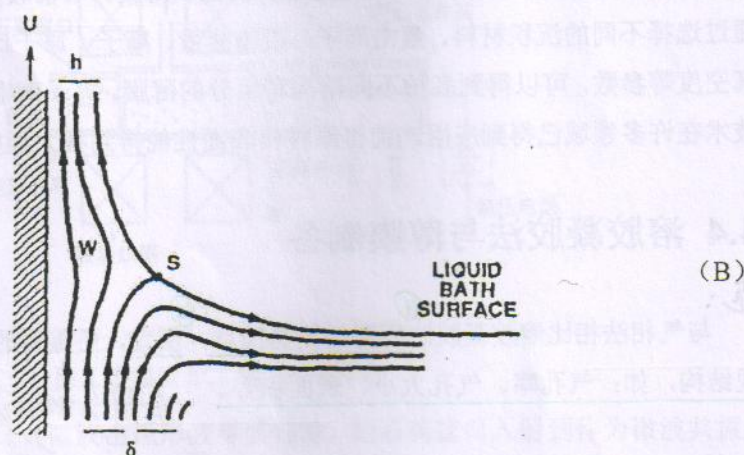


图 4.33 浸渍提拉过程

溶胶黏度越大, 提拉速度越大, 薄膜就越厚。

$\eta\uparrow$

$U\uparrow$

溶膜的结构影响因素: 加水量、溶液pH值、醛基品种、催化剂种类、水解温度、
溶液浓度、溶剂效应、陈化时间、添加剂

③ 蒸发速度与周围环境有关。因为蒸发导致薄膜结构致密，而缩聚阻止结构致密化，这两个过程的竞争决定薄膜的致密程度。所以薄膜结构与周围环境有关。

① 薄膜的结构与初始溶胶的结构有关。溶胶的较链程度、粒子大小、缩聚速度都会影响薄膜的结构。较链程度低的溶胶(weakly branched system)得到比较致密的薄膜。较链程度高的溶胶(highly branched system)得到 cluster-cluster-aggregation 结构的薄膜。粒子溶胶(particulate system) 得到多孔结构的薄膜。

氧化硅溶膜: 酸催化——反应初期快速水解。
但——交联度低——致密薄膜。

4.4.2 旋转涂膜法 (spin-coating)

旋转涂膜分四个过程: 沉积(deposition)、spin-up、spin-off、蒸发(evaporation)。(在 deposition 阶段, 多余的液体被滴到基板上。在 spin-up 阶段, 在离心力的作用下, 液体以放射状向外流动。在 spin-off 阶段多余的液体以小滴状被甩到四周。当薄膜变薄后, 去除多余液体的速度变慢, 因为薄膜越薄, 非挥发物质的浓度越大, 黏度越大, 液体流动的阻力越大。在 evaporation 阶段, 蒸发使膜变薄。Evaporation 过程与其它过程一起进行。)

旋转涂膜的优点在于可以制得厚度均匀的膜。使液体放射性外流的离心力与使液体放射形内流的粘力之间的平衡使薄膜的厚度趋向均匀。

薄膜的厚度可用下式表示:

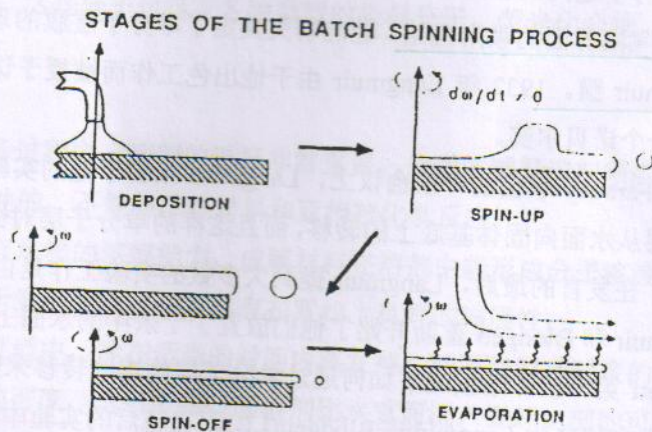
$$h(t) = h_0 / (1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2}$$

$\omega \uparrow$, 厚度 $h \downarrow$

ω 是角速度, h_0 初始厚度。最终厚度为:

$$h_{final} = (1 - \rho_A / \rho_A) \left(\frac{3\eta m}{2\rho_A \omega^2} \right)^{1/3}$$

ρ_A 是单位体积挥发溶剂的质量, 是他的初始值。



Stages of the spin-coating process. From Bornside et al. [8].

图 4.35 spin-coating 过程

溶胶浓度和... 2项 ppt.

溶膜结构和什么有关? → 溶胶结构 → 9个因素(第一章)

HPC — 超分散剂

4.5 LB膜与自组装膜的制备

4.5.1 Langmuir-Blodgett 膜简介

Langmuir-Blodgett (LB)膜是一种超薄有序膜，LB膜技术是一种可以在分子水平上精确控制薄膜厚度的制膜技术。这种技术是本世纪二三十年代由美国科学家 I. Langmuir 及其学生 K. Blodgett 建立的一种单分子膜制备技术，它是将兼具亲水头和疏水尾的两亲性分子分散在水面上，经逐渐压缩其水面上的占有面积，使其排列成单分子层，再将其转移沉积到固体基片上所得到的膜。为纪念其创始人 Langmuir 和 Blodgett，习惯上将漂浮在水面上的单分子层膜叫做 Langmuir 膜，而将转移沉积到基片上的膜叫做 Blodgett 膜，简称为 LB 膜。

单分子膜的研究开始于 18 世纪，著名的美国政治家 B. Franklin 访问英国时，在伦敦 Clapham 做了一个试验，他把一匙油(2mL)滴在半英亩的池塘水面上，油在风的吹动下迅速地铺展开，而池塘水的波浪却平静下来了。这可以说是有关 LB 膜研究最早的科学实验记录。对这一现象科学性的解释直到 1890 年 L. Rayleigh 第一次提出单分子膜概念才得以完成，他利用在水表面上扩展的油膜来研究水的表面张力的规律，成功地估算出这层膜的厚度在 10~20Å 之间，现在我们知道，这就是脂肪酸单分子膜的厚度。

1891 年 A. Pockels 设计了一个水槽，用一个金属障片来压缩控制膜面积，并指出在膜面积达到一定值时油膜表面张力变化很小。这表明水面上的分子恰好彼此靠紧，这点称为 Pockels 点。但是深入研究这层膜的性质直到本世纪才进行。1917 年 I. Langmuir 在 Pockels 槽的基础上改进了实验装置，发展了一种新的膜天平，利用这套装置可以精确测定分子的尺寸和取向，了解分子之间的相互排列和作用。他发表了一篇重要论文“固体与液体的基本性质”并提出有关气液界面的吸附理论。他的研究奠定了单分子层膜的理论基础，现在称单分子层膜为 Langmuir 膜。1932 年 Langmuir 由于他出色工作而被授予诺贝尔奖，这是与单分子层有关的第一个诺贝尔奖。

1919 年在 Faraday 学会的一次会议上，Langmuir 报告了他的实验结果：第一次实现了脂肪酸单分子层从水面向固体基底上的转移，而且这样的单分子层对固体基底的表面性质产生很大的影响。在发言的最后，Langmuir 提到大多数的实验工作是由 K. Blodgett 完成的。1933 年，Langmuir 和 Blodgett 重新开始了他们放置了十余年的水面上单分子层的研究工作，1934 年 Blodgett 第一次详细叙述了如何通过单分子层的连续转移来建造多层的组合膜，这种组合膜我们现在称之为 Langmuir-Blodgett (LB) 膜。在随后的实验中，Langmuir 和 Blodgett 验证了很多物质都可以形成多层膜，并使用光学技术来研究膜的性质。Langmuir 和 Blodgett 所建立的单分子膜转移技术和他们有关组合多层膜的研究，在当时吸引了许多科学家投入到这个领域，形成了 LB 膜研究的第一个高潮。

第二次世界大战爆发后，这项研究中断了，直到 1966 年英国科学家 G. L. Gaines Jr 在

LB技术: 在水-气界面上将不溶解的分子加以紧密有序排列, 形成单分子膜, 然后再转移到固体上的制膜技术。

→ LB膜技术: 可以在分子水平上精确控制薄膜厚度的制膜技术。

解超薄膜

其一部著作中, 对单层和多层分子膜作了极好的描写; 60年代, 德国科学家 H. Kuhn 首先意识到运用 LB 膜技术实现分子功能的组装并构成分子的有序系统, 他率先在 LB 膜中引入染料分子进行光谱研究, 并开展了单分子膜组装功能 LB 膜和能量转移体系的研究, 从此揭开再次研究 LB 膜热潮的序幕。

LB ⇒

Langmuir
Blodgett

在当今这样一个对材料和能源有特殊需求的信息时代, 功能材料的发展带动器件的构造向着小型化、集成化、多功能化和高可靠性的方向发展。以超大规模集成电路为核心的微电子学已发展得相当成熟, 已达到亚微米级的极限, 并且向着提高集成度、缩小电子元件尺寸的方向发展。继续缩小元件尺寸, 将不可避免地出现纳米级(10^{-9}m)的元件, 即分子元件。根据这种发展趋势, 英国 Roberts 教授描绘了分子电子学的前景。他推断, 大约 30 年后将是分子开关应用到计算机中的时代, 即分子电子学时代。那时, 元件的大小可达到纳米(nm)数量级水平, 成为分子元件。可以预见, 在未来的二三十年间, 分子元件将在信息存储、光电转换等领域里发挥主导作用。因此, 利用分子技术在分子水平制备分子元件, 成为当今世界的热门研究课题。其中, LB 膜技术是实现分子组装的有效方法之一。

4.5.2 LB 膜材料的基本要求

1. 两亲性材料

LB 膜材料的基本要求是分子具有两亲性, 一方面, 分子应具有与水有一定亲合力的亲水端, 如羧基 $-\text{COOH}$, 可溶于水; 另一方面, 分子应同时具有足够长的疏水脂肪链(一般要求在 16~22 个碳之间), 使分子能在水面上铺展而不溶解; 这样, (当这些材料滴加在水的表面时, 在空气与水的界面上具有形成一个分子厚度的薄膜的能力)

其中, 最典型的有机化合物的例子就是硬脂酸即十八烷酸。脂肪酸不是唯一能形成单分子膜的化合物, 还有许多其他不同类型的分子也能溶于有机溶剂中, 并在水的亚相上扩展, 形成 Langmuir 膜。这些分子包括有各种类型的染料分子、荧光化合物、生物蛋白和酶、低聚物和聚合物等等。

2. 溶剂的选择

在 LB 膜的制备过程中, 溶剂的选择非常重要。合适的铺展溶剂须满足如下条件:

- (1) 溶剂是化学惰性的, 不能与成膜材料和亚相起化学反应;
- (2) 对成膜材料具有足够的溶解能力, 成膜材料在溶剂中能形成分子溶液;
- (3) 溶剂不能溶解于亚相溶液, 同时具有在亚相上良好的铺展性;
- (4) 溶剂的挥发速度适中, 能在适当的时间内蒸发掉, 而不残留在凝聚的单分子压缩层内;
- (5) 具有相对较低的密度, 这可以减少因溶剂比水重而沉入亚相底部的可能性;
- (6) 铺展溶剂应该具有非常高的纯度, 避免杂质对膜性质的影响。

常用的铺展溶剂有三氯甲烷、正己烷、苯、甲苯、N, N, 一二甲基甲酰胺、二甲亚砜及它们的混合物等。其典型的浓度是 $0.1\sim 1.0\text{mg/mL}$ 。

制备铺展溶液时需要注意的另一个问题是选择适当的浓度。一般来说, 浓度应该足够低, 以免成膜材料分子在铺展溶液中形成缔合结构, 妨碍在表面上均匀成膜。但是, 浓度太低又

不利于成膜操作。

3. 亚相

通常亚相用超纯水，也有用水银或碳氢化合物作亚相的例子。(水的质量是极其重要的，十亿分之一的杂质在亚相中所形成的表面效应就会大大影响单分子层的特性，所以亚相水均在石英器皿中经过多次蒸馏或经超纯去离子后方可使用。另一方面，有时会在亚相中引入二价或三价的金属化合物，借助它与成膜物质的配位作用来提高成膜材料的成膜性能。)

4. 基片

常用的基片有(石英玻璃、硅片、 CaF_2 片、云母片、ITO 导电玻璃、不锈钢片、半导体基片和铂、金等金属片)。基片表面的物理化学性质可能影响 LB 膜的结构和性质。基片常常要进行处理后才可用于 LB 膜的沉积。对不同的基片，有不同的处理方法；而相同的基片，不同的作者也有不同的处理方法。下面介绍实验室中常用的石英基片和 ITO 基片的亲水和疏水处理方法。

(1) 石英基片的亲水处理

石英基片的亲水处理常用方法有(两种)。方法一：先将基片在 CH_2Cl_2 或 CHCl_3 煮沸 2min 后，用丙酮和二次水依次冲洗，然后在 1mol/L 的 NaOH 水溶液中超声约 5min，再用二次水和丙酮依次洗涤并干燥，得亲水石英基片。方法二：将石英基片在饱和 KOH / 甲醇溶液中浸泡 30min，用蒸馏水清洗，再在 CHCl_3 / 甲醇(体积比为 1 : 1)溶液中浸泡 30min，最后用二次水洗净后就可得亲水石英基片。)

(2) 石英基片的疏水处理

石英基片的疏水处理常用方法有(两种)。方法一：将上述洗净的亲水基片浸入 5% 的 $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si} / \text{CCl}_4$ 溶液中数分钟，用丙酮冲洗干净，得疏水表面的石英基片。方法二：将干净的石英基片用六甲基硅烷(Me_6Si_2)超声处理 2min，然后用甲醇冲洗，再用二次水清洗后干燥，就可以得到疏水的石英基片。)

(3) ITO 导电玻璃的洗涤

ITO 导电玻璃用二次水冲洗后，在异丙醇中超声 3min，再用二次水洗涤，必要时还可利用 CCl_4 蒸汽浴处理，这样即可得到亲水表面的 ITO 玻璃。

其他的基片如金属片(Au 、 Cr 、 h 、 Cu 和 Al 片等)的清洗可参阅文献，半导体基片(单晶 Si 、 GaAs 、 GaP 、 InP 、 InSb 、 ZnS 、 ZnSe 等)的清洗可参阅文献。

4.5.3 制备 Langmuir 膜和 LB 膜的装置

漂浮的凝聚态下的单分子膜能用多种不同的方法转移到固体基片上。最常用的方法就是(Langmuir-Blodgett 沉积技术)，这种技术是在保持单分子层表面压不变的情况下，让固态基片(如硅片或玻璃片)以一个合适的速率往返穿过单分子层与水的界面，在力的作用下将分子膜逐层转移到固体衬底表面上。)用于制备 LB 膜的装置如图 4.36 所示。

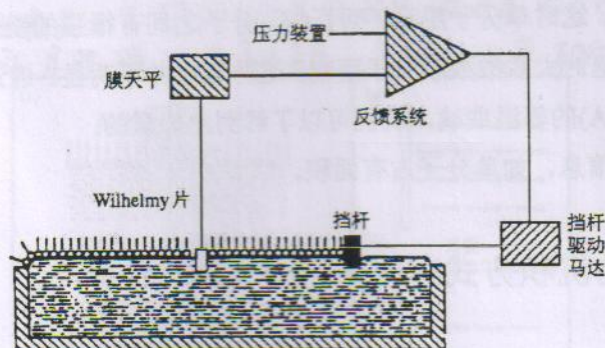


图 4.36 用于制备 LB 膜的装置示意图

装亚相的容器叫做 Langmuir 槽，尽管用于制备 LB 膜的装置有多种不同型式的设计，却都有以下共同的组成部分：

- 1) 铺展单分子层的水槽，槽表面通常用惰性材料(如聚四氟乙烯)涂覆，便于清洗，不易被污染；
- 2) 独立可动的挡杆(barrier)，它是压缩单分子层为一定面积的屏障。挡杆再由马达来驱动，以改变表面压和分子占有面积；
- 3) 随时监测表面压的压力传感器，常用的是一个膜天平(称为 Wilhelmy 片方式)，用来检测单分子层内表面压的变化而引起表面张力的变化；
- 4) 沉积提拉机构，它用来固定衬底片，提升速度可调，平稳往复穿过单分子膜—水界面，典型的拉膜速度为 $0.5 \sim 10 \text{ mm/min}$ ；
- 5) 电路控制反馈系统，将表面压测试系统、挡杆驱动马达及提拉机构相联系，以实现拉膜过程中表面压的恒定和漂浮的单分子膜面积的自动调整。如果制备两种不同材料的交替膜，水槽内设计成两个独立的表面区域，用两套反馈系统分别控制每个区域内的表面压。

4.5.4 π -A 曲线的概念

LB 技术成膜过程：

将一定量的成膜材料溶液用微量(微升)注射器滴入适当量的液体亚相上，滴在液体亚相表面上的溶液立即向外扩展。在扩展过程中，有机溶剂挥发掉，留下最初无序分布的分子，此时邻近分子之间平均间隔比较大，有几个分子长，层内分子之间互相作用力很弱，此时表面压为零。如果采用减少漂浮层有效面积来增加表面分子密度，表面压将发生明显变化。在整个漂浮层被压缩的过程中，单分子层大体上要经历几次相变，这种转变可以通过表面压与膜面积的关系曲线(π -A 曲线)来鉴别。

单分子层相变：

单分子层相变：曲线有几个性能迥然不同的区域，每个部分相对膜内的一个特定的相。①在开始压缩阶段，表面压保持在零或很低值，称为气态相。②当进一步压缩面积时，表面压发生突变，且可能线性地增加，在这个区域内，分子开始在水面上定向，致使烷基链伸直，大多数分子趋向于垂直于水表面，这时分子间仍有一定距离并可进一步压缩，这个区域被看作为二维液态相区。

③进一步压缩，进入固相区域，表面压以更快的速率上升，这表示已发生相变，即分子有序排

列成二维准固态层,这时单分子层已不可压缩,分子之间有很强的链—链相互作用,分子紧密地排列在一起。但对大多数成膜分子而言,这种变化并不明显。通过测定物质的表面压—单分子占有面积(π -A)的等温曲线,我们可以了解到此物质的成膜性及其他一些信息,如单分子占有面积。

4.5.5 LB 膜的沉积方式

目前,制备 LB 膜的方法有垂直提拉法、水平附着法、亚相降低法、单分子层扫动法以及扩散吸附法等。

1. 垂直提拉法

LB 膜根据单分子膜的排列顺序分为 X、Y、Z 型膜。通常基片经过化学处理,使它的表面呈现疏水性或亲水性,以保证在第一层转移时有更强的结合力。例如一个经亲水处理的基片,向上通过漂浮层时,亲水基团端被固定沉积到基片上,并带着疏水烃基团的整个分子,其取向是垂直于基片平面,接着基片向下穿过单分子膜层,第二层被固定沉积上,此时分子处于尾对尾的排列状态;接着再向上沉积第三层,依此类推,可以转移许多层,这种转移的结构称为 Y 型膜,如图 4.37(a, b, c)所示。(如果疏水基团仅仅向下运动通过单分子层时才进行转移,而向上时膜不转移,这种结构称为 X 型膜,如图 4.37(d).;而亲水基团仅仅在每次上升时才有膜的转移,这种结构称为 Z 型膜,如图 4.37(e)所示。很明显在 X 型和 Z 型膜中分子都具有头对尾排列,不同的是在 X 型膜中,分子的亲水头对着基片,而在 Z 型膜中,分子的疏水尾对着基片。另外,在许多应用中特别需要交替膜,这是两种不同材料的单分子膜彼此交替沉积而成,即基片先插入漂浮有第二种材料膜的亚相中,然后再从漂浮有第二种材料膜的亚相中提出来,依此类推,可建立起 ABABA... 交替层型结构,如图 4.37(f)所示。在这种结构中,相邻两层是分子的头同头、尾同尾连接,而且经常是不同的两种材料的基团在化学结构上是完全不同的。如长链的烷醇酸与烷基胺交替层系统,两种材料的疏水烃基链是完全相同的,而亲水基团是完全不同的,分别是 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 。这种交替层结构可以避免每层中偶极矩的相消,在宏观上形成极化的组装多层 LB 膜,具有极有用的功能。

注意: (采用垂直提拉法时,水面上的单分子层中会产生非均匀流动,因此容易引起变形。这种流动性变形,从有利的方面讲,有可能对 LB 膜面内的分子取向进行控制;从不利的方面讲,则可能引起膜层质量的劣化。)

2. 水平附着法

1983 年, Fukuda 等打破传统的垂直挂膜方式,首次采用水平附着法(见图 4.38)制备了 LB 膜。其具体步骤如下:

(1) 在保持单分子膜表面压恒定的情况下,将表面平滑、保持水平的疏水基片靠近挡板由上向下缓慢下降,并使其与单分子膜接触;

(2) 将另一个玻璃挡板放在紧靠挂膜基片的左边,然后用玻璃挡板刮去残留在基片周围的单分子膜,使基片上升时无第二层膜沉积;

(3) 挂膜基片缓缓从水面上提起;

LB膜的结构:

LB膜随转移方式的不同,可以得到3种不同的结构:

X型层积膜的各单分子层是按亲水基朝向空气排列。
Y型膜是上下相邻分子层头对头,尾对尾的方式结合。
Z型层积膜的各单分子层,是按疏水基朝向空气排列。

基板表面是否亲水
对层基膜类型的
影响

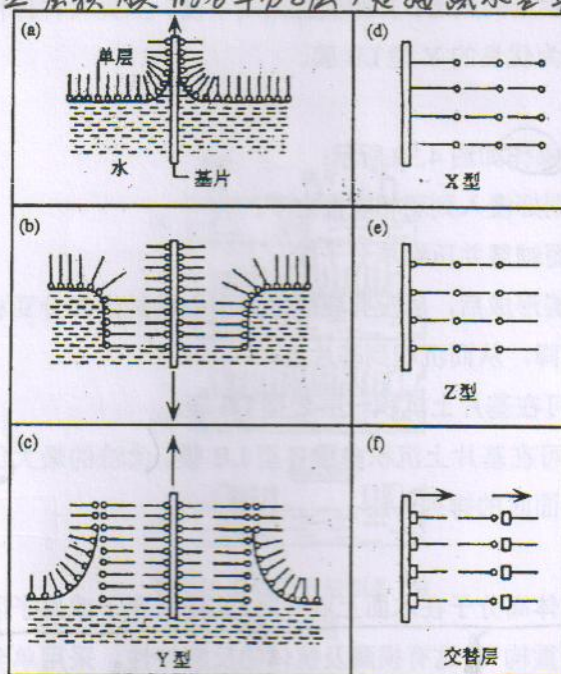


图 4.37 不同类型 LB 膜的沉积方式示意图

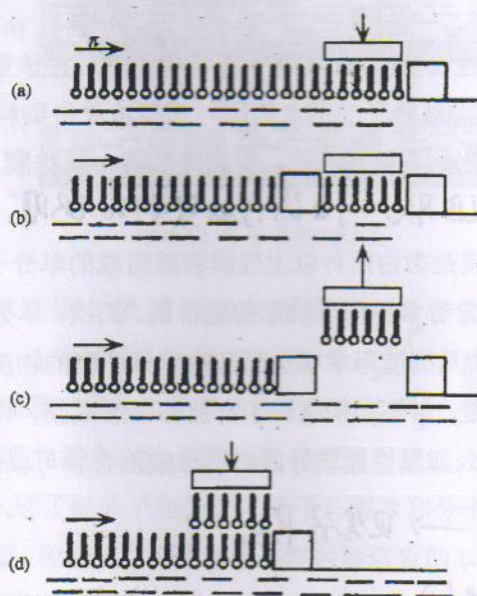


图 4.38 水平附着法制备 LB 膜示意图

(4) 重复多次, 则可在基片上沉积多层(X型)LB膜。

438 (与垂直的拉法相比, 水平附着法得到的 LB 膜中, 每层单分子层排列整齐, 可以制得较为理想的 X 型 LB 膜, 而且还可以避免垂直提拉法所造成的流动变形) 传统的水平附着法相当于垂直提拉法的下浸过程, 也可以采用上提方式进行水平附着。后一种方法是先把基片浸

入到水面之下，等形成水面单分子层之后，把基片上提并使与水面单分子层相接触。反复操作可制取与 Z 型 LB 膜相当的膜层。如果交互采用下浸、上提两种操作程序，利用水平附着法可以制备取向特性更为优良的 Y 型 LB 膜。

3. 亚相降低法

亚相降低法的基本操作如图 4.39 所示：

- (1) 先将亲水基片刚好浸入到亚相表面之下；
- (2) 然后在亚相表面铺展并压缩单分子膜；
- (3) 在水面单分子层形成后，从没有膜的地方小心地抽走部分亚相，这时，水面上的单分子膜随水面而慢慢下降，从而沉积到基片上；
- (4) 将基片提起，可在基片上沉积一层 Z 型 LB 膜。

如此重复多次，即可在基片上沉积多层 Z 型 LB 膜。（此法的最大优点是能最大限度地保持成膜分子在气 / 水界面时的排列。）

4. 单分子层扫动法

（防止“表面重构”）当酶及抗体等生物体高分子在水面上展开时，其构成原子或原子团在空间排列的结构会发生变化，称为“表面重构”。这有损酶及抗体的反应特性。采用单分子层扫动法，能有效防止这种现象发生。单分子层扫动法须在（多槽 LB 仪）上进行，以使单分子层能从一个槽扫向另一个槽（见图 4.40）。其操作需要很高的技巧，样品单分子层的展开和压缩、从水中取出、形成复合层、复合层积累等过程都需在最佳条件下进行。

5. 扩散吸附法

扩散吸附法是先将被溶性物质（如染料）溶于亚相中，然后在该亚相表面上铺展并形成两亲性分子的单分子膜，靠两亲性分子的亲水基团与亚相溶液中染料带电部位的库仑相互作用，将溶液中的染料分子吸附到亚相的表面，然后将二者一起挂膜。

LB 膜例：

（如 LB 膜，可溶性染料的 LB 膜）

混合单分子膜：混合单分子膜是指由两种以上成膜物质组成的单分子膜。研究混合单分子膜的意义首先在于生物膜都是含有多种化学物质的混合膜。其次，单分子膜是作为分子组装技术重要手段的 LB 膜的基础，只有能形成相当紧密的单分子膜的物质才能用 LB 技术组装起来，实现所要求的功能。但是，并不是所有分子都能够铺展成膜，许多具有特定功能的分子不具有成膜能力，此时，加入成膜性能较好的组份形成混合膜可以弥补此不足。

（防止“表面重构”）混合单分子膜（LB 膜）→ 见笔记 P3.

4.5.6 自组装膜简介

自组装技术概述（简介）→ 见笔记 P3.

1946 年 Zisman 发表了通过吸附（自组装）一种表面活性剂，在清洁的金属表面制备单分子层膜。但是，这篇文章的发表并没有激发多少科学家的兴趣。只是在最近 15 年来自组装技术才得到了巨大的发展，早期工作是在 Gottingen 和 Kuhn 的实验室中开始的，他们的工作主要集中于用氯硅烷使玻璃疏水化的研究。稍后 Nuzzo 和 Allara 指出，可以通过从稀溶液中吸附二烷基的二硫化物在金表面制备烷基硫化物的自组装单层膜。从而扩展了自组装研究的范围。此后，人们又研究了很多自组装体系，但是，直到今天研究最多的自组装膜体系

仍是烷基硫化物在金表面的单层膜。

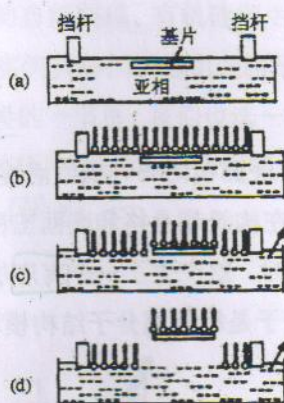


图 4.39 亚相降低法制备 LB 膜示意图

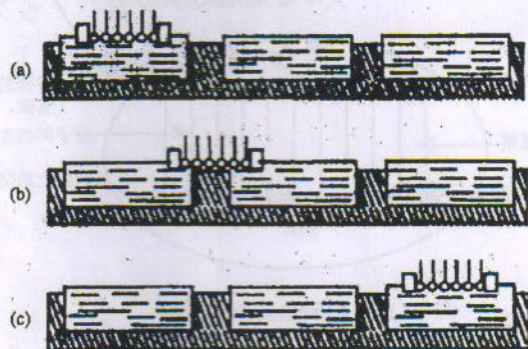


图 4.40 单分子层扫描法

通过自组装技术在固体表面形成表面活性剂分子的单层膜只是自组装膜 (self assembled membranes, 以下简称 SAMs) 的一种形式。在自然界中, 人们可以看到许多不同的组分通过自组装形成具有层状超分子结构的复杂体系。SAMs 为人们理解结构—性质关系和界面现象提供了广泛的机会, 这是因为我们能够对组成分子的头尾基团进行剪裁。研究 SAM 可使我们更深入地了解分子与分子, 分子与基片和分子与溶剂间的相互作用, 更有利于了解有序生长、潮湿、附着力、润滑作用和腐蚀等现象的本质。由于 SAMs 具有明确组成, 因此, 对于研究二维乃至三维结构的物理化学和统计物理, 它也是非常好的模型体系。SAMs 在分子水平上提供了灵活设计的可能, 并且为研究界面特殊相互作用、以及随着分子复杂性的增加对二维组装体系结构和稳定性的影响提供了可行性。这些研究的发展最终会给我们提供二维组装结构的设计信息。

有关 SAM 的研究成指数倍增长使化学作为一个学科正在发生重要的变化。化学家们开始用物理、生物和工程等交叉学科的知识来研究界面化学。

自组装这种方法本身就是科学和技术的结合。与用其它的方法, 如分子束外延附着 (MBE)

和化学蒸汽沉积(CVD)等制备超薄膜的方法不同, SAMs 是高度有序且具有方向性的, 它既可以在烷基链中与很多基团相互作用, 也可以在链的尾端进行化学反应。SAMs 能够通过精密的化学控制得到多种多样的具有特殊相互作用的表面, 因此它在设计制造新型功能材料和分子器件的组装方面都具有极其广阔的应用前景。

4.5.7 自组装膜的制备

概述:

1、(自组装膜(SAMs)是通过在固体表面吸附一种表面活性剂形成的有序分子组装体系)见图 4.41)。SAMs 简单的制备过程使其在构筑超晶格和表面工程器件簿非常有吸引力。(通过自发的界面化学反应, 当体系达到平衡时, 就产生了一个有序^{自发性}的二维结构。)虽然并不是必须使用长链分子, 但是功能化长烷基链分子是构建超分子结构模块通常使用的一种分子模式。

3. 自组装膜高度有序且具有方向性的

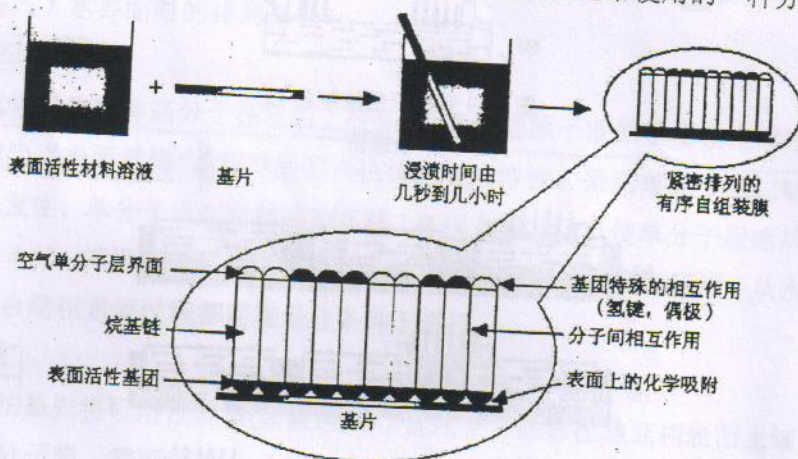


图 4.41 自组装单层膜的制备

自组装膜的制备:

由图 4.41 中我们可以看到, 一个最简单的自组装膜的组装过程, 需要一种含有表面活性物质的溶液和一个基片, 将预先清洗或预处理活化过的基片浸泡在溶液中, 经过一定的反应时间后, 表面活性物质就可以在基片上形成一个排列致密有序的自组装膜。表面活性物质一般含有一个活性基团, 通过它与基片相连接。常用的活性基团有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等等。基片可以是金属氧化物(如石英、玻璃等), 也可以是金属(如 Si、Au、Ag 等), 还可以是金属氧化物(如 AgO 、 CuO 或 Al_2O_3)等等。所用溶液浓度视具体体系而定, 但是一般都比较稀, 因为单分子层的吸附量是很少的。在制备多层异质膜时, 需两种以上的溶液, 在完成第一层组装以后, 取出基片应进行彻底清洗, 去除物理吸附的那一部分分子后, 方可进行下一步的组装。

自发形成的二维自组装膜的驱动力包括固体表面原子与表面活性物质的活性基团间化学键的形成和分子之间的相互作用。这样生成的化学键可以是正负离子相吸的离子键, 也可以是共价键或配位键, 表面活性物质与基片表面所发生的化学反应可以是置换反应、缩合反应或配位反应等等。随着自组装体系研究的日益深入和广泛, 反应类型也在不断地增加。

自组装膜的分类: 对自组装膜的分类, 由于分类角度不同, 可以有多种分类方法。例

如,可以从材料的角度将自组装膜分为小分子和聚合物两类;也可以从自组装膜成膜时所用的键型来划分,分为离子键、共价键和配位键自组装膜;还可以从自组装膜的层数不同将自组装膜划分为单层和多层膜等。总之,目前还没有一个完善的分类方法。下面我们选择从单层膜和多层膜的分类方法来组织内容。在单层自组装膜中,我们选择了目前研究得较多的有机硫化物的自组装膜、脂肪酸的自组装膜、有机硅衍生物自组装膜及硅表面的烷基单层膜等四个方面加以介绍。通过一些实例具体剖析自组装膜形成的驱动力、成膜反应、成膜条件及膜的结构特点等内容。在多层膜的一节里,我们也选一些实例,着重剖析生成多层膜的条件,及设计多层膜时的要领以及它们可能的功能与应用等。

(随膜一

参考教材:

1. 《光电功能超薄膜》
2. 《新型无机材料》

液相法与气相法制备薄膜材料的特点:

1. 从成膜过程分析:

气相(物理、化学、在基板上成核生长)

液相(物理、化学、在溶液中进行形成)

2.

非晶态材料：非晶态、无定形、玻璃态——过冷的液体。

从熔体中冷却，在室温下还保持熔体结构的固体物质状态（五类）组成物质的原子、分子的空间排列不是周期性和平移对称性，长程无序，只有由于原子间的

相互关联作用，使其在小于几个原子间距的小区内，仍然保持形貌和组分的有些有序特征而具有短程有序

第五章 三维材料的制备

前几章讨论了低维材料的制备，现在开始讨论三维材料的制备。低维材料的制备方法以气相法和液相法为主，而三维材料的制备以固相法为主，当然也有从液相法出发经过烧结等固相行为得到三维材料，如用溶胶凝胶法制备得到的粉末做原料烧结陶瓷，或用溶胶凝胶法制得块状凝胶经过热处理成三维制品。固相法制备材料是一门比较成熟的学科，材料制备的理论依据有反应热力学、过程动力学（如扩散、相变、固相反应、烧结等过程的动力学）。这些在以前的课程中已经作了比较系统的讨论，本课程以工艺为主，讨论如何调节工艺手段，以实现反应热力学和过程动力学的控制，最终得到需要的材料。分晶态、非晶态、陶瓷来讨论。事实上，晶态、非晶态、陶瓷也以低维的形式出现，如同前几章所讨论的。这里只讨论三维的晶态、非晶态和陶瓷。非晶态材料的结构模型：

5.1 非晶态材料的制备

微晶模型：由“晶粒”非常细小的微晶粒所组成

无序模型：原子的相对位置是随机地无规律排列的

自从 1960 年美国加州理工学院杜威 P. DuwQ 教授采用急冷方法制得非晶体至今，人们对非晶体的研究已经取得了巨大成就，某些合金系列已得到广泛应用。例如，过渡金属一类金属型非金属合金已开始用于各种变压器、传热器铁芯；非晶合金纤维已被用来作为复合材料的纤维强化；非晶铁合金作为良好的电磁吸波剂，已用于隐身技术的研究领域；某些非晶合金具有良好催化性能，已被开发用来制作工业催化剂；非晶硅和非晶半导体材料在太阳能电池和光电导器件方面的应用也已相当普遍。

本章将简要介绍非晶态材料的基本概念和基本性能，着重介绍非晶态材料的制备方法。

5.1.1 非晶态材料的形成理论

（非晶态固体在热力学上属于亚稳态，其自由能比相应的晶体高，在一定条件下，有转变成晶体的可能。）非晶态固体的形成问题（实质上是物质在冷凝过程中如何不转变为晶体的问题，这又是一个动力学问题。最早对玻璃形成进行研究的是 Tamman。他认为玻璃形成是由于过冷液体晶核形成速率最大时的温度比晶体生长速率最大时的温度要低的缘故）即当玻璃形成液体温度下降到熔点 T_m 以下时，首先出现生长速率的极大值，此时成核速率很小，还谈不上生长；而当温度继续下降到成核速率最大时，由于熔体的粘度已相当大，生长速率又变得很小。因此，只要冷却速率足够快，就可以抑制晶体的成核与生长，在玻璃转变温度 T_g 固化成为非晶体。

Tamman 提出以后的若干年，实验和理论工作都有了很大进展，人们对玻璃形成条件的

认识不断深入，并形成了相应的动力学理论、热力学理论和结构化学理论。

①玻璃：原子不像晶体那样在空间远程有序排列，而近似于液体，具有近程有序的排列。玻璃

像固体一样的保持一良的外形，而不像液体那样在自重作用下流动

②非晶态半导体材料：非晶硅，非晶硒（扩展态，良性能）

③非晶态超导体：非晶态 Bi 和 Ca 膜。

④非晶态合金：又称金属玻璃。主组元是金属元素，是无定形材料，具有光泽，可以弯曲，外观上类似金属

⑤非晶态高分子聚合物等。

但原子的排列是杂乱的，赋予了它全新的

5.1.1.1 动力学理论

物质能否形成非晶固体，这与结晶动力学条件有关。已经发现，除一些纯金属、稀有气体和液体外，几乎所有的熔体都可以冷凝为非晶固体。只要冷却速率大于 $105^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 或取适当值，就可以使熔体的质点来不及重排为晶体，从而得到非晶体。Tumbull 首先发现，在由共价键、离子键、金属键、范德瓦尔斯键和氢键结合起来的物质中，都可以找到玻璃形成物。他认为液体的冷却速率和晶核密度及其他一些性质是决定物质形成玻璃与否的主要因素。他强调，非晶固体的形成问题，并非讨论物质从熔体冷却下来能不能形成非晶态固体的问题，而是为了使冷却后的固体不至出现可被觉察到的晶体而需要什么样的冷却速率问题。后来，Uhlmann 根据结晶过程中关于晶核形成与晶体生长的理论及相变动力学的形成理论，发展了可以定量判断物质的熔体冷却为玻璃的方法，估算了熔体形成玻璃所需要的最小冷却速率。

1. 成核速率

对于单组分的物质或一致熔融的化合物，忽略转变时间的影响，均相成核速率为

$$I_v^H = N_v^0 V \exp\left[-\frac{1.229}{\Delta T_r^2 T_r^3}\right]$$

式中， N_v^0 为单位体积的分子数， $T_r = T/T_m$ ， $\Delta T_r = \Delta T / T_m$ ， T_m 为熔点， $\Delta T = T_m - T$ 为过冷度。

上式是对均匀成核按结晶势垒 $\Delta G^* = 60kT$ 和 $\Delta T_r = 0.2$ 作为标准处理而推导的。频率因子

$V = kT / (3\pi a_0^3 \eta)$ ，其中 a_0 为分子直径， η 为粘度。

如果考虑杂质对结晶的影响，则成核速率 I_v 可表示为

$$I_v^{HE} = A_v N_s^0 V \exp\left[-\frac{1.229}{\Delta T_r^2 T_r^3} f(\theta)\right] \quad \text{≠ 非均相成核速率。}$$

式中， A_v 为单位体积杂质所具有的表面积， N_s^0 为单位面积基质上的分子数， $f(\theta)$ 由下式表示

$$f(\theta) = [(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2] / 4$$

式中， θ 为接触角， $\cos\theta = (V_{HC} - V_{HL}) / V_{CL}$ ，这里 V_{HC} 、 V_{HL} 、 V_{CL} 分别为晶体—液体、杂质—液体和杂质—晶体的界面能。

计算杂质的情况下，总的成核速率 I_v 为

$$I_v = I_v^H + I_v^{HE}$$

2. 晶体生长速率

若熔体结晶前后的组成和密度不变，则晶体生长速率为

$$v = f \cdot V_{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_r}{RT}\right)\right]$$

式中， f 为界面上生长点与总质点之比， ΔH_m 为摩尔分子熔化热。对于熔化熵小的物质

$(\Delta H_m/T_m < 2R)$, 如金属、 SiO_2 、 CeO_2 等, $f \approx 1$; 对于熔化熵大的物质($\Delta H_m/T_m > 4R$), 如 Si、Ce、金属间化合物, 大多数有机或无机化合物和硅酸盐与硼酸盐, $f = 0.2\Delta T_r$ 。

3. 熔体形成非晶态固体所需冷却速率

(Uhlmann 在估算熔体形成非晶体所需要的冷却速率时, 考虑了两个问题。其一是非晶固体中析出多少体积率的晶体才能被检测出; 其二是如何将这个体积率与关于成核及晶体生长过程的公式联系起来。他假定当结晶体积率 V_c/V 为 10^{-6} 时, 可以觉察非晶态结晶的晶体浓度, 并假定晶核形成速率和晶体生长速度不随时间变化, 则得到 t 时间内结晶的体积率为

$$\frac{V_c}{V} = \frac{\pi}{3} \cdot I_v u^3 t^4$$

式中, I_v 为单位体积的成核速率, u 是晶体生长速率, t 为时间。

取 $V_c/V = 10^{-6}$, 将 I_v 和 u 值代入上式, 就可以得到析出该指定数量晶体的温度与时间关系式, 并作出时间、温度和转变的 3T 曲线, 从而估算出避免析出指定数量晶体所需的冷却速率。)

对于 SiO_2 , 利用上式和 3T 曲线, 可求出形成非晶固体熔体冷却速率, 即

$$R_c = (dT/dt) \approx \Delta T_N / \tau_N$$

式中, $\Delta T_N = T_m - T_N$, T_N 和 τ_N 分别为 3T 曲线头部处的温度和时间。

事实上, 形成非晶态所需的冷却速率与所选用的 y_c/y 的关系并不大, 而与成核势垒、杂质浓度和接触角有关。

此外, 非晶固体形成的动力学理论还可用来估算从熔体制得的非晶固体的厚度。

$$y_a \approx (D_{TH} \tau_N)^{1/2}$$

式中, D_{TH} 为熔体的热扩散系数, τ_N 为 3T 曲线头部处的温度。

4. 非晶固体的形成条件

综合分析非晶固体的动力学理论, 可以将形成条件概括为以下四点:

- (1) 晶核形成的热力学势垒 ΔG^* 要大, 液体中不存在成核杂质(因为 $\Delta G^* \propto 1/(\Delta G_v)^2$)
- (2) 结晶的动力学势垒要大, 物质在 T_m 或液相温度处的粘度要大;
- (3) 在粘度与温度关系相似的条件下, T_m 或液相温度要低;
- (4) 原子要实现较大的重新分配, 达到共晶点附近的组成。

5.1.1.2 结构化学理论

任何动力学过程的进行都需要克服一定的能量, 这个能量就是通常所说势垒或激活能。动力学研究表明, 形成玻璃要求晶核形成的热力学势垒 ΔG^* 及结晶的动力学势垒都要大。而对于非晶态固体, 往往要求其形成过程中结晶势垒要比热能大得多。这里所说的结晶势垒, 就是描述物质由非晶态(液、气、固相)转变成晶态所需要克服的能量。这就需要从物质的结

构化学方面进行分析。

1. 键性

化学键特性是决定物质结构的最主要因素之一。化学键表示原子间的作用力。化学键的类型有离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯键和氢键等。其中，离子键是由正离子与负离子通过静电作用力结合起来而构成的。离子键无饱和性、方向性，它们倾向于紧密堆积，所以配位数高，极易使物质形成晶体。共价键有方向性与饱和性，作用范围小，其键长及键角不易改变，原子不易扩散，有阻碍结晶的作用。

在金属中存在着电子气及沉浸在其中的正离子，其结合取决于正离子与电子库仑作用力。金属结构倾向于最紧密堆积，原子间的相互位置容易改变而形成晶体。在化合物中，电负性相差大的元素都以离子键结合，而电负性相差小的元素则以共价键结合，居于两者之间的是离子—共价混合键结合。

通常而言，随着原子量增加，电负性减小，共价化合物有向金属性过渡的趋势，形成玻璃的能力减弱。相反，由离子—共价混合键组成的物质，既有离子晶体容易变更键角，易造成无对称变形的趋势，又有共价键不易变更键长和键角的趋势，最容易成为玻璃。前者造成玻璃结构的长程无序，后者造成结构的近程有序。

2. 键强

当物质的组成和结构都相似时，键强将决定结晶的难易程度。通常用三个参量表征键强，即离解能、平均键能和力常数。其中，离解能是使某一化学键断裂所需要的能量；平均键能是指分子中所有化学键的平均键能之和，即化合物的生成热；力常数是指化学键对其键长变化的阻力，它描述了原子力场与化学键的性质和分子的几何结构有关。

如果将结晶过程看作配位数、键长和键角的瞬时变化过程，将其变化过程中要克服的阻力用力常数表示比较方便。力常数大，相应的解离能一般也较大。对于共价大分子化合物而言，其化学键力常数大者形成玻璃倾向较大。对硫系半导体玻璃而言，随原子量增大，其原子电负性和化学键力常数下降，导致玻璃化倾向渐减。

3. 分子的几何结构

大分子结构是形成玻璃的一个重要条件。

(典型的玻璃熔体在转变点 T_g 附近常有大分子结构，即表现出较高的粘度、较低的扩散系数及软化点和沸点相差较大。)这种状态在一定温度下呈平衡结构。随着温度下降，由于聚合而形成不同聚合度的大分子，这种大分子结构具有阻碍结晶的作用。某些低分子化合物的分子间有氢键作用，能形成缔合结构，在冷却时，由于温度不高，热能不大，也能形成玻璃。对于无机玻璃，凝固点比较高，粘度较大。也就是说，大分子结构应是形成玻璃的一个重要条件。下面二元化合物为例来说明从熔体冷却形成玻璃的结构化学理论。

对于 A_xB_y 型化合物形成玻璃问题，Stanworth 从离子半径、电负性和化合物的结构等提出推测：(1) 阳离子的化合价必须大于或等于 3；(2) 玻璃的形成与阳离子尺寸有关，随阳离子尺寸减小，形成玻璃的能力增强；(3) 阳离子的电负性最好介于 1.5~2.1 之间；(4) 能形成玻璃的化合物应能提供共价键结合的网络结构。

Stanworth 用一个称为占有空间分数的参量来表征准则(4)，即

$$f = \frac{2.523\rho}{M} [xA_r^3 + 0.216\gamma]$$

式中, ρ 为密度, M 为分子量, 且, A_r 为 A 原子的半径。对于氧化物, 由于氧原子的半径为 0.6, 故有 $(0.6)^3: 0.216$ 。

根据原子半径与电负性的关系, 形成玻璃时主要有以下情形:

- (1) 由半径大于 0.15nm 的原子组成的氧化物不能形成玻璃;
- (2) 半径小于 0.13nm, 电负性介于 1.8~2.1 的原子组成的氧化物即为玻璃形成物, 其结构都具有扩展的 $[AO_4]$ 四面体三维网络或 $[AO_3]$ 层状结构, 以共价键方式结合;
- (3) 电负性为 1.8~2.1, 原子半径稍大些时, 采用特殊方法(如冲击淬冷)也可形成玻璃相;
- (4) 由电负性小于 1.8 的原子组成的氧化物不能形成玻璃(即使采用冲击淬冷也不行)。但是, 这些非玻璃氧化物与其他一些非玻璃氧化物组成的二元或三元系统却照例能形成玻璃(如复杂的铝酸盐和镓酸盐玻璃就是靠这种方式形成的);
- (5) 阳离子的电负性大于 2.1 的氧化物不能形成玻璃(这些氧化物存在较强的共价键而形成氧化物分子, 没有形成扩散的三维氧化物), 但是某些硒化物、硫化物、碳化物和氮化物系统却可以形成玻璃。当它们具有类 SiO_2 的四面体结构时, 可以形成玻璃。

综上所述, 一个主要由共价键组成的空旷的网络结构, 可能最适合改变键角结构, 形成非晶态网络结构。这就导致了在熔点附近具有较高的粘度, 而且粘度随温度降低而迅速增大, 造成了一个很大的晶体生长势垒, 从而构成了 Uhlmann 的非晶态固体的形成条件。

5.1.2 非晶态的形成与稳定性理论

金属玻璃的形成与稳定性问题是研究者们十分关注的问题。自然, 影响非晶态稳定性的因素也很多, 诸如动力学因素、合金化效应、尺寸效应和位形熵。此外, 还涉及一些化学因素。

1. 动力学因素

将 Turnbull 和 Uhlmann 发展起来的非晶固体形成动力学理论应用于金属玻璃系统, 计算的形成玻璃所需要的冷却速率与实验结果吻合很好。当取晶体体积率为 10^{-3} , 占有空间分数 f 为 $0.2\Delta T_r$ 时, 得到粘度温度数据, 由 3T 曲线求得冷却速率 R_C 近似为 $3 \times 10^6 K / S$; 对应于 $Pd_{82}Si_{18}$ 、 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ 合金, R_C 值分别为 5×10^3 和 $2 \times 10^2 K / S$ 。实验发现, 它们的粘度随温度下降而急剧上升, 特别是添加 Cu 时, 可使 T_m 进一步下降, 因而这些合金极易形成金属玻璃, 说明动力学过程的稳定性。

Davies 将动力学理论应用于一般的金属系统, 他假设 $\Delta H_f^m = 12.3 kJ/mol$, $a_0 = 0.26 nm$, $V = 7.8 \times 10^{-23} cm^3$, 给出了粘度—温度关系的两种粘度模型:

- (1) 固定 T_g (约 714K), 改变 T_m 值, 相应于 T_m 处的粘度用 Ni 的 Arrhenius 关系外推 T_m 值;
- (2) 固定 T_g (约 714K), 改变 T_m 值, T_m 处的粘度为恒定值, 即熔体 Ni 在 T_m 处的粘度。

采用上述两种模型, 分析 $R_C - T_g / T_m$ 关系, 结果表明大多数合金的 R_C 值均位于两种模

型预测的数据之间。

2. 合金化反应

在典型的形成金属玻璃的合金中, 至少由一种过渡金属或贵金属与一种类金属元素(B、C、N、Si、P)构成。它们的组成通常位于低共熔点附近, 并且在低共熔点处, 其液相比晶体相更稳定, 加之温度较低, 因此容易形成稳定的金属玻璃。这种形成倾向与稳定性可用以下参量表征

$$\Delta T_g = T_m - T_g$$

$$\Delta T_c = T_c - T_g$$

式中, T_m , T_g 和 T_c 分别为熔化温度、玻璃转化温度和结晶温度。

对于一般的金属玻璃, $T_m > T_g$, T_c 接近于 T_g , $T_c - T_g$ 约 50°C 。当温度从 T_m 下降时, 结晶速率迅速增大, 但在低于 T_g 时, 结晶速率又变得很小, 如图 5.1 所示。显然, 若能将熔融合金迅速冷却到 T_g 以下, 就能获得非晶态相, 所以 ΔT_g 值小, 容易形成非晶态, 而提高 T_c 便可增加 ΔT_c , 将使获得的非晶态具有更好的稳定性。

金属玻璃内各原子之间的相互作用通常随原子间电负性值的增加而增强。对于过渡族金属与类金属系统的金属玻璃来说, 这种原子之间的相互作用存在于它们的熔体中。类轻金属的含量增加将增强金属玻璃的形成与稳定性。

通常, 杂质的存在将显著地增强金属玻璃的形成与稳定。杂质的作用有三种原因: ①气体杂质与元素的原子之间的强相互作用; ②杂质的加入将降低熔化温度, 使过冷度减小; ③大小不同的原子造成结晶的动力学障碍。

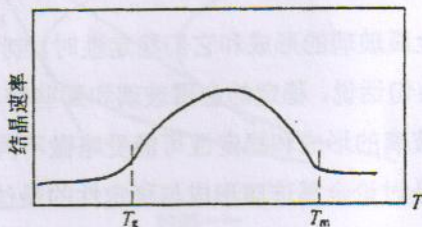


图 5.1 结晶速度与温度的关系

3. 尺寸效应

一般说来, 组元原子半径差大于 10% 都有利于金属玻璃的形成与稳定。虽然形成金属玻璃可能性并不完全取决于原子尺寸差, 但是实验结果表明: 大的原子尺寸差显著地增加了金属玻璃的形成能力及其稳定性。根据用半径不同的硬球所作的计算结果, 半径不同的硬球混合比大小均匀的硬球相混具有较低的自由能, 而且较小半径的原子填入这些无序堆积的硬球形成的间隙中可以导致更紧密的堆积。由此看来, 不均匀的原子尺度在动力学上阻碍了晶体生长, 使非晶态稳定。

应用自由体积模型, 设 Φ 表示流动性参量, 即

$$\Phi = A \exp(-K/V_f)$$

式中, A 和 K 为常数, V_f 为自由体积。

流体的流动性与自扩散常数大体上遵循 Stokes—Einstein 关系

$$D = (kT / 3\pi r_0) \phi$$

式中, r_0 为分子半径。

可以看出, 由半径不同的原子构成的一个比较紧密的无序堆积, 将导致自由体积的减少。流动性和扩散系数的减小, 即增强了非晶态的形成与稳定。

4. 位形熵

Adam 和 Gibbs 发展了玻璃形成液体的统计力学熵模型, 推导出平均的集聚转变概率

$$W(T) = A \exp(-\Delta u S_c^* / kTS_c)$$

式中, A 为频率因子, Δu 为集聚转变的势垒高度, k 为波尔兹曼常数, S_c 为位形熵, S_c^* 为发生反应所需要的临界位形熵。

玻璃形成液的粘度反比于 $W(T)$, 所以在温度 T 下的粘度可表示为

$$\eta = A \exp(\Delta u S_c^* / kTS_c)$$

可以看出, 形成液粘度随 $\Delta u / S_c$ 指数增加。在 T_m 以下, 位形熵 S_c 随温度下降呈指数下降规律。所以在 $T_g - T_m$ 范围内, 决定 η 数值的主要是 S_c 而不是 Δu 。但是, 由于 S_c 在 T_g 处趋于零, T_g 以下 S_c 将为一常数。因而在玻璃转化温度以下, Δu 对玻璃相的粘度起主要作用。 Δu 不但与内聚能有关, 而且还与玻璃形成液体以及非晶态的短程序有关。也就是说, 阻碍原子结合与重排的势垒 Δu 对于金属玻璃的形成, 特别是玻璃相的稳定性起着重大的影响作用。

应当指出, 在讨论金属玻璃的形成和它们稳定性时, 制得金属玻璃的难易程度并不总是与它们稳定性相联系。换句话说, 稳定的金属玻璃和那些容易制得的金属玻璃之间没有直接的联系, 这也暗示金属玻璃的形成和稳定性可能受略微不同的机理所支配。

综上所述, 位形熵是讨论金属玻璃形成与稳定性的最佳参量, 而组元原子势垒 Δu 则是对金属玻璃的形成与稳定性起着重要作用的因子。相应的作用优先序列应该是 Δu — 尺寸差效应 — 过冷度或冷却速率。

5.1.3 非晶态材料的制备原理与方法

制备非晶态材料的方法
破坏晶体的有序结构 \Rightarrow 获得无定形固体
将液体或熔体的无序状态
在环境温度下保存下来

5.1.3.1 非晶态材料的制备原理

要获得非晶态, 最根本的条件就是要有足够快的冷却速率, 并冷却到材料的再结晶温度以下。为了达到一定的冷却速率, 必须采用特定的方法与技术, 而不同的技术方法, 其非晶态的形成过程又有较大区别。考虑到非晶态固体的一个基本特征是其构成的原子或分子在很大程度上排列混乱, 体系的自由能比对应的晶态要高, 因而是一种热力学意义上的亚稳态。基于这样的特点, 无论哪一类制备的方法都要解决如下两个技术关键: (1) 必须形成原子或分子混乱排列的状态; (2) 将这种热力学亚稳态在一定的温度范围内保存下来, 并使之不向

晶态发生转变。图 5.2 给出了制备非晶态材料的基本原理示意，可以看出，一般的非晶态形成存在气态、液态和固态三者之间的相互转变。图中粗黑箭头表示物态之间的平衡转变。但考虑到非晶态本身是非平衡态，因此非晶态的转变在图中用空心箭头表示，在箭头的旁边标出了实现该物态转变所采用的技术。

要得到大块非晶体，即在较低的冷却速率下也能制得非晶材料，就要设法降低熔体的临界冷却速率 R_c ，使之更容易获得非晶相。这就要求从热力学、动力学和结晶学的角度寻找提高材料非晶形成能力、降低冷却速率的方法。图 5.3 给出了熔体凝固的 C 曲线示意图。

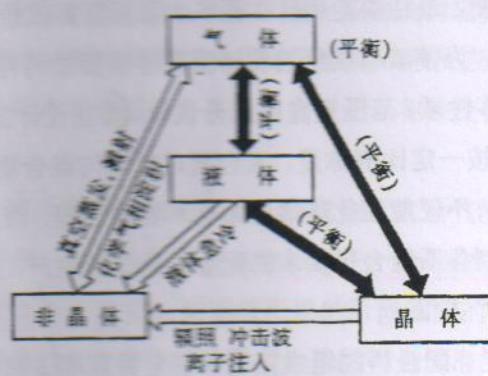


图 5.2 非晶态材料制备原理示意图

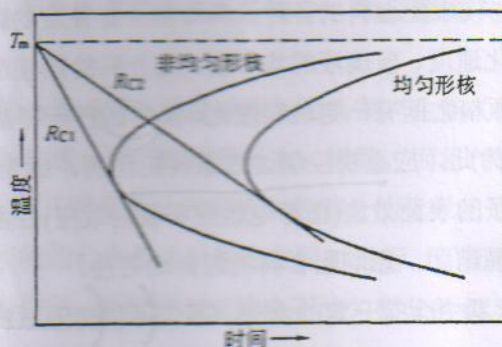


图 5.3 金属熔体的 C 曲线图

通常，降低熔点可以使合金成分处于共晶点附近，由热力学原理，有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中， ΔG 为相变自由能差， ΔH 和 ΔS 为焓变和熵变。

在熔点处，即 $T = T_m$ 时，有

$$\Delta G = 0 \quad T_m = \Delta H / \Delta S$$

可见，要降低熔点，就要减小焓变或提高熵变。而增加合金中的组元数可以有效提高 ΔS ，降低熔点 T_m 。也就是说，多元合金比二元合金更容易形成非晶态。

在某些材料的热容—温度曲线上，随着温度升高，热容值有一急剧大的趋势，该点为玻璃化温度 T_g ，表现在 DSC 曲线是在 T_g 处向吸热方向移动。由于过冷金属液的结晶发生在 T_m 和 T_g 之间，因此，提高 T_g 或 T_{fg} (T_g / T_m) 值，则金属更容易直接过冷到 T_g 以下而不发生结晶。

非晶态材料的制备方法

- ① 古典熔铸工艺。
(传统熔体冷却法)
- ② 熔体急冷技术。
- ③ 气体急冷技术。
- ④ 熔体固体的无方化。
- ⑤ 互扩散和烧结。
- ⑥ 电解。
- ⑦ 溶胶化后反应。
(sol-gel)。

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)

熔体冷却法中的传统冷却工艺目前仍然是大量生产玻璃的主要工艺。该方法就是将玻璃原料加热熔融,并将透明的熔体在高温下澄清、均化,然后在常规条件下冷却而成固态玻璃物质。由于不需要很复杂的制冷设备,世界上生产的绝大部分玻璃品种及其产量都是通过这种方法获得的。(古典玻璃工艺主要包括玻璃成分的选择、玻璃的熔化、玻璃的成形及抛光等过程。)

步骤:
① 玻璃成分的选择 (配合料的制备) (玻璃成分的选择:这是一件复杂的事情。需要顾及应用性质、制备性质,在它们之间权衡,最终决定用什么原料制备质量好或价格便宜又能满足要求的玻璃。成分选择的现代方法:为使玻璃成分的设计变得容易要做两件事。一个是发展更好的多维计算机模型,可用于更多性质、范围更宽的成分设计) (根据设计的玻璃组成及所选用的原料成分,将各种原料的粉料按一定比例称量,混合而成的均匀混合物称为配合料)。实践证明,成分和黏度均匀的配合料,不仅能强化玻璃的熔化和澄清过程,而且还能减少或消除影响玻璃质量的各种弊病。因此制备质量合乎要求的配合料是玻璃生产工艺中的一个重要环节,对于配合料的要求有如下几个方面。

(1) 组成正确、稳定 配合料的组成正确和稳定关系着玻璃成分的正确和稳定。通常必须从配料计算和各原料称量的正确性两方面来保证。此外,当原料的化学成分、水分等发生变化时,必须随时调整配方。

(2) 有一定的颗粒级配 构成配合料的各种原料均由一定粒度的颗粒组成,它直接影响到配合料的均匀度、玻璃熔化速度、玻璃液的均匀度。配合料的颗粒组成不仅要求同一原料有适宜的颗粒度,而且各种原料之间有一定的粒度比,其目的在于提高混合均匀度和防止配合料在运输过程中的分层。为此,应重视控制过细原料的比例。因为颗粒过细(0.105~0.074mm)时,比表面积增大,粒子的表面效应(指静电效应和吸附效应)占主导地位,将干扰混合的进行,且在水分存在时更易结团,影响配合料的混合均匀性。

(3) 有一定的水分 配合料中含有一定的水分,不仅可以润湿原料的颗粒表面,增加原料颗粒之间的黏附力,有利于防止分层,提高混合均匀度,而且由于水在难熔的石英颗粒表面形成水膜,可以溶解部分助熔剂原料(如纯碱等),有助于加速熔化。配合料的含水量一般在3%~7%(质量),具体加水多少与原料的粒度和配合料的种类有关,原料粒度较细时,配合料的水分略高些。为了防止结块,并有良好的黏附状态,配合料的温度宜维持在不低于35℃。

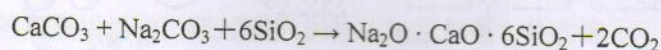
(4) 具有一定的气孔率 (配合料加热后逸出的气体量与配合料质量之比称为气孔率。配合料中必须含有能受热分解并放出气体的原料,逸出一定量的气体能对配合料和玻璃熔体产生搅拌作用,有利于玻璃液的澄清和均化。气孔率过高,会造成玻璃起泡,但气孔率过低,又使玻璃“发滞”,不易澄清。不同种类的配合料,气孔率要求不同。

(5) 均匀性好 配合料是否混合均匀,将影响玻璃制品的产量和质量。如果混合不均匀,则在石英砂等较难熔物较多之处,熔化困难,甚至会残留未熔化的石英颗粒,破坏了玻璃的均匀性,使玻璃中产生结石、条纹、气泡等缺陷。

② 玻璃的熔制 (窑炉): 将配合料经过高温加热成为均匀的、无可见气泡并符合成形要求的玻璃液的过程称为玻璃的熔制。玻璃的熔制是玻璃的生产中最重要的环节。玻璃的许多缺

陷如气泡、条纹、结石等都是在熔制过程中造成的。玻璃的产量、质量、合格率、生产成本等都与玻璃的熔制有关。

玻璃的熔制是一个非常复杂的过程。它包括一系列的物理的、化学的变化过程。如制备钠-钙硅酸盐玻璃时，发生的化学反应可用下式表示：



其结果是使机械混合体的配合料变成复杂的熔融的玻璃液。以硅酸盐玻璃为例，玻璃的熔制过程可分为五个阶段。

(1) 硅酸盐的形成 配合料中各组分在加热过程中经过一系列的物理变化和化学变化，主要反应结束，大部分气态产物逸出，配合料变成由各种硅酸盐和未反应完的 SiO_2 共同组成的半熔融的烧结物。这个阶段是配合料直接投入高温窑内进行，各种变化交叉进行，经过很短的时间(3~5min)就完成了。

(2) 玻璃液的形成 随着温度的升高，烧结物熔融，变成含有大量气泡、极不均匀的透明玻璃液的过程。在玻璃液形成阶段，首先各种硅酸盐烧结物进一步熔融并相互扩散，另外，没有反应完的石英颗粒向熔体中熔解和扩散。玻璃液形成的阶段需要的时间为 30~35min。

(3) 玻璃液的澄清 澄清是在玻璃液中建立气体平衡，排除可见气泡的过程，是玻璃熔制过程的重要阶段。配合料中各种盐类在高温下分解放出的气体为 CO_2 、 O_2 、 SO_2 、 NO_2 等。这些气体在玻璃液中以几种形式存在：可见气泡(占玻璃液中气体总体积的 1%)；化学溶解(以羟基、盐类如 Na_2SO_4 等形式存在于玻璃结构中)；物理溶解(与玻璃不反应的气体，如 N_2 等存在于网络间隙中)。

玻璃液中排除可见气泡就是通过升高温度或添加澄清剂产生新的气体等方式，减小气体在玻璃中的溶解度。气体进入气泡，使气泡逐渐长大，破裂，而将气体释放炉中。

(4) 玻璃液的均化 均化的目的是消除玻璃液中各部分的化学组成不均匀及热不均匀性，使之达到均匀一致。玻璃液的均化和澄清阶段往往同时进行，互相联系、互相影响。澄清使气泡排除，同时起了搅拌的作用，能促进玻璃液中不均匀部分的相互扩散而有利于均化。若采用机械搅拌等均化措施，会因加快气体扩散而有利于澄清。玻璃液的均化过程主要是靠分子扩散和热对流作用实现。

(5) 玻璃液的冷却 通过降温，使已均化良好的玻璃液黏度增高到成形所需要的范围称为玻璃液的冷却。玻璃液的冷却必须均匀，尽量保持各部分玻璃液的热均匀性，以免造成尺寸的厚薄不均而影响产品质量。同时，还要防止二次气泡的产生。二次气泡的产生往往因为冷却阶段温度剧烈波动，破坏了玻璃液中已建立的气体平衡，使得溶解在玻璃液中的气体重新以小气泡形式析出。这种气泡一旦形成，就在玻璃液中均匀分布，相当密集，很难再消除。

③ 玻璃的成形：(浮法玻璃) 玻璃的成形是熔融的玻璃转变为具有固定几何形状制品的过程。常见的成形方法有吹制法(如瓶罐等空心玻璃)；压制法(如盘子等器皿)，将黏性玻璃块放入模具中压制，然后移去半个模具，制成所要求的外形，如图 5.4 所示。拉制法(如管子、纤维等)；滚压法，主要用于生产平板玻璃，(原料熔化后，流经两滚筒，严格控制温度，在合适的黏度下滚压成平板玻璃)。(为了得到表面光洁度高、平整的板材，可使玻璃熔体流经液态锡的浮池面上，池内保持可控制的加热气氛以防止氧化)如图 5.5。

浮法：原料熔化后，流经两滚筒，于钢板上成形。

浮法。

拉制法：

玻璃棒、玻璃管、平板玻璃及玻璃纤维等制品，都可利用拉制法获得。

设计玻璃组成

配合料是混合 \Rightarrow 玻璃熔制

硅酸盐形成
玻璃液形成
玻璃液澄清
——均化
——冷却

成形 \Rightarrow 退火
消除残余应力

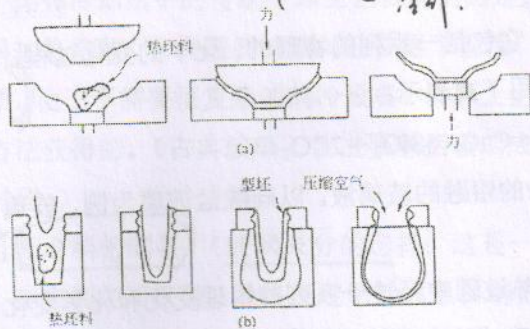


图 5.4 玻璃的压制与吹制

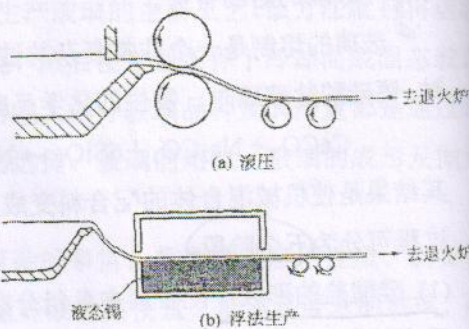


图 5.5 平板玻璃制造工艺

④ 玻璃的退火：玻璃中由于存在温度差而产生的应力称为热应力。在加热或冷却过程中，即使加热或冷却的速度不是很大，玻璃的内层和外层也会形成一定的温度梯度，从而产生一定的热应力。玻璃制品在成形后的冷却过程中，经受了激烈的、不均匀的温度变化，产生的热应力会导致大多数制品在存放、加工及使用中自行破裂，所以一般玻璃制品在成形后都要经过退火以减少或消除热应力。玻璃的退火就是消除或减少玻璃中的热应力至允许值的热处理过程。退火的质量将直接影响到制品的机械强度、热稳定性及光学性能。

为了消除热应力，玻璃的最高退火温度是指在该温度下保持 3min 能消除 95% 的应力，也称为退火上限。最低退火温度是指在该温度下保持 3min 仅能消除 5% 的应力，为退火下限。一般玻璃退火温度上限与其化学组成有关，大部分器皿玻璃的退火上限为 $550^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。

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

要获得非晶态，^①要么将液体或气体的无序状态在环境温度下保存下来，^②要么破坏晶体的有序结构（无定形化）。通过适当的化学反应也能获得无序结构。主要方法有：

熔体急冷技术：将一种或几种晶体物质熔化所得的熔体急冷是获得玻璃的常规方法。通常都是属于熔体碰到金属冷表面而快速凝固。如果将液体金属以大于 $105^{\circ}\text{C} / \text{s}$ 的速度急冷，使液体金属中比较紊乱的原子排列保留到固体，则可获得金属玻璃。为提高冷却速度，除采用良好的导热体作基板外，还应满足下列条件：①液体必须与基板接触良好；②液体层必须相当薄；③液体与基板从接触开始至凝固终止的时间需尽量缩短。常见的有如下几种方法。

(1) 离心法：如图 5.7(a) 所示，将 0.5 克左右的合金材料装入石英管，并用管式炉或高频感应炉熔化。随即将石英管降至旋转的圆筒中，并通入高压气体迫使熔体流经石英管底部的小孔（直径 $0.02 \sim 0.05\text{cm}$ ）。喷射到高速旋转的圆筒内壁，同时缓慢提升石英管从而可得螺旋状条带。此法的特点是，由旋转筒产生的离心力给予熔体一个径向加速度，使之与圆筒接触良好。因此，此法最易形成金属玻璃，而且可获得表面精度很高的条带，但条带的取出较困难。本法冷却速率可达到 $10^{60}\text{C} / \text{s}$ 。

(2) 喷枪法：当降温速率足够快而避免结晶时，熔体的无序状态在固体中得以保持。为了达到更高的冷却速率，需

要将熔体与一种具有高导热率的固体接触，一般使用铜等金属。Duwez 等人发明的急速冷却喷枪技术就是使用压力冲击波将熔体液滴抛向弯曲的铜板，如图 5.6 所示，该方法是将少量的原料(如金属)装入一个底部有一直径为 1mm 的小孔的石墨坩埚中，通过感应加热或电阻加热，并在惰性气体中使之熔化，由于金属的表面张力高，所以不至于从小孔中溢出。随后使用冲击波使熔体由小孔中很快地喷出，在铜板上形成薄膜。若有必要，还可将基板浸入液氮中。冲击波由高压室内惰性气体的压力增加到某一定值时冲破塑料薄膜(聚酯隔膜)产生，波速为 $150\sim 300\text{m/s}$ 。熔体与固体金属相接触的好坏程度决定了有效冷却速率。

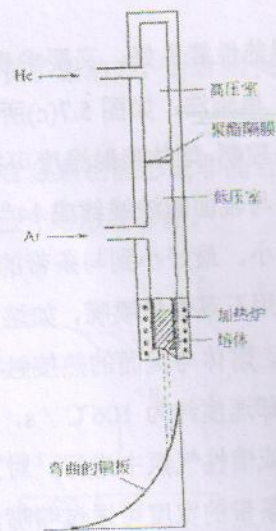


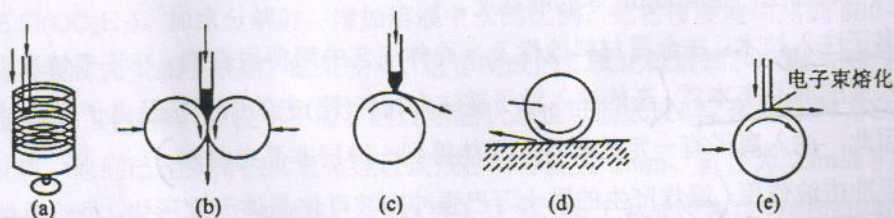
图 5.6 Duwez 型急冷装置示意图

而后，Willens 和 Takamori 等人对该法装置进行了改进，将原料悬浮熔融，这样提高了熔化速度，并减少了熔体的污染。

喷枪法由于高速导热冷却，因此形成的样品是几微米厚的薄片。但所得样品形状不规则，厚度不均匀，且疏松多孔，所以不适用于测量物理性质和力学性质。

(3) 锤砧法：如果用两个导热表面迅速的相对运动而挤压落入它们之间的液珠，则此液珠将被压成薄膜，并急冷成金属玻璃。锤砧法就是按此原则提出来的。用此法制得的薄膜要比用喷枪法制得的均匀，且两面光滑。但冷却速率不及喷枪法的高，一般为 $105\sim 106^\circ\text{C/s}$ 。后来又发展出一种锤砧法与喷枪法相结合的装置。它综合了上述两种方法的优点，所制得的薄膜厚度均匀，且冷却速率又快，这样获得的薄膜宽约为 5mm，长约为 50mm，厚度约为 $70\mu\text{m}$ 。

以上两种方法均属于不连续过程。后来发展出一些能连续制备玻璃条带的方法，图 5.7 就是这些方法的示意图。其基本特征如上所述的急冷喷铸，液体金属的射流喷到高速运动着的羁绊表面，熔层被拉薄而凝成条带。



(a) 离心法 (b) 压延法 (c) 单辊法 (d) 熔体沾出法 (e) 熔滴法

图 5.7 液体急冷连续制备方法示意图

(4) 压延法：压延法又称双辊法，见图 5.7(b)。将熔化的金属流经石英管底部小孔喷射到一对高速旋转的辊子之间而形成金属玻璃条带。由于辊间有一定的压力，条带从两面冷却，并有良好的热接触，故条带两面光滑，且厚度均匀，冷却速度约为 106°C/s 。然而此法工艺要求严格，射流应有一定长度的稳流；射流方向要控制准确；流量与辊子转数要匹配恰当，否则不是因凝固太早而产生冷轧，就是因凝固太晚而部分液体甩出。关于辊子的选材，既要

求导热性能良好, 又要求表面硬度高, 而且还要适当考虑有一定的耐热蚀性。

(5) 单辊法: 如图 5.7(c) 所示, 熔体喷射到高速旋转的辊面上而形成连续的条带。此法工艺较易控制, 熔体喷射温度可控制在熔点以上的 $10\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{s}$; 喷射压力为 $0.5\sim 2\text{kg}/\text{cm}^2$ (表压); 喷管与辊面的法线约成 14° 角; 辊面线速度一般为 $10\sim 35\text{m}/\text{s}$ 。当喷射时, 喷嘴距离辊面应尽量小, 最好小到与条带的厚度相近。辊子材料最好采用铍青铜, 也可用不锈钢或滚珠钢。通常用石英管做喷嘴, 如熔化高熔点金属, 则可用氧化铝或碳、氮化硼管等。由于离心力的作用, 熔体与辊面的热接触不理想, 因此, 条带的厚度和表面状态不及上述两种方法。此法的冷却速度约为 $106^{\circ}\text{C}/\text{s}$, 若需制备活性元素(如 Ti、Re 等)的合金条带, 则整个过程应在真空或惰性气氛中进行。对工业性连续生长, 辊子应通水冷却。

条带的宽度可通过喷嘴的形状和尺寸来控制。若制备宽度小于 2mm 的条带, 则喷嘴可用圆孔、若制备大于 2mm 的条带, 则应采用椭圆孔、长方孔或成排孔(见图 5.8)。条带的厚度与液体金属的性质及工艺参数有关。

(6) 熔体沾出法: 如图 3-9(d) 所示, 当金属圆盘紧贴熔体表面高速旋转时, 熔体被圆盘沾出一薄层, 随之急冷而成条带。此法不涉及上述几种方法中的喷嘴的孔型问题, 可以制备不同断面的条带。其冷却速度不及上述方法的高, 所以很少用于制备金属玻璃, 而常用于制备急冷微晶合金。

(7) 熔滴法: 如图 3-9(e) 所示, 合金棒下端由电子束加热熔化, 液滴接触到转动的辊面, 随即被拉长, 并凝固成丝或条带。这种方法的优点是: 不需要坩埚, 从而避免了坩埚的沾污; 不存在喷嘴的孔型问题, 适合于制备高熔点的合金条带。

晶态固体的无序化(结晶材料转变法): 辐照损伤, 离子注入, 强冲击波作用, 缓慢机械作用, 扩散作用。由结晶材料通过辐照, 离子注入, 冲击波等方法制得非晶态固体。

- ① 辐照损伤: 高能粒子与晶体中原子碰撞形成晶格缺陷是一种积累效应, 最终可以形成非晶态固体。(激光或电子束的能量密度较高($100\text{kW}/\text{cm}^2$), 用它们来辐照金属表面, 可使表面局部熔化, 并以 $4\times 10^4\sim 5\times 10^6\text{K}/\text{s}$ 的速度冷却, 例如, 对 $\text{Pd}_{91.7}\text{Cu}_{4.2}\text{Si}_{5.1}$ 合金, 可在表面上产生 $400\mu\text{m}$ 厚的非晶层。)
- ② 离子注入技术: 在金属材料改性及半导体工艺中用得很普遍, 在许多情况下是利用了注入层的非晶态本质(高能注入粒子被注入材料(靶)中的原子核及电子碰撞时, 能量损失, 因此, 注入离子有一定的射程, 只能得到一薄层非晶态材料。)
- ③ 强冲击波作用: (爆炸产生的数十万巴强冲击波可使晶体无定形化。虽然晶体的外形保持不变, 内部也没有物质的流动, 但晶体格子受到破坏而形成玻璃。)(实验室中, 以爆炸获得冲击波。爆炸中, 抛射体(冲击盘)撞击在试样上, 产生压力为数百千巴、持续时间仅几微秒的压力脉冲(如图 5.8)。
- ④ 机械法是在长时间的机械球磨情况下, 由于剪切力的作用使晶体有序性逐渐破坏而形成非晶态固体。用高能球磨机也可以获得非晶态材料。)

用该方法形成非晶态的驱动力可以认为有两个, (一是当成分移向非计量时自由能的急剧升高, 另一是提高了缺陷浓度。许多负混合焓较大的二元系, 都可以用球磨法制备成非晶态。二元金属混合粉通过机械合金化形成非晶合金必须满足两个条件: 一是二者具有大的负混合

熔，其中一种在另一种中是快的扩散元，前者为非晶化反应提供了驱动力，后者则保证了非晶相的形成速率。

与机械合金化方法类似的反复多次的粉末轧制法对有些合金系也能形成非晶合金，如图 5.9。如 Ag-Cu(70%Cu, 原子分数)合金经 7 次反复轧制后已开始形成非晶。

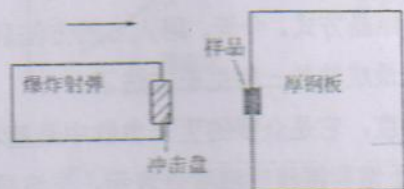


图 5.8 冲击波无定形化装置示意图

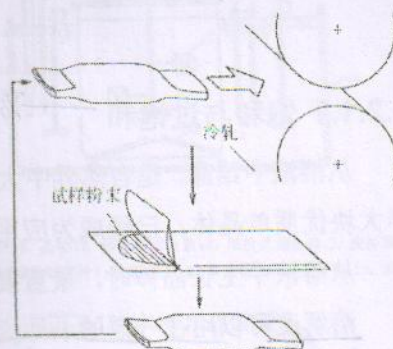


图 5.9 反复粉末轧制法

扩散作用：相互扩散作用可用于制取非晶态材料。纯金属的混合热高，当它们在适当的动力学条件下相互接触时，有可能形成非晶态。金属间化合物吸收氢也可能形成无定形合金。

电化学方法——阳极氧化：

(在许多液体电解质中，作为阳极的金属或半导体表面上可生长出无定形氧化物层(图 5.10)。在足够高的过电压下，当电流通过电解池时，Al, Zr, Nb 特别是 Ta 就会发生氧化作用，从而生成厚达几个埃的玻璃层。用这种方法可以在 Si 基片上生长无定形 SiO_2 膜以及掺杂 SiO_2 膜、GaAs 和 InAs、InSb、GaP 以及 GaAsP 的阳极氧化膜。)

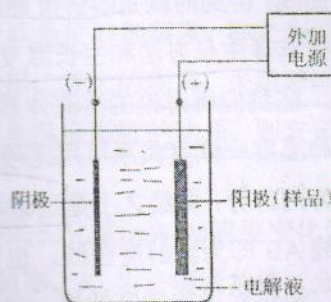


图 5.10 阳极氧化池示意图

溶胶凝胶法制备玻璃：(块状玻璃)

如果在 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ，加水分解时，增加溶液中水的比例，把它慢慢地加热到 $800\sim 900^\circ\text{C}$ ，不发生龟裂的凝胶就变成了玻璃。结果表明，这样制成的二氧化硅玻璃和熔融法制得的玻璃具有相似的密度、折射率。即说明不需要通过熔融状态也可制成玻璃。采用这种方法可制得二氧化硅玻璃。他们已经获得的二氧化硅玻璃规格有厚度为 2mm、直径为 25mm 的圆板以及高为 20mm、直径为 12mm 的圆柱体。山根等人认为，为了制成没有龟裂的玻璃块，必要的条件是使未反应的酒精和残余水分从凝胶内排除，不致成为应力因素，为此，重要的是不如把在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 低温下进行的醇盐溶液的加水分解改在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 高温进行，以便可使凝胶形成大气孔，有利于排除上述残留物。

初始溶液—溶胶—凝胶—干凝胶—非晶态。

(水解缩聚，排除溶剂干燥，凝胶收缩)。

各阶段影响因素。

溶胶结构有凝胶网络制度。

适当的凝胶制度。

干燥问题：凝胶干燥过程，凝胶收缩。

晶体成核理论: (相变, 相变驱动力, 均匀成核, 非——)

晶体生长理论: (输运理论, 晶体生长过程)

- 从溶液中培养晶体
- 从熔体中生长 ..
- 气相生长法 ..
- 固相生长 ..

5.2 晶体生长

5.2.1 从溶液中培养晶体

5.2.1.1 饱和与过饱和 —— 溶解度

从溶液中结晶, 是自然界中大量存在的一种结晶方式。今天, 用人工的方法从溶液中培养大块优质单晶体, 已经成为应用最广泛、工艺最成熟的一种生长方法了。

从溶液中生长晶体时, 最重要的问题是溶解度, 它是众多的生长参数中最基本的数据。

溶解度可以用在一定的条件(温度、压力等)下饱和溶液的浓度来表示, 与溶质固相处于平衡状态的溶液则称为该物质的饱和溶液。但实际上, 溶液中所含的溶质量比在同一条件下, 饱和溶液中所含的溶质量要多, 这样的溶液称为过饱和溶液。溶液都有程度不同的过饱和现象。

对于某一特定的溶剂, 人们测定出它的溶解度与温度之间的关系, 并将它们的关系绘制成曲线, 得到的就是溶解度曲线。对于从溶液中培养晶体, 溶解度曲线的测定是非常重要的。它是选择生长方法和生长温度的重要依据。

在我们所讨论的溶液体系中, 压力对溶解度的影响是很小的, 而温度的影响却十分显著。这种温度—浓度关系可用比较典型的溶解度曲线如图 5.11 表示。曲线 AB 将整个溶液区划分为两部分: 曲线之上是过饱和区, 也称为不稳定区; 曲线以下为不饱和区, 也称为稳定区。曲线 AB 即为溶解度曲线, 也可以叫做饱和曲线。

通过对过饱和区的进一步研究发现, 虽然过饱和状态在热力学上是不稳定状态, 但在整个过饱和区中, 不稳定的程度又是有所区别的。实验发现, 在靠近溶解度曲线的区域里, 稳定性要稍好一些, 在这个区域内, 如果没有外来的杂质或有意引入的晶核, 同时也不存在其他扰动, 那么溶液本身是不会自发产生晶核而析出晶体的; 而在稍远离溶解度曲线的区域内, 稳定性很差, 即使不存在外来杂质或有意引入的晶核, 溶液本身也会自发析出固相。于是, 在 1897 年, 有人首先引入了“不稳定过饱和”和“亚稳过饱和”的概念。而划分这两个区域, 也有一条曲线, 即图 5.11 中的曲线 A'B', 通常也把曲线 A'B'叫做过溶解度曲线。这样, 整个溶液区就由两条曲线分割成三部分, 曲线 AB 以下为不饱和区, 曲线 AB 和曲线 A'B'之间的区域为亚稳过饱和区, 而曲线 A'B'以上的区域即为不稳过饱和区。这三个区域中, 以亚稳过饱和区最为重要, 从培养单晶体的角度出发, 我们总是希望析出的溶质都是在籽晶上生长而不发生在溶液的其他部位。所以, 从溶液中培养晶体的过程, 就是在这个区域里进行的。

溶液的过饱和度曲线不像饱和曲线那样容易测定, 它要受到许多因素的干扰, 诸如溶液搅拌的程度, 振动和杂质的影响等。但是在一般的情况下, 亚稳过饱和区的大小和趋势可以用过饱和度来估计。

当然, 目前对过溶解度曲线是否真实存在还有不同的看法。但在过饱和区里, 靠近溶解

度曲线的地方确实存在亚稳区，这个事实是毋庸置疑的。

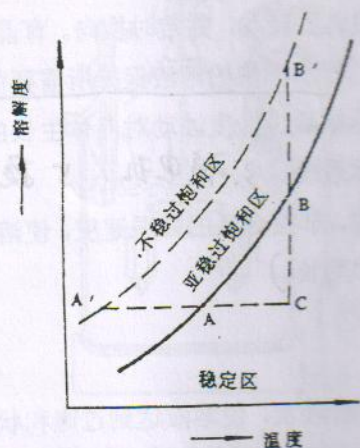
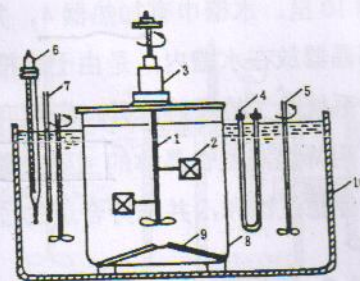


图 5.11 溶解度曲线



1. 籽晶杆; 2. 晶体; 3. 转动密封装置; 4. 浸没式加热器; 5. 搅拌器; 6. 控制器(接触温度计); 7. 温度计; 8. 育晶器; 9. 有孔隔板; 10. 水槽

图 5.12 水浴育晶装置

要使晶体从溶液中析出，就必须使溶液处于过饱和状态。从图 5.11 可以看到，使处于 C 点的不饱和溶液达到过饱和，有两条道路可供选择：其一是经过 A 点到达 A' 点，这就是说，可以保持溶液的浓度不变，通过降低温度的办法使溶液达到过饱和状态。不妨把这种方法叫做降温法。另外一种途径是经过 B 点到达 B' 点，也就是说，可以保持溶液的温度不变，用提高溶液浓度的办法使溶液达到过饱和。最简单的办法之一就是使溶剂蒸发，称之为恒温蒸发法也是可以的。一般说来，对于溶解度和溶解度温度系数都比较大的物质，采用降温法比较理想。而对于溶解度较高，但溶解度温度系数较小或具有负温度系数的物质，则宜采用恒温蒸发法。

溶解度温度系数是指在一定压力下，物质在溶剂中溶解的变化量(ΔW)与温度变化量(ΔT)之比， $K = \Delta W / \Delta T$ 。实际上是实验测得的溶解度温度曲线的斜率。K 为正值或负值，分别表示溶解度随温度的升高而增大或减小。据此可以计算出任一温度的溶解度。另外，对于具有不同晶相的物质，应根据溶解度曲线选择所需要的那种晶相是稳定的合适生长温度区间。了解了从溶液中结晶的规律之后，人们设计了各种从溶液中培养晶体的方法，各种方法尽管工艺各不相同，但原理是相同的：一是要造成过饱和溶液，这期间或采用降温法，或采用恒温蒸发法或两者兼用；二是要避免非均匀成核，为此，可采用引入籽晶的办法，同时控制溶液浓度使之始终处于亚稳过饱和区内。保持溶液清洁，减少杂质引起的非均匀成核几率。

5.2.1.2 降温法

此方法是从溶液中培养晶体最常用的一种方法。它的基本原理是利用晶体物质较大的正溶解度温度系数，将在一定温度下配制的饱和溶液，于封闭的状态下保持溶剂总量不变，而逐渐降低温度，使溶液成为过饱和溶液，析出的溶质不断结晶在籽晶上。其装置示意图如图 5.12 所示。

在水浴育晶装置中，生长溶液盛放在育晶器 8 里，它一般用玻璃制成，顶部加盖密封，目的是为防止溶剂蒸发或外界的污染。有时，可在溶液表面加油膜以防止溶剂蒸发。籽晶 2 固定在用不锈钢制成的籽晶架 1 上。同时，为了保证溶液中的温度均匀并使生长中的各个晶

1-籽晶架：为了保证溶液中的温度均匀并使生长中的各个晶面在过饱和溶液中都得到均匀的溶质供应，要求旋转的溶液做不停的圆周运动——在籽晶架上安装一个可逆电机，因此带动籽晶架以一定速度旋转，并带动溶液定向

10-水槽：将育晶器放在水槽内，是由于水槽的热容量很大，可尽量减少温度波动对晶体生长的影响。

面在过饱和溶液中，都能得到均匀的溶质供应，要求晶体对溶液做不停的相对运动。可以在籽晶架上边接一个可逆电机，由此带动籽晶架以一定的速度转动，并定时换向。育晶器放在水槽10里。水槽中有加热器4，并带有温度控制器6，使水槽中的溶液保持所需要的温度。将育晶器放在水槽内，是由于水槽的热容量很大，可尽量减少温度波动对晶体生长的影响。整个系统除了控温装置外，还配有报警装置和记录显示系统。3. 可逆电机，5 搅拌器

用降温法生长晶体的主要关键是在整个生长过程中，掌握合适的降温速度，使溶液始终处于亚稳过饱和，并维持合适的过饱和度，使晶体正常生长。）

5.2.1.3 恒温蒸发法

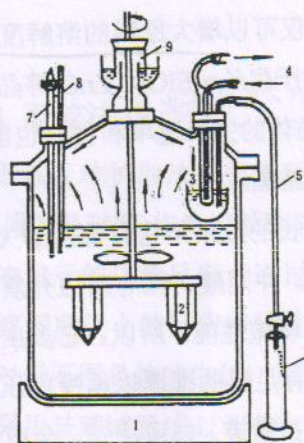
恒温蒸发法是在一定温度和压力条件下，靠溶剂不断蒸发，使溶液达到过饱和状态，以析出晶体。这种方法适合于生长溶解度较大而溶解度温度系数又很小的物质。图5.13是这种生长方法的示意图。

用此法培养晶体，需要仔细控制蒸发量，使溶液始终处于亚稳过饱和，并维持一定的过饱和度，使析出的溶质不断在籽晶上长成单晶。由于温度保持恒定，晶体的应力较小。但由于很难准确控制蒸发量，故用此方法很难长出大块的单晶体。在室温下用蒸发法培养晶体时，也可采用减压蒸发法。

5.2.1.4 循环流动法——温差法获得过饱和溶液。

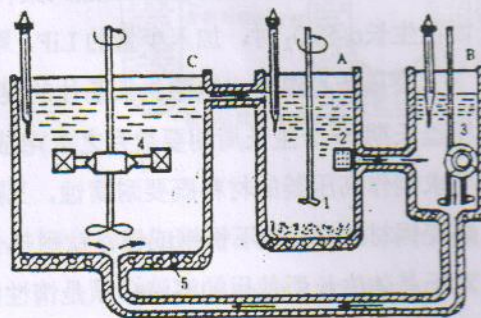
用温差法获得过饱和溶液的方法很多，我们这里只介绍其中的两种，即循环流动法和温差水热法。循环流动法装置示意图如图5.14所示。

由图中可知，整个循环系统是由三部分组成的，其中C为生长槽，结晶过程即在这里发生，A是饱和槽，其作用是产生饱和溶液，B是过热槽，A槽的温度高于C槽，原料在A槽中不断溶解，成为该温度下的饱和溶液，然后进入B槽进行过热处理。够热的溶液有泵3打回C槽，由于C槽的温度比A槽低，所以有泵体打入C槽的溶液，在较低的温度下即由饱和状态变成了过饱和状态。析出的溶质不断在籽晶上生长，随着溶质的不断析出，溶液的浓度不断降低，稀释的溶液再进入A槽重新溶解溶质，然后再依次重复上述生长过程。由此可见，整个生长过程就是A槽中的原料不断溶解，C槽中的晶体不断长大的过程。晶体的生长速度由溶液的流动速度和A、C槽之间的温度差所决定。整个系统的循环是由泵强迫进行的。可见，这种方法是将溶液配制、过热处理和单晶生长等操作过程，分别在整个装置的不同部位进行，而构成三个连续的流程。这种生长方法的优点是生长温度和过饱和度固定，调节方便，可选择较低的培养温度，便于培养大尺寸的单晶。同时，可以保证晶体始终是在最有利的生长温度和最合适的过饱和度下恒温生长。缺点是设备较复杂，在连结的管道内易发生结晶而使管道堵塞，这在某种程度上也限制了它的应用。）



1. 底部加热器; 2. 晶体; 3. 冷凝器; 4. 冷却水; 5. 虹吸管
6. 量筒; 7. 接触控制器; 8. 温度计; 9. 水封

图 5.13 蒸发法育晶装置



1. 原料; 2. 过滤器; 3. 泵; 4. 晶体; 5. 加热电阻丝

图 5.14 循环流动育晶装置

5.2.1.5 温差水热法

温差水热法是利用温度差产生过饱和溶液的另外一种方法。

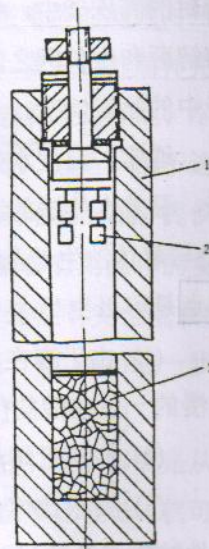
温差水热法是利用溶剂在高温高压下会增加对溶质的溶解度和反应速度的特性，用来生长常温常压下不易溶解的晶体，所以从广义的角度来讲，它也属于溶液法生长。这种生长方法的装置如图 5.15 所示。

这种方法可以用来生长红宝石、氧化锌、方解石、蓝石棉以及一系列硅酸盐、钨酸盐和石榴石等上百种晶体。人工水晶是采用温差水热法培养的典型人工晶体之一。

水晶 ($\alpha\text{-SiO}_2$) 在常温常压下几乎是不溶于水的，人们从天然水晶成矿的物理化学条件得到启发。发现它在高温高压的条件下，可以溶解在碱性溶液中，并能造成一定的过饱和度，而过饱和度的大小则取决于溶解区与生长区之间的温度差以及结晶物质的溶解度温度系数。

温差水热法的结晶过程，是在一个特殊的装置——高压釜中进行的。整个釜中的温度分布是不均匀的，釜的上部温度低，称为生长区，籽晶架就放在生长区内，籽晶架上悬挂着按一定方向切好的籽晶；釜的下部温度较高，称为溶解区，培养晶体的原料(如天然水晶碎块)就放在釜底。在生长区和溶解区之间，放入一块有合适开口面积的金属挡板，以获得均匀的生长区。高压釜外面有加热炉，加热炉必须提供所需要的工作温度和温度梯度。可用高压釜周围保温层的不同厚度来调节温度梯度；或用一台具有合适的绕组分布或绕组可分别加热的管式炉，来提供所要求的温度梯度。

在高压釜中，除了原料和籽晶外，还有按一定的“充满度”放入的矿化剂溶液。实验证



1. 高压釜;
2. 籽晶; 3. 培养体

图 5.15 水热法生长晶体主要装置示意图

明,矿化剂的选取对晶体生长是非常重要的。因为它不仅可以增大原料的溶解度和溶解度温度系数,而且还影响着晶体的结晶习性和生长速度。对于生长 α - SiO_2 、 ZnO 等晶体,多采用 NaOH 溶液作矿化剂。另外,当加入某种添加剂时,对晶体的生长速率和性能也能产生影响,如在生长 α - SiO_2 时,加入少量的 LiF ,可以提高晶体的结晶速率。

高压釜是温差水热法生长晶体的关键设备,晶体生长的效果与它有直接的关系。由于高压釜长期(一个生长周期要数月之久)在高温高压下工作,并同酸、碱等腐蚀介质接触,这就要求制作高压釜的材料既要耐腐蚀,又要有较好的高温机械性能。所以,它多由高强度、低蠕变钢材制成,如不锈钢或镍铬钛耐热合金等。而且要有足够的壁厚以承受内压。这种钢材对于晶体生长所使用的溶液必须是惰性的,或者采取保护措施。如可用铂、金或银给高压釜加衬,或采用内压和外压相等的密闭容器来提供保护。在生长水晶时,由于在釜壁上会形成一层硅酸铁钠(锥辉石),就自然起了防腐作用。高压釜的最关键部分是密封。通常在釜体上装有保险阀,作为防止压力过高的安全防护措施。

在生长 α - SiO_2 过程中, SiO_2 原料在三、四百度高温和二千个大气压的作用下,在高压釜底部溶解于碱溶液并达到过饱和状态,由于高压釜内上下之间的温度差(约几十度)作用,就会使溶液产生对流,处于釜底的饱和溶液对流至温度较低的上部(生长区)而使饱和溶液成为过饱和溶液,溶质在这里析出并在籽晶上生长。(在这样不断的对流过程中,碱溶液不断地把釜底的原料溶解并输送到生长区,位于生长区中的晶体也就不断长大了)所需的压力是在密封的高压釜中,由一定充满度的水溶液,加热至某一温度获得。而过饱和度的大小决定于溶解区和生长区之间的温度差以及结晶物质的溶解度温度系数;过饱和度的分布取决于高压釜中的热流情况。

通常,温差水热法生长晶体的典型条件是温度 $300\sim 400^\circ\text{C}$,压力 $500\sim 3000\text{atm}$ 。一般说来,温差水热法的温度介于在常压下从水溶液中生长晶体(通常只要有可能尽量使用这种方法)与熔体法生长晶体,或熔盐法生长晶体的温度之间。与后几种方法相比,温差水热法的优点是

(1) 由于存在相变(如 α - SiO_2)或会形成玻璃体(如由于粘滞度很高而使结晶过程进行得很慢的一些硅酸盐),在熔点时不稳定的结晶相。

(2) 在接近熔点时,蒸气压高的材料(如 ZnO)或要分解的材料(如 VO_2)。

(3) 要求比熔体生长的晶体有较高完整性的优质大晶体,或在理想配比困难时,要更好地控制成分的材料。

主要缺点是:

(1) 需要特殊的高压釜和安全防护措施。

(2) 需要适当大小的优质籽晶,虽然质量在以后的生长中能够得到改善。

(3) 整个生长过程不能观察。

5.2.1.6 凝胶法 (从熔体中生长晶体)

凝胶法又称扩散法或化学反应法。它是(以凝胶(最常用的是硅胶)作为扩散和支持介质,使一些在溶液中进行的化学反应,通过凝胶扩散缓慢进行,使溶解度较小的反应产物在凝胶中逐渐形成晶体)对于不同晶体的生长,可选择不同的容器,一般多采用玻璃试管或U形管,如图5.16所示。

这种方法的(生长过程是)(将两种可溶性的反应物扩散到一份凝胶中,胶状结构提供了离子扩散的理想介质,并且可以用来使离子彼此隔离直至发生所需要的反应。最终形成一种非溶性的结晶反应产物而在凝胶中析出,凝胶的主要作用在于抑制涡流和成核数量)因此,配制合适的凝胶是这种方法生长的关键,使用最多的凝胶是硅胶,一般将pH值调整在2~8之间。

凝胶法适用于生长一些难溶于水或分解温度较低而不使用其他方法生长的晶体。用此方法可生长出钙和铜的酒石酸盐类、氯化亚铜等晶体,得到的晶体尺寸通常为1~5nm。大者可达11mm。

凝胶法的突出优点,在于(可用十分简单的方法,在室温下生长一些难溶的或是对热敏感的晶体)此外,②由于在这种生长方法中,晶体的支持物是柔软的凝胶,使生长的晶体完整性较好,应力较小。并且,③由于凝胶中是不发生对流的,生长的环境比较稳定,因此,尽管凝胶法有生长速度慢(以周计)、长成的晶体尺寸小(毫米量级)等不足之处,但是,由于这种方法有其独到之处,还是为探索新晶体、研究晶体的生长过程以及宏观缺陷的形成,提供了很有利的条件。凝胶介质用于借助化学反应生长晶体的潜力,无论是从制备有用晶体的实用观点来看,还是从它们为研究生长机制提供的新机会来看,到目前为止,还没有完全挖掘出来。就像电场在用于加速和控制凝胶中的扩散以及穿过半透膜的扩散研究一样,有待进一步的研究和利用。

以上我们简单介绍了(溶液法生长晶体)的几种方法。在这几种方法中,由于溶质是从生长溶液中析出来,因此它的生长温度远远低于该溶质的熔点温度,由于温度比较低,就可以大大简化加热系统。同时,由于整个生长过程是在育晶器或高压釜中进行,生长区的温度基本上是均匀的,不像在熔体法生长时为了达到一定的生长速率,而要人为地制造出一定的温度梯度。温度梯度存在所造成的必然后果,就是使长成的晶体中存在内应力,由溶液法生长出来的晶体,内应力可以降低到最低限度,减少了由于内应力造成晶体开裂所带来的损失。

当然,④控温简单,便于观察(水热法除外),也是这种生长方法的一个优点。

再有一点,就是在晶体的生长过程中,溶质是靠扩散到达晶体表面的,而溶质的扩散速度是相当缓慢的。所以,采用溶液法生长晶体,生长速度都比较慢,一般在一天1mm左右,而用提拉法生长时,最快可达每小时几个厘米。由于生长速度慢,生长周期长,这就对仪器提出了要求,⑤它可以简单,但一定要可靠,要经久耐用。

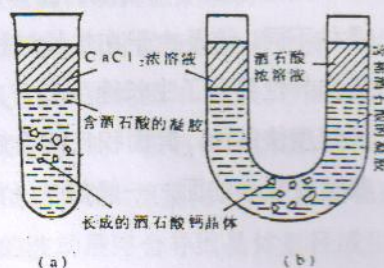


图5.16 凝胶法生长酒石酸钙晶体

用溶液法培养出来的晶体，都有美丽漂亮和完整的多面体外形。这与熔体生长法得到的晶体不同，这是由于在生长过程中，各个晶面所处的生长环境大体上是相同的，晶体结构的各向异性导致了生长速度的各向异性。法线生长速度慢的面，其面积会越来越大；而法线生长速度快的面，其面积反而会越来越小，最后趋于消失。所以，晶体显露出来的面，都是生长速度较小的面，一般都是低指数面。这一点在晶体生长理论中是有严格证明的。

5.2.2 从熔体中生长晶体

晶体材料性能的提高，晶体新品种的开发，在很大程度上依赖于晶体生长方法的改进、发展与完善。

自从法国科学家用焰熔法生长出第一块人工晶体——红宝石以来，至今已有百年的历史。这期间人们发明和设计出了包括提拉法、下降法、水溶液法、助熔剂法、CVD 法、导模法以及冷坩埚法在内的三四十种生长方法。

从熔体中生长单晶体是研究最早的生长方法之一，也是研究和使用的最广泛的一种方法。它对现代科学技术的发展起着关键性的作用，因为许多光学、半导体、激光技术、非线性光学所需要的单晶体材料，大多数是由熔体法生长出来的。

当结晶物质的温度高于熔点时，它就熔化为熔体，当熔体的温度低于凝固点时，熔体就会转变成结晶固体。从熔体中生长单晶体的典型方法，大致有以下几种。

5.2.2.1 提拉法

又名引上法或恰克拉斯基法。这是熔体生长中最常用的一种生长方法。许多重要而实用的晶体都是用这种方法制备的。提拉法的装置如图 5.17 所示。

（将经过加工处理的原料放入坩埚，再将坩埚置于单晶炉内，加热使原料完全熔化，加热器与保温屏（罩）配置得使熔体内部及上部有一个合适的温度场。在籽晶杆的底部固定一块按要求选择的籽晶，当原料熔化并达到平衡温度后，将籽晶逐渐浸渍到熔体中与表面接触，精密地控制和调整温度，使熔融的原料在“回熔”的籽晶端部开始生长。缓慢地向上提拉籽晶杆，并以一定速度旋转。当生长到预定直径后，即进入等径生长阶段，严格控制加热功率，使结晶过程在固液界面上连续地进行，直到晶体生长达到预定长度时为止。为了控制晶体的尺寸和质量，要摸索合适的生长条件，这主要是指固液界面附近气体和熔体中垂直和水平方向上的温度梯度、旋转速度和提拉速度。

有的晶体可以在大气中生长，如 NaCl、KBr 等，生长这些晶体的单晶炉就很简单了，只要有提升和转动装置、加热系统、控温系统及冷却系统就可以了。但能在大气中生长的晶体毕竟是为数不多的，而大部分用提拉法生长的晶体，由于种种原因只能在高真空或密闭充保护气氛的单晶炉内生长。这样的单晶炉除了具备良好的加热系统、控温系统、转动升降系统和冷却系统之外，还必须要具备良好的封闭性能。有的晶体（如磷化镓）在常压下生长时，会发生分解，生长这类晶体则需要有耐高温和高压的高压单晶炉。当然，还有许多其他形形色色的，为适合各种不同要求设计的单晶炉。目前，用于提拉法生长的单晶炉比较完善，设

计先进的单晶炉多配有微电脑温度程序控制系统和晶体直径的自动化监控系统。

在提拉法生长中,晶体是通过籽晶紧紧地与籽晶杆相连接,而籽晶杆往往是由循环水冷却的。这样,生长中的部分热量从熔体穿过固液界面,流经生长着的晶体,通过籽晶到达籽晶杆,然后由冷却水带走。这是在提拉法生长晶体过程中很重要的一条热传输渠道,为了保证固液界面附近有足够温度梯度,冷却水除了要有良好的循环外,流量(水压)一定要稳定,因为冷却水流量的波动,必然会引起热流的波动,而热流的波动最终会导致晶体直径或生长速度的波动。

提拉法生长晶体的加热方式有电阻加热、高频感应加热、光学或红外成象加热、电子束加热和等离子体加热等。为了避免坩埚对熔体的污染,还发展了冷坩埚法及基座法。为了防止组分的偏析,有液封提拉法及充以各种气氛和采用不同气压的提拉方法。此外,还有液压传动提拉法,浮力提拉法以及导模生长法等。

提拉法是从熔体中生长晶体的一种重要方法。提拉法的优点是:

- (1) 便于精密控制生长条件,可以较快速度获得优质大单晶。
- (2) 可以使用定向籽晶,选择不同取向的籽晶可以得到不同取向的单晶体。
- (3) 可以方便地采用“回熔”和“缩颈”工艺,这项技术对降低晶体中的位错密度,减少嵌镶结构,提高晶体的完整性都是行之有效的。
- (4) 可以在晶体生长过程中直接观察生长情况,为控制晶体外形提供了有利条件。减小功率,降低拉速,可以使晶体的直径加大,反之则会使晶体直径减小。

缺点是,

- (1) 一般要用坩埚作容器,导致熔体有不同程度的污染。
- (2) 当熔体中含有易挥发物时,则存在控制组分的困难。
- (3) 不适于生长冷却过程中存在固态相变的材料。

总之,设计合理的生长系统,精确而稳定的温度控制,娴熟的操作技术,这一切都是获得高质量晶体的重要条件。

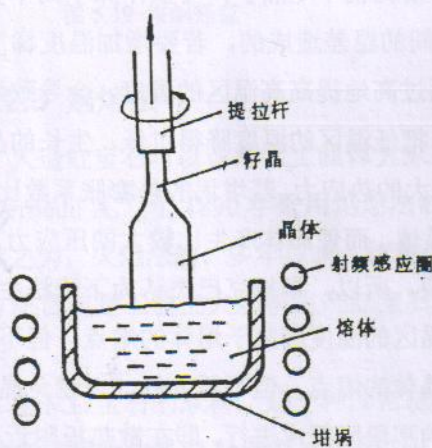


图 5.17 提拉法示意图

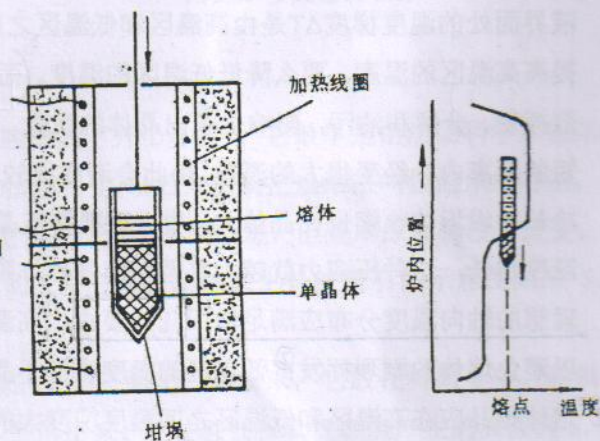


图 5.18 下降法晶体生长装置

下降法利用晶体的自发成核获得单晶体——依据晶体生长中的几何淘汰规律。

水溶液法、提拉法。为保证晶体的质量，结晶只应发生在籽晶处或固液界面处，避免其它地方自发成核。

5.2.2.2 下降法

这种方法首先是由布里奇曼提出，后又经斯托克巴杰(Stockbarger)进一步改进和完善。所以，这种方法又可以叫做布里奇曼——斯托克巴杰方法。其基本原理如图 5.18 所示。

(将原料放入具有特殊形状的坩埚里，加热使之熔化。通过下降装置使坩埚在具有一定温度梯度的结晶炉内缓缓下降，经过温度梯度最大的区域时；熔体便会在坩埚内自下而上地结晶为整块晶体。)这个过程也可以用坩埚不动，结晶炉沿着坩埚上升，或坩埚和结晶炉都不动，而是通过缓慢降温来实现生长。

下降法使用的结晶炉与提拉法的截然不同。为了提供一个合适的温度场，下降法所使用的结晶炉通常采用上下两部分组成，(上腔为高温区，原料在高温区中充分熔化；下腔为低温区，为了造成上下腔之间较大的温度梯度。)除了上下腔可采用分别的温度控制系统之外，还可以在上下腔之间加一块散热板，如果炉体设计合理，就可以保证得到足够的温度梯度以满足晶体生长的需要。

(采用熔体法生长晶体时，结晶过程是靠温度梯度造成的局部过冷来推动的，温度梯度的大小直接影响着晶体的生长速度和晶体的质量)所以在设计下降炉时，首先要考虑的是能不能达到预定的温度梯度。

采用坩埚下降法进行晶体生长的情况是很复杂的，所以只能在简化模型的基础上加以讨论。如果把晶体的生长速度简单地看成是热量在一维空间的传导问题，则可以用热传导连续方程来表示它。经过推导，可以得到：

$$v = \frac{\Delta T(K_s - K_f)}{\rho_m \cdot L}$$

式中： ΔT 为固液界面处的温度梯度； K_s 、 K_f 分别为晶体和熔体的热导率； ρ_m 为熔点附近熔体的密度； L 为生长单位质量的晶体所释放出的结晶潜热。

由上式可以看出，温度梯度 ΔT 越大，生长速度 v 也就越大。从经济省时的角度出发， v 当然是越大越好，但是要考虑晶体质量的话，情况就不尽然了，可以作如下简单分析：固液界面处的温度梯度 ΔT 是由高温区和低温区之间的温差造成的，若要增加温度梯度，要么提高高温区的温库，要么降低低温区的温度。(而过高地提高高温区的温度，会导致熔体的剧烈挥发、分解和沾污，影响生长出晶体的质量。把低温区的温度降得过低，生长的晶体在短距离内会经受很大的温差，由此会造成比较大的热应力。若坩埚的热膨胀系数比晶体大，冷却时坩埚的收缩也比晶体大，坩埚就要挤压晶体，而使晶体产生比较大的压应力)低温区温度越低，这种压应力就越大甚至引起晶体炸裂。所以，斯托克巴杰认为下降法生长晶体。理想的轴向温度分布应满足以下几点要求：①高温区的温度应高于熔体的熔点，但不要太高，以避免熔体的剧烈挥发；②低温区的温度应低于晶体的熔点，但不要太低，以避免晶体炸裂；③熔体结晶应在高温区和低温区之间温度梯度大的那段区间内进行，即在散热板附近；(高温区和低温区内部要求有不大的温度梯度，这样既避免了在熔体上部结晶，又避免了在低温区晶体内会产生较大的内应力。)

下降法的优点是：

不需籽晶
↓
下降法利用晶体的自发成核获得单晶。

几何淘汰规律：在一容器底部有三个取向不同的晶核A、B、C，晶体的生长速度也因方向不同而不同。假设B核的最大生长速度方向正好与容器平行，而晶核A与C则与容器斜交。由图中可看出，在生长过程中，A核和C核由于受到凸核的

(1) 由于可以把原料密封在坩埚里，就减少了挥发造成的影响，带来的好处除了晶体的不断挤压而缩小，最终成分容易控制之外，对于某些有害气体也不致于泄露，造成污染。

(2) 操作简单，可以生长大尺寸的晶体，可生长的晶体品种也很多。且易实现程序化生长。只剩下取向良好的B核

(3) 由于每一个坩埚中的熔体都可以单独成核，这样可以在一个结晶炉中，同时放入若干个坩埚，如图 5.19 所示。或者在一个大坩埚里放入一个多孔的柱形坩埚，每个孔都可以生长一块晶体，而它们则共用一个圆锥底部进行几何淘汰，这样就大大提高了成品率和工作效率。如图 5.20 所示。占据整个熔体而发展成单晶体。

其缺点是：

(1) 不适宜生长在冷却时体积增大的晶体(具有负膨胀系数的材料)。

(2) 由于晶体在整个生长过程中直接与坩埚接触，往往会在晶体中引入较大的内应力和较多的杂质。

(3) 在晶体生长过程中难于直接观察，生长周期也比较长。

(4) 若在下降法中采用籽晶法生长，如何使籽晶在高温区既不熔解掉，又必须使它有部分熔解以进行完全生长，是一个比较难控制的技术问题。

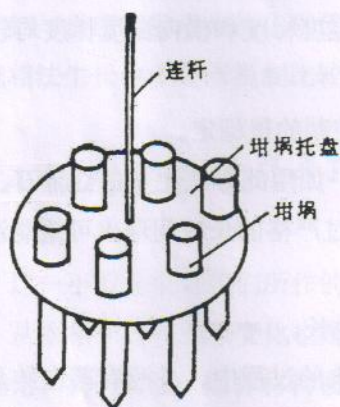


图 5.19 坩埚托盘

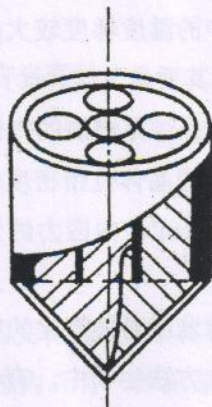


图 5.20 多孔柱状坩埚

5.2.2.3 焰熔法

人造红宝石可以说是人工晶体大家族中的“开山鼻祖”，它最早是由法国科学家维尔纳叶(Verneuil A.)于 1890 年采用焰熔法制成的。所以后人也就把焰熔法叫做维尔纳叶法，也有称之为，火焰法的。多年以来，这种生长方法虽有不断改进，但基本原理仍没有改变。这种方法目前是工业上大规模生产红宝石的主要方法。焰熔法生长红宝石的示意图如图 5.21 所示。

生长红宝石的原料，是一种非常疏松的 γ 型三氧化二铝粉末，它放在料筒 8 中，粉料经过敲击或振动装置 11 从筛网 9 中均匀地撒落下来，经过氢气和氧气燃烧产生的高温区 6，粉料熔为液滴并滴落在结晶台 3 上。由于炉腔内有一定的温度梯度分布，所以滴落在结晶台上的液滴便会凝固成晶体 1。通过下降机构 2 使结晶台缓慢下降，最后得到一根红宝石棒。

焰熔法的优点是：

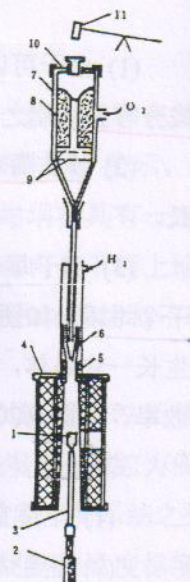
(1)此方法生长单晶不需要坩埚, 因此除节约了做坩埚的耐高温材料外(如昂贵的贵金属如铂、铱等), 又避免了晶体生长过程中坩埚的污染。

(2)氢氧焰燃烧时, 温度可达 2800°C , 所以原则上讲, 高熔点的单晶体, 只要不挥发, 不怕氧化都可以用这种方法生长。目前, 用焰熔法已生长了红宝石、白宝石、尖晶石、金红石、钛酸锶等多种晶体。

(3)生长速度较快, 短时间内可以得到较大的晶体。适于工业化生产。

(4) 用此法可生长出较大的晶体。例如, 生长杆状红宝石, 直径 $15\sim 20\text{mm}$, 长度 $500\sim 1000\text{mm}$ 。还可生长管状、片状晶体。

(5) 生长设备比较简单。



1. 生长中的红宝石; 2. 结晶座的升降齿条;
3. 结晶台; 4. 炉子; 5. 氢氧混合室;
6. 氧气喷嘴; 7. 外料斗; 8. 装粉料的内料斗; 9. 筛网; 10. 弹簧片; 11. 小锤

图 5.21 火焰法设备简图

其缺点是:

(1) 火焰中的温度梯度较大, 造成结晶层的纵向温度梯度和横向温度梯度均较大; 生长出来的晶体, 其质量欠佳。

(2) 因为发热源是燃烧的气体, 故其温度不可能控制的很稳定。

(3) 生长出的晶体位错密度较高, 内应力也较大, 如用此方法生长的红宝石, 位错密度可达 $10^5\sim 10^6 / \text{cm}^2$, 内应力约为 $8\sim 10\text{kg} / \text{mm}^2$ 。经过严格的长时间退火可望能消除内应力。

(4) 对易挥发或易被氧化的材料, 不宜用此方法生长。

(5) 在用此方法生长中, 有一部分原料在撒落下来的过程中, 并没有落在结晶台上, 估计约有 30% 的原料会在结晶过程中损失掉。因此, 对于贵重稀少的原料, 同样不宜用焰熔法生长。

5.2.3 气相生长法

气相生长的原理是将拟生长的晶体材料通过升华、蒸发、分解等过程转化为气态, 然后在适当的条件下使它成为过饱和蒸气, 经过冷凝结晶而生长出晶体。用这种方法生长的晶体, 纯度¹⁸⁸高, 完整性好。由于晶体生长的流体相(气相)分子密度很低, 气相与固相的比容相差很大, 使得从气相中生长晶体的速率要比从熔体或溶液中生长的速率都要低许多^{低得多}, 所以这种方法目前主要是用来生长晶须以及厚度大约在几个微米到几百微米的薄膜单晶, 即通常所说的气相外延技术。这是目前气相法中最重要也是发展最为迅速的一个领域。

气相生长最重要的用途是在同质或异质材料的衬底上产生外延膜。这种外延膜需要精确地控制其厚度、表面形态和杂质含量。当使用的衬底材料与生长上去的单晶薄膜为同一种物质时, 称为同质外延, 例如在 Si 片上外延一层 Si 单晶质。反之, 当使用的衬底材料与生长

的单晶薄膜不属于同一种材料时,就叫做异质外延,例如在 GaAs 衬底上外延一层 ZnS 单晶层。

外延膜的取向关系和晶体完整性与衬底的关系取决于晶体结构、原子间距和热膨胀系数这三个基本参数。

膜和衬底的热膨胀系数要有良好的匹配,因为过高的应力在冷却到室温时,会导致膜与衬底(膜或衬底)的破碎。因此,膜与衬底之间的某种反应又是必需的,以便使由热膨胀系数失配所引起的应力得以减轻,从而不至于引起膜的剥落。

衬底表面没有损伤是必需的。因为经常发现衬底上的疵点会通过生长的薄膜蔓延。粗糙的机械抛光所产生的损伤,会起假成核中心的作用,从而妨碍了其他地方原子级光滑的膜的生长。因此,希望在生长前立即将衬底进行均质的化学抛光,以除去全部机械损伤,留下光滑的表面。同时,衬底表面应尽量减少污染。

对于发生在衬底表面上的单晶生长,为了使吸附的物质具有较大的流动性,应将衬底保持在适当的温度下。同时,这种高温还可通过对挥发性杂质的解吸作用,起到使衬底表面洁净的作用,并可提供使流动的物质按固定的晶格排列生长所需的激活能。但必须注意,不要由于使用过高的衬度温度而引入有害的副作用——例如衬底与沉积物之间的化学反应,或发生试剂与反应容器成分的化学反应。

气相法生长由于反应机制比较复杂,故在方法上有许多变种。

5.2.4 固相生长 (再结晶生长)

这一小节是根据我们所作的生长方法分类安排的。

从固相—固相的相变化也是经常发生的。随着结构变化的发生,材料的性质也会发生很大变化。我们知道,固体材料在一定的温度、压力范围内具有一种稳定的结构,转变前后,材料的力学、电学、磁学等性能可能会发生质的改变。如碳由石墨结构转变为金刚石结构后,即具有超硬的性能; BaTiO_3 材料由立方结构转变为四方结构后具有压电性; VO_2 由单斜结构转变为金红石结构后,由原来的半导体变为金属; V_2O_3 由单斜结构转变为刚玉结构之后,由原来的反铁磁体转变为顺磁体等等。可见,控制结构相变可以达到控制固体材料性能的目的。

(用固——固法生长晶体,有时也称为再结晶生长方法。它主要是依靠在固体材料中的扩散,使多晶体转变为单晶体。由于固体中的扩散速率非常小,因此用此法难于得到大块晶体。)

固—固生长方法主要有以下几种:①利用退火消除应变的再结晶(应变退火法);②利用烧结的再结晶;③利用多形性转变的再结晶;④利用退玻璃化的再结晶;⑤利用固态沉淀的再结晶(即脱溶生长)。

固—固生长方法的优点是,它们容许在不添加组分的低温下进行生长;②生长晶体的形状可事先固定,所以丝、箔等形状的晶体容易生长出来;③生长取向常常容易得到控制,如可采用使试样弯曲的办法,使试样的单晶区具有相对试样轴来说所希望的空间关系而得到所希望的取向;除脱溶以外的固态生长中,杂质和其他添加组分的分布在生长前被固定下来,

并且不被生长过程所改变(除稍微被相当慢的固态扩散所改变以外)。主要缺点是, 成核密度高, 难以控制成核以形成大单晶。

参考教材:

1. 《晶体生长基础》
2. 《新型功能材料设计与制备工艺》
3. 《材料合成与制备方法》
4. 《非晶态材料》
5. 《新型无机材料》