

高等学校“十三五”规划教材

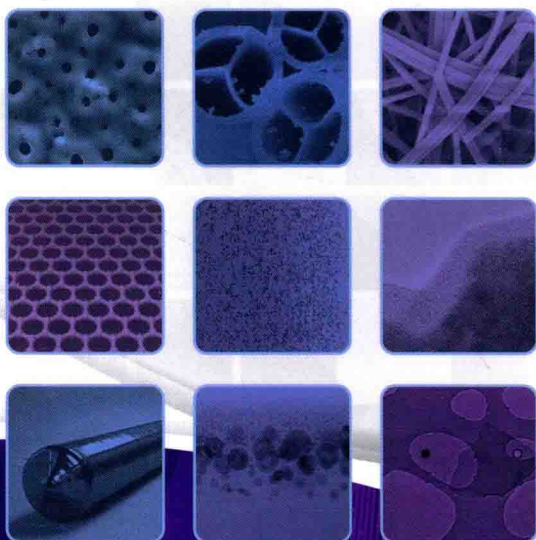
教育部高等学校材料物理与材料化学专业教学指导分委员会

新规范配套教材

材料^的物理制备

刘启明 潘春旭 主编

CAILIAO DE WULI ZHIBEI



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

教育部高等学校材料物理与材料化学专业教学指导分委员会
新规范配套教材

材料的物理制备

刘启明 潘春旭 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了金属材料、单晶材料、非晶材料、薄膜材料、陶瓷材料、玻璃材料、复合材料的传统制备原理和技术,并介绍了石墨烯、多孔材料、智能材料、梯度功能材料、一维纳米材料、离子束注入材料改性技术、微弧氧化法制备陶瓷薄膜技术、阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管技术、静电纺丝技术、自蔓延高温合成技术、脉冲电沉积制备纳米晶薄膜技术、微波烧结技术等新材料和新技术。

本书可作为高等学校本科材料科学与工程、材料学、材料物理等相关专业师生的教学用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料的物理制备/刘启明,潘春旭主编. —北京:化学工业出版社,2015.12
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-25422-1

I. ①材… II. ①刘…②潘… III. ①材料科学-物理学-高等学校-教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 249172 号

责任编辑:陶艳玲

文字编辑:向东

责任校对:边涛

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张25½ 字数649千字 2016年5月北京第1版第1次印刷

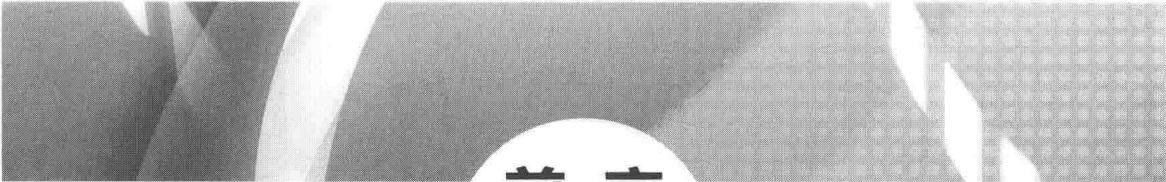
购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:59.00 元

版权所有 违者必究



前言

材料科学是一门交叉学科,其合成与制备涉及物理、化学、光学、生物及机械等众多学科。材料成分、工艺、结构和性能被称为材料的四要素,它们之间从某种意义上讲相互独立,但又相互联系,密不可分。成分的选择基本确定了可行的制备工艺,工艺则决定了材料的结构,而结构又决定了材料的性能。因此,材料的四要素以及它们之间的相互联系都是材料科学研究和工艺生产的重要内容。材料研究,从金属、水泥、玻璃、陶瓷等传统材料发展到现在的生物仿生、新能源材料、纳米技术等新材料,都是伴随着其制备手段及生产工艺不断前进而不断更新的。因此,材料新性能、新结构的出现与材料的新制备手段和工艺密不可分。目前,涉及材料的合成与制备的教材、著作及文献较多,在此基础上编辑本书有一定的难度,很难凸显本书的特色。因此本书在编辑过程中,尽量让较多不同学科的高校老师结合自己和本校的材料研究特色编写,既结合材料的基础科学,同时也融合新材料的进展,并从材料的物理制备角度来编写本教材。

本教材根据教育部高等学校材料物理与化学教学指导分委员会制定的“材料物理本科专业指导性规范”中有关材料物理制备的主要内容和要求编写,可作为高等学校本科材料物理、材料科学与工程等相关专业的教学用书。本书共 10 章,由刘启明和潘春旭统筹整理与编排。具体工作安排如下:本书第 1 章由刘启明编写;第 2 章、第 3 章由吴素君、曹逻炜编写;第 4 章由张国栋编写;第 5 章 5.1~5.4 节由方国家编写,5.5 节由吴昊编写,5.6 节由艾志伟编写,5.7 节由刘启明编写;第 6 章由黄祥平编写(其中 6.5 节由黄祥平、王立世共同编写);第 7 章由刘曰利编写;第 8 章 8.1~8.6 节由刘启明编写,8.7 节由冯晋阳编写;第 9 章由文胜编写;第 10 章 10.1 节由张豫鹏和潘春旭编写,10.2 节由刘启明编写,10.3 节由余海湖编写,10.4 节由王传彬编写,10.5、10.8、10.11 节由张峻编写,10.6 节由任峰编写,10.7 节由江旭东和潘春旭编写,10.9 节由黎德龙和潘春旭编写,10.10 节由张金咏编写,10.12 节由刘曰利编写。

感谢课题组所有人员在编写过程中的帮助。

时代在快速前进,科学在快速发展,材料的物理制备技术也在突飞猛进、日新月异,新的技术层出不穷。由于学识、能力、知识与工作经历等有限,同时受编写时间和书本、文献阅读的限制,本书难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编者于武汉大学
2015 年 4 月

目 录

第1章 绪 论 /1

1.1 材料物理制备的基本原理	1
1.1.1 热力学基础	1
1.1.2 动力学基础	2
1.2 材料物理制备的基本方法	2
1.2.1 高温高压法	2
1.2.2 物理气相沉积法	3
1.2.3 化学气相沉积法	5
1.2.4 软化学合成方法	6
1.2.5 电解合成法	8
1.2.6 纳米材料物理制备	9
1.3 材料物理制备的基本表征与分析技术	10
1.3.1 X射线衍射分析	10
1.3.2 电子显微分析	11
1.3.3 透射电子显微分析	11
1.3.4 扫描电子显微分析	12
1.3.5 电子探针 X射线显微分析	13
1.3.6 原子力显微镜分析	13
1.4 材料物理制备的最新进展	14
参考文献	15

第2章 金属材料的制备 /16

2.1 金属材料的冶炼与制备	16
2.1.1 钢铁材料	16
2.1.2 铝及铝合金	19
2.1.3 钛及钛合金	22
2.1.4 镁及镁合金	26
2.1.5 铜及铜合金	30

2.2 金属材料的铸造、锻压与轧制技术	32
2.2.1 砂型铸造	32
2.2.2 特种铸造	34
2.2.3 半固态铸造	36
2.2.4 连铸连轧	37
2.2.5 热机械控制工艺	39
2.3 快速凝固技术	40
2.3.1 快速凝固的基本原理	41
2.3.2 快速凝固制备技术	42
2.3.3 快速凝固技术在金属材料中的应用	46
2.4 机械合金化技术	48
2.4.1 机械合金化的概念	48
2.4.2 金属粉末的球磨过程	49
2.4.3 机械合金化的力——化学作用原理	50
2.4.4 机械合金化制备弥散强化合金	51
2.4.5 机械合金化制备	52
2.5 半固态金属加工技术	53
2.5.1 半固态浆料的制备	54
2.5.2 半固态成型工艺	56
2.5.3 半固态加工的应用	56
2.6 纳米金属材料制备技术	56
2.6.1 纳米技术的特性	57
2.6.2 纳米金属的制备方法	57
参考文献	58

第3章 单晶材料的制备 / 60

3.1 固-固平衡晶体生长	60
3.1.1 形变再结晶理论	61
3.1.2 应变退火法	62
3.1.3 烧结生长	65
3.1.4 同素异形体相变法	65
3.2 液-固平衡晶体生长	67
3.2.1 熔体生长	67
3.2.2 溶液生长	82
3.3 气-固平衡晶体生长	94
3.3.1 物理气相生长	95
3.3.2 化学气相生长	101
参考文献	109

第4章 非晶材料的制备 / 111

4.1 非晶材料的特点	112
4.2 非晶粉末的制备	114
4.2.1 物理方法	115
4.2.2 化学方法	117
4.2.3 机械合金化法	119
4.3 非晶薄带	121
4.3.1 非晶薄膜的制备	121
4.3.2 非晶薄带制备	123
4.4 大块非晶合金	126
4.4.1 大块非晶合金的形成机制与条件	127
4.4.2 大块非晶合金的制备方法	129
参考文献	133

第5章 薄膜材料的物理制备 / 135

5.1 薄膜的形成与生长及影响因素	137
5.1.1 薄膜的形成与生长	138
5.1.2 影响薄膜生长特性的因素	140
5.2 物理气相沉积概述	141
5.2.1 蒸发沉积	141
5.2.2 溅射沉积	142
5.2.3 脉冲激光沉积	143
5.2.4 分子束外延	143
5.3 真空蒸发镀膜法	144
5.4 溅射镀膜原理、特点及应用	146
5.4.1 溅射概述	146
5.4.2 辉光放电	146
5.4.3 溅射过程	146
5.4.4 溅射镀膜的分类及原理	147
5.4.5 溅射薄膜的特点	159
5.4.6 溅射应用范围简介	159
5.5 分子束外延技术	160
5.5.1 分子束外延的发展及特点	160
5.5.2 分子束外延生长原理	161
5.5.3 分子束外延设备结构	161
5.5.4 分子束外延原位监测	163
5.5.5 分子束外延技术的应用	165

5.6	原子层沉积技术原理、特点及应用	167
5.6.1	原子层沉积技术简介	167
5.6.2	原子层沉积技术原理	168
5.6.3	原子层沉积技术特点	170
5.6.4	原子层沉积设备结构	172
5.6.5	原子层沉积反应前驱体	172
5.6.6	原子层沉积反应温度	174
5.6.7	原子层沉积技术的应用	174
5.7	脉冲激光沉积镀膜	175
5.7.1	脉冲激光沉积镀膜原理	176
5.7.2	影响 PLD 镀膜表面质量的因素	178
5.7.3	脉冲激光沉积镀膜特点	179
5.7.4	脉冲激光沉积镀膜的应用	180
	参考文献	182

第 6 章 薄膜材料的化学制备 / 183

6.1	薄膜的形成机理	183
6.1.1	薄膜的二维生长模式	184
6.1.2	薄膜的三维生长模式	184
6.1.3	薄膜的二维生长后的三维生长模式	185
6.2	化学气相沉积	185
6.2.1	热化学气相沉积	185
6.2.2	等离子体化学气相沉积	186
6.2.3	激光化学气相沉积	186
6.2.4	光化学气相沉积	187
6.2.5	有机金属化学气相沉积	187
6.2.6	其他气相沉积	188
6.3	化学溶液镀膜法	189
6.3.1	概述	189
6.3.2	化学镀的发展过程及研究现状	190
6.3.3	化学镀的生长机理	191
6.4	溶胶-凝胶法制备薄膜材料	192
6.4.1	溶胶-凝胶法的基本概念	192
6.4.2	溶胶-凝胶法的发展历程	193
6.4.3	溶胶-凝胶法的基本原理和特点	193
6.5	电化学原子层沉积法	197
6.5.1	电化学原子层沉积法概述及技术发展渊源	197
6.5.2	电化学原子层沉积法的基本操作步骤	199
6.5.3	电化学原子层沉积法的优点	199

6.5.4	影响电化学原子层沉积过程的因素	200
6.5.5	电化学原子层沉积的研究现状及应用展望	201
6.6	膜厚的测量与监控	203
6.6.1	轮廓仪法	203
6.6.2	石英晶振法	204
6.6.3	目视法	205
6.6.4	光电极值法	205
6.6.5	椭圆偏振法	206
6.6.6	电容测微法	206
	参考文献	207

第7章 陶瓷材料的制备 / 208

7.1	陶瓷材料分类	208
7.1.1	普通陶瓷材料	208
7.1.2	特种陶瓷材料	209
7.1.3	常用特种陶瓷材料	209
7.2	陶瓷材料的织构	210
7.2.1	磁性陶瓷材料的织构	210
7.2.2	高 T_c 超导体的织构	210
7.2.3	氧化锆高温结构陶瓷的织构	211
7.2.4	铁电陶瓷织构	211
7.2.5	氧化铝陶瓷材料的织构	211
7.2.6	陶瓷涂层织构	211
7.3	陶瓷材料的制备工艺	211
7.3.1	粉末原料制备加工与处理	212
7.3.2	成型	212
7.3.3	烧结	213
7.4	新型陶瓷材料	215
7.4.1	信息功能陶瓷材料	215
7.4.2	纳米陶瓷膜	219
7.4.3	生物医学陶瓷材料	220
7.4.4	结构陶瓷及陶瓷基复合材料	224
7.5	世界陶瓷材料的现状与发展趋势	227
	参考文献	228

第8章 玻璃材料的制备 / 229

8.1	概述	229
8.1.1	玻璃材料种类	231
8.1.2	玻璃的制备和加工	234

8.2	微晶玻璃材料的制备	235
8.2.1	概述	235
8.2.2	微晶玻璃的种类	236
8.2.3	微晶玻璃的性能及应用	238
8.2.4	微晶玻璃的制备工艺	239
8.2.5	微晶玻璃的加工	241
8.3	光导纤维的制备	242
8.3.1	概述	242
8.3.2	光导纤维的种类	243
8.3.3	光导纤维的主要特性	244
8.3.4	光导纤维的制备	246
8.4	光致变色玻璃的制备	249
8.4.1	概述	249
8.4.2	光致变色玻璃的种类及制备	249
8.5	非线性光学玻璃的制备	251
8.5.1	概述	251
8.5.2	非线性效应的应用	252
8.5.3	非线性光学玻璃种类及制备技术	252
8.6	生物功能玻璃的制备	260
8.6.1	概述	260
8.6.2	生物功能玻璃的种类及发展趋势	261
8.6.3	生物功能玻璃的结构特征及制备	263
8.7	含金属纳米有序微结构玻璃的制备	264
8.7.1	含金属纳米颗粒弥散结构玻璃的制备	265
8.7.2	金属纳米有序结构在玻璃体内的定向生成技术	267
8.7.3	含金属纳米有序结构玻璃制备研究的未来发展	269
	参考文献	270

第9章 复合材料的制备 / 272

9.1	概论	272
9.1.1	复合材料的定义	272
9.1.2	复合材料的命名和分类	272
9.2	复合材料的组成	274
9.2.1	基体材料	274
9.2.2	复合材料的增强体	278
9.3	聚合物基复合材料	279
9.3.1	手糊成型工艺	279
9.3.2	袋压成型、模压成型、层压成型	281
9.3.3	短纤维沉积预成型法	283
9.3.4	喷射成型工艺	283

9.3.5	树脂传递模塑 (RTM)、树脂膜熔渗 (RFI)	285
9.3.6	注射成型	288
9.3.7	纤维缠绕成型	289
9.3.8	挤拉成型	291
9.3.9	离心浇注成型	291
9.4	金属基复合材料	291
9.4.1	固态法	292
9.4.2	液态法	294
9.4.3	其他制备法	297
9.4.4	金属基复合材料制造技术的发展趋势	301
9.5	陶瓷基复合材料	302
9.5.1	纤维增强陶瓷基复合材料	302
9.5.2	晶须增强陶瓷基复合材料	304
9.5.3	颗粒弥散陶瓷基复合材料	306
	参考文献	308

第 10 章 材料的合成与制备新技术 / 309

10.1	石墨烯的制备与表征	309
10.1.1	引言	309
10.1.2	石墨烯的制备技术	310
10.1.3	石墨烯的表征技术	315
10.2	多孔材料的合成与制备	318
10.2.1	多孔材料简介	318
10.2.2	介孔材料的合成机理及合成方法	320
10.2.3	金属有机骨架材料的合成方法	322
10.2.4	多孔材料的应用	324
10.3	智能材料制备技术	326
10.3.1	智能材料的基本概念与特征	326
10.3.2	智能材料的构成与分类	326
10.3.3	智能材料的发展历程与应用前景	327
10.3.4	形状记忆合金	328
10.3.5	压电材料	329
10.3.6	电/磁流变液	330
10.3.7	智能高分子凝胶	331
10.3.8	光纤智能结构	332
10.4	梯度功能材料制备技术	333
10.4.1	梯度功能材料的内涵	333
10.4.2	梯度复合技术	335
10.4.3	梯度功能材料的应用领域	339
10.5	一维纳米材料的合成与制备	341

10.5.1	一维纳米材料的制备方法	342
10.5.2	碳纳米管的合成与制备	345
10.5.3	一维 ZnO 纳米材料的合成与制备	346
10.6	离子束注入材料改性技术	348
10.6.1	离子注入技术简介	348
10.6.2	离子注入纳米颗粒制备	349
10.6.3	离子注入并退火制备半导体纳米薄膜	356
10.7	微弧氧化法制备陶瓷薄膜技术	357
10.7.1	微弧氧化技术及其发展历程	357
10.7.2	微弧氧化的原理及放电过程	357
10.7.3	微弧氧化装置及其制备流程	359
10.7.4	微弧氧化薄膜影响因素	360
10.7.5	微弧氧化的微结构特征	361
10.7.6	微弧氧化薄膜的性能	362
10.7.7	微弧氧化技术的应用	364
10.7.8	展望	364
10.8	阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管技术	365
10.8.1	阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列	365
10.8.2	不同电解液对制备 TiO_2 纳米管的影响	368
10.8.3	不同实验参数对制备 TiO_2 纳米管的影响	368
10.9	静电纺丝技术及其在纳米纤维制备中的应用	370
10.9.1	静电纺丝技术的发展	370
10.9.2	静电纺丝技术的过程	370
10.9.3	静电纺丝技术的影响因素	371
10.9.4	静电纺丝技术的应用	374
10.10	自蔓延高温合成技术	377
10.10.1	自蔓延高温合成技术及其发展	377
10.10.2	自蔓延高温合成反应中的影响因素	379
10.10.3	自蔓延高温合成技术的研究现状	380
10.10.4	自蔓延高温合成的发展方向	384
10.11	脉冲电沉积制备纳米晶薄膜技术	384
10.11.1	脉冲电沉积制备纳米晶的基本原理	385
10.11.2	脉冲电沉积制备过程	387
10.11.3	电沉积参数的影响	390
10.12	微波烧结技术	390
10.12.1	微波烧结的优点	391
10.12.2	微波烧结过程中的主要工艺参数	391
10.12.3	微波烧结在材料研究中的应用	392
10.12.4	微波烧结工程陶瓷的应用	392
10.12.5	微波烧结技术存在的问题	393
	参考文献	394

第1章

绪论

材料的合成与制备是一切材料形成的基础和保障,现今的合成与制备工艺是推动材料特别是新材料的发展和创新的动力。为了满足人类快速的生活节奏以及对高性能和高产量化物质的不断追求,材料的合成和制备技术也成为一种新兴的高科技产业。本书内容主要介绍材料制备过程中所涉及的材料物理制备过程。

1.1 材料物理制备的基本原理

材料的物理制备是指通过一定的方法和手段获得材料的过程。具体来说,材料的物理制备是指借助外力促使原子或分子按照一定的方式构成材料的物理过程。材料的制备则是指研究如何控制原子与分子使其构成具有某种功能的材料,这一点与材料合成的概念相同,但是材料制备还包括在更为宏观的尺度上控制材料的结构,使其具备所需的性能和使用效果。了解材料物理制备的原理以及反应过程,则首先需要了解材料物理制备的动力学和热力学知识,本书初步介绍一些材料物理制备的热力学和动力学基础知识。

1.1.1 热力学基础

在材料物理制备过程中,能够熟练自如地运用热力学基础知识是非常重要的,而应用化学热力学原理指导材料物理制备是保证材料成功制备的基础。

我们知道影响热力学过程自发进行方向的因素主要有两个:一个是能量因素;另一个是系统的混乱程度因素。任何自发过程都是倾向于降低系统的能量和增加系统的混乱度。

熵(S)是系统的一个状态函数,一定条件下有一固定的熵值。从物理学意义上讲,熵是衡量系统无序度的函数,也就是说系统混乱度的宏观量度。当系统的混乱度小或者处在有

序的状态时,其熵值就小;当系统处在混乱度大或者较无秩序的状态时,对应的熵值就大。根据热力学相关理论,可通过某一化学反应的恒温反应热与温度的比值同反应的熵变进行比较,判断该条件下化学反应能否自发进行。

对于在工业生产中较常遇到的恒温、恒压或恒温、恒容过程,可用吉布斯函数(G)或亥姆霍兹函数(H)来准确判断其过程方向性。这两个函数可理解为系统恒温、恒压或恒温、恒容下向环境提供最大有用功的能力,而所有系统都具有自发降低其做功能力的趋势。以吉布斯函数为例,通常用如下关系式来表示热力学第二定律: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (恒温 T)。

- ① 如果 ΔG 是负数,则表明反应能够自发进行;
- ② 如果 ΔG 是正数,则表明反应无法自发进行,但是其逆反应过程可以发生;
- ③ 如果 $\Delta G=0$,则表明反应及其逆反应过程都不能自发进行,该系统处于平衡状态,说明该反应过程是可逆的,因为一个非常小的条件变化都会导致 ΔG 是正数或负数。

1.1.2 动力学基础

化学动力学是研究参加反应各物质的浓度、反应温度、压力及催化剂等因素对化学反应速率的影响,是反映反应机理的一门学科。通过动力学研究能很好地解决一个 $\Delta_r G_m(T) < 0$ 的反应在怎样的条件下才能实现反应,其某些具有普遍意义的影响因素将有助于材料物理制备的研究,反应速率首先决定于参加反应各物质的化学性质。此外,还要受到参加反应各物质浓度、反应温度、压力、催化剂等许多因素的影响。动力学研究的直接结果是得到一个速率方程,而最终的目的是要正确地说明速率方程并确定该反应机理,这样可以准确掌握决定反应速率的关键步骤,以便能够主动地控制反应速率,达到事半功倍的效果,更快、更好地制备出所需材料。

1.2 材料物理制备的基本方法

物理制备新材料或用新技术物理制备已知材料等是近些年来人们关注的热点。下面介绍一些常用的材料物理制备方法。

1.2.1 高温高压法

高温高压作为一种典型的极端物理条件,能够有效地改变物质的原子间距和原子壳层状态而经常被用来作为一种原子间距调制和信息探针等特殊的应用手段,是物理、化学及材料合成等方面一种特殊的研究手段。高压合成就是利用外加的高压使物质产生多型相转变或发生不同物质间的化合,从而得到新相、新化合物或新材料。由于施加在物质上的高压卸掉后,大多数物质的结构和行为产生可逆的变化而失去高压状态下的结构和性质,因此,通常的高压合成都采用高压和高温两种条件交加的高压高温合成法,目的是寻求经卸压降温后的高温高压合成物能够在常温下保持其高温高压状态下的特殊结构和性能的新材料。目前,在高科技领域中得到广泛应用的很多无机功能材料,如立方氮化硼、强磁性材料 CrO_2 、铁氧体和铁电体等的合成都离不开高压高温技术,并不断推动着该技术的快速发展。

通常,需要高压手段进行合成的有以下几种情况:

- ① 在大气压(0.1MPa)条件下不能生长出满意晶体;

- ② 要求有特殊的晶体结构;
- ③ 晶体结构需要有高的蒸气压;
- ④ 生长合成的物质在大气压下或在熔点以下会发生分解;
- ⑤ 在常压条件下不能发生化学反应而只有在高压条件下才发生化学反应;
- ⑥ 要求有某些高压条件下才能出现的高价态(或低价态)以及其他特殊的电子态;
- ⑦ 要求某些高压条件下才能出现的特殊性能等情况。

一般意义上的高压合成通常为压力 1GPa 以上,但实际情况是针对不同材料的合成条件可以采用不同的压力范围进行。目前通常所采用的高压固态反应合成范围一般为 1~10MPa 的低压或几十吉帕的高压。

许多和无机合成有关的化学反应往往都是在高温下进行的,特别是一些新型无机高温材料的合成,要求达到的温度越来越高,也使得高温技术成为无机合成的一个重要手段,主要的合成反应类型如下:

- ① 高温下的固相合成反应,也叫制陶反应;
- ② 高温下的固-气合成反应;
- ③ 高温下的化学转移反应;
- ④ 高温熔炼和合金制备;
- ⑤ 高温下的相变合成;
- ⑥ 高温熔盐电解;
- ⑦ 等离子体、激光、聚焦等作用下的超高温合成;
- ⑧ 高温下的单晶生长和区域熔融提纯。

一般固相反应是将两种或多种原料混合并以固态形式直接反应,但是在室温或较低温度下它们并不反应,为了加快反应,必须将它们加热到高温。通常的高温固相反应有如下几种。

(1) 制陶法 所有组分都是固相的反应称为制陶法,它被广泛地应用于固相合成中。在稀土硫族化合物合成中,例如制备 SmS 和 SmSe,首先将反应物在真空的氧化硅管中低温加热到 870~1170K,然后使反应物均匀,放入密封的钽管中通入大电流,加热到 2300K 制得。镧系元素和其他过渡金属元素的富金属卤化物都可以利用容器合成,碱金属的富金属低氧化物等也可以用制陶法合成出来。

(2) 电弧法 该法中电弧产生于钨阴极到装有合成物质的坩埚阳极之间,阴极能承受大电流密度,但电弧在惰性气体或还原气氛保护下,有微量氧会损坏钨电极,如果用石墨电极代替钨电极,可以在有氧气氛下工作。坩埚用铜制作,在操作中进行水冷却。

(3) 熔渣法 常用这种方法制备金属氧化物和它们的单晶。该方法是利用物质与高频电磁场的相互作用,即把物质放在一套水冷却的冷指构成的容器中,指间的空间大到足以允许电磁场穿过,但小到足以避免熔体外溢。用这种方法可以生成非常大的单晶。

(4) 火焰熔化法 早期人们利用这种方法制备出人造宝石这类高熔点氧化物晶体。该方法是让微细粉末原料通过氢氧焰或其他高温火炬、高温炉等,粉末在火焰中熔化时滴到要生长的晶体或籽晶的表面上,随即凝固并生长成晶体。

(5) 激光法 它是利用激光将原料熔融,变成蒸气,再沉淀到基质上形成晶体膜,也可利用激光加热进行区域熔融制备晶体。

1.2.2 物理气相沉积法

物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD) 技术具有工艺过程简单、无污染、

耗材少、成膜均匀致密、与基体的结合力强等优点。该技术广泛应用于航空航天、电子、光学、机械、建筑、轻工、冶金、材料等领域,可制备具有耐磨、耐腐蚀、装饰、导电、绝缘、光导、压电、磁性、润滑、超导等特性的膜层。

其基本原理为在真空条件下,采用物理方法,将材料源(固体或液体)表面气化成气态原子、分子或部分电离成离子,并通过低压气体(或等离子体)过程,在基体表面沉积具有某种特殊功能的薄膜。具有以下特点:

- ① 需要使用固态或者熔融态物质作为薄膜沉积的源物质;
- ② 源物质经过物理过程而进入环境(真空腔);
- ③ 需要相对较低的气体压力环境;
- ④ 在气相中及在衬底表面并不发生化学反应。

物理气相沉积过程可概括为三个阶段:

- ① 从源物质中发射出粒子;
- ② 粒子运送到基板;
- ③ 粒子在基板上凝结、成核、长大、成膜。

物理气相沉积的主要方法有真空蒸镀、溅射镀膜、电弧等离子体镀膜、离子镀膜及分子束外延等。发展到目前,物理气相沉积技术不仅可沉积金属膜、合金膜等,还可以沉积化合物、陶瓷、半导体、聚合物膜等。

(1) 真空蒸镀基本原理 在真空条件下,使金属、金属合金或化合物蒸发,然后沉积在基体表面上。蒸发的方法常用电阻加热,高频感应加热,电子束、激光束、离子束高能轰击镀膜原材料,使其蒸发成气相,然后沉积在基体表面形成薄膜。将原料加热到蒸发温度并使之气化,这种加热装置称为蒸发源。最常用的蒸发源是电阻蒸发源和电子束蒸发源,特殊用途的蒸发源有高频感应加热、电弧加热、辐射加热、激光加热蒸发源等。历史上,真空蒸镀是PVD法中使用最早的技术。

(2) 溅射镀膜基本原理 在充氩(Ar)气的真空条件下,使氩气进行辉光放电,这时氩(Ar)原子电离成氩离子(Ar^+),氩离子在电场力的作用下,加速轰击以镀膜原料制作的阴极靶材,靶材会被溅射出来而沉积到工件表面。溅射镀膜中的入射离子,一般采用辉光放电获得,在 $10^{-2} \sim 10\text{Pa}$ 范围,所以溅射出来的粒子在飞向基体过程中,易和真空室中的气体分子发生碰撞,使运动方向随机,沉积的膜易于均匀。如果采用直流(QC)辉光放电则称为直流溅射,采用射频(RF)辉光放电引起则称为射频溅射,磁控(M)辉光放电引起的则称为磁控溅射。近年发展起来的规模性磁控溅射镀膜,沉积速率较高,工艺重复性好,便于自动化,可进行大型建筑装饰镀膜及工业材料的功能性镀膜,其中TGN-JR型多弧或磁控溅射可用于在卷材的泡沫塑料及纤维织物表面镀镍(Ni)及银(Ag)等。

(3) 电弧等离子体镀膜基本原理 在真空条件下,用引弧针引弧,使真空金壁(阳极)和镀材(阴极)之间进行弧光放电,阴极表面快速移动着多个阴极弧斑,不断迅速蒸发,使之电离成以镀膜原料为主要成分的电弧等离子体,并能迅速沉积于基体。

这里指的是PVD领域通常采用的冷阴极电弧蒸发,以固体镀膜原料为阴极,采用水冷法使冷阴极表面形成许多亮斑,即阴极弧斑,就是电弧在阴极附近的弧根。在极小空间的电流密度极高,弧斑尺寸极小,估计为 $1 \sim 100\mu\text{m}$,电流密度高达 $10^5 \sim 10^7\text{A}/\text{cm}^2$ 。每个弧斑存在极短时间,爆发性地蒸发离化阴极改正点处的镀膜原料,蒸发离化后的金属离子,在阴极表面也会产生新的弧斑,许多弧斑不断产生和消失,所以又称多弧蒸发。最早设计的等离子体加速器型多弧蒸发离化源,是在阴极背后配置磁场,使蒸发后的离子获得霍尔(Hall)

加速效应,有利于离子增大能量轰击量体,采用这种电弧蒸发离化源镀膜,离化率较高。

(4) 离子镀膜基本原理 在真空条件下,采用某种等离子体电离技术,使镀膜原料原子部分电离成离子,同时产生许多高能的中性原子,在被镀基体上加负偏压。这样在深度负偏压的作用下,离子沉积于基体表面形成薄膜。离子镀膜的优点如下:

- ① 膜层和基体结合力强;
- ② 膜层均匀,致密;
- ③ 在负偏压作用下绕镀性好;
- ④ 无污染;
- ⑤ 多种基体材料均适合于离子镀膜。

1.2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 是把含有构成薄膜元素的化合物或单质气体通入反应室内,利用气相物质在工件表面的化学反应形成固体薄膜的工艺方法。化学气相沉积的过程包括反应气体到达基材表面,反应气体分子被基材表面吸附,在基材表面发生化学反应、形核,生成物从基材表面脱落,生成物在基材表面扩散等过程。

化学气相沉积的基本条件如下。

- ① 反应物的蒸气压:在沉积温度下,反应物必须有足够高的蒸气压。
- ② 反应生成物的状态:除了需要得到的固态沉积物外,化学反应的生成物都必须是气态。
- ③ 沉积物的蒸气压:沉积物本身的饱和蒸气压应足够低,以保证它在整个反应、沉积过程中都一直保持在加热的基体上。

化学气相沉积的分类如下。

按激发方式分,有热 CVD、等离子体 CVD、光激发 CVD、激光(诱导) CVD 等;按反应室压力分,有常压 CVD、低压 CVD 等;按反应温度分,有高温 CVD、中温 CVD、低温 CVD 等;按源物质类型分,有金属有机化合物 CVD、氯化物 CVD、氢化合物 CVD 等;按主要特征分,有热激发 CVD、等离子体 CVD、激光(诱导) CVD、低压 CVD、金属有机化合物 CVD 等。

(1) 热化学气相沉积 (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD) TCVD 是利用高温激活化学反应气相生成的方法,可应用于半导体等材料制备。按其化学反应的形式又可分为化学运输法、热分解法和合成反应法三类。化学运输法主要用于块状晶体生长,热分解法通常用于制备薄膜,合成反应法则两种情况都可用。

(2) 等离子体化学气相沉积 (Plasma Chemical Vapor Deposition, PCVD) PCVD 是将低气压气体放电等离子体应用于化学气相沉积的一种技术,也可称为等离子增强化学气相沉积 (PECVD),其可显著降低基材温度,沉积过程不易损伤基材,还能诱使从热力学角度难以发生的反应得以顺利进行,从而开发出常规手段不能制备出的新材料。该技术具有成膜温度低、致密性好、结合强度高等优点,可用于非晶态膜和有机聚合物薄膜的制备。按等离子体形成方式的不同,PCVD 方法主要包括直流法、射频法和微波法等。

(3) 激光(诱导)化学气相沉积 (Laser Chemical Vapor Deposition, LCVD) LCVD 是利用激光束的光子能量激发和促进化学反应,实现薄膜沉积的化学气相沉积技术。使用的设备是在常规的 CVD 基础上,添加激光器、光路系统及激光功率测量装置。与常规 CVD 相比,LCVD 可以大大降低基材的温度,可在不能承受高温的基材上合成薄膜。例如,使