

材料制备新技术

吴建生 张寿柏 编著

上海交通大学出版社

材料制备新技术

上海交通大学出版社

材料制备新技术

吴建生 张寿柏 编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了单晶材料、薄膜材料、非晶态材料的制备工艺、设备及原理。单晶材料中主要涉及液相—固相平衡的晶体生长、重点为用提拉法、定向凝固法生长单晶的工艺、设备及相关的基础理论。薄膜材料部分，则介绍了真空蒸镀、溅射成膜、化学气相沉积(CVD)三种方法的工艺设备及有关理论。特别对于溅射工艺，结合生产实际作了重点叙述。对于非晶态材料，主要集中在金属非晶态材料，介绍了非晶态材料的特点、用途以及目前常用的制备工艺。同时也深入浅出地介绍了非晶态材料的基础理论。

本书主要是作为高等学校材料科学(工科)专业的教材。要求学生具备金属学、X射线衍射学等课程的知识。教材的目的是使学生了解先进的材料制备工艺，为进一步学习功能材料、半导体材料打好基础。也可以作为有关的工厂、科研部门中技术人员的参考资料和自学读物。

责任编辑：张泉宝

封面设计：刘 伟

材料制备新技术

上海交通大学出版社·出版

(上海市华山路1954号 邮政编码200030)

新华书店上海发行所·发行

常熟文化印刷厂·印刷

开本：787×1092(毫米) 1/16 印张：9.25 字数：226000

版次：1996年3月 第1版 印次：1996年3月 第1次

印数：1—2000

ISBN 7-313-01575-5/TS·033 定价：7.70元

71.22
12

前 言

本书系根据高等学校材料科学与工程系的教學需要而编写的教科书。学生在已经学习了金属学、X射线衍射等课程的基础上，进一步学习本课程。本书内容主要介绍单晶材料、薄膜材料和非晶态材料的制备工艺和基本原理。为学生进一步学习功能材料、半导体材料打好基础。

从1987年开始，本书作为油印教材开始使用，经过多年的教学实践，不断补充、完善，于1995年正式定稿出版。本书可以作为国内高等学校材料科学与工程系有关专业的教学用书，也可以作为工厂、研究部门相关专业技术人员的参考书。

本书中单晶材料和非晶态材料两部分由吴建生编写；薄膜材料部分由张寿柏编写。全书编写过程中主要参考：美国R.A.Landis编写的“*The Growth of Single Crystals*”；闵乃本编写的“晶体生长的物理基础”；郭贻诚、王震西编写的“非晶态物理学”。详细内容可参见书中所附的参考文献。

由于水平有限，本书不足之处敬请广大读者批评指正。

目 录

第一章 单晶材料的制备	1
第一节 固相—固相平衡的晶体生长	2
1.1 形变再结晶理论	2
1.1.1 再结晶驱动力	2
1.1.2 晶粒长大	3
1.2 应变退火及工艺设备	6
1.2.1 应变退火	6
1.2.2 用应变退火法生长特殊晶体	7
1.3 利用烧结生长	11
第二节 单组分液相—固相平衡的晶体生长	11
2.1 晶体生长的理论基础	12
2.1.1 相变驱动力	12
2.1.2 非均匀形核	15
2.1.3 晶体的平衡形状	26
2.1.4 温场和热量传输(直拉法生长)	28
2.2 定向凝固法	36
2.2.1 设备	37
2.2.2 特殊晶体的生长	38
2.2.3 单晶高温合金	41
2.3 提拉法	42
2.3.1 设备	44
2.3.2 晶体生长的一般原则	45
2.3.3 用提拉法生长半导体晶体	47
2.4 区域熔化技术	50
第二章 薄膜的制备	54
第一节 真空蒸镀	54
1.1 蒸发过程	54
1.2 蒸发源	56
1.2.1 蒸发源的组成	56
1.2.2 蒸发源的加热方式	57
1.3 合金、化合物等物质的蒸镀方法	60
1.3.1 合金的蒸镀——闪蒸蒸镀法和双蒸发源蒸镀法	61
1.3.2 化合物的蒸镀方法	62
第二节 溅射成膜	64
2.1 溅射的基本原理	65
2.1.1 气体放电理论	65

2.1.2	辉光放电	68
2.1.3	辉光放电阴极位降区的分析	70
2.1.4	溅射机制	74
2.1.5	溅射率及其影响因素	75
2.2	溅射设备	78
2.2.1	直流溅射	78
2.2.2	高频溅射	79
2.2.3	磁控溅射	81
2.2.4	反应溅射	83
2.2.5	离子镀	84
第三节	化学气相沉积(CVD)	85
3.7	CVD 原理	85
3.1.1	以热分解反应制备薄膜材料	85
3.1.2	以氢还原反应制备薄膜材料	86
3.1.3	氧化反应制备氧化物薄膜	86
3.1.4	运用化学反应制备化合物覆盖层反应	86
3.1.5	物理激励反应过程	87
3.2	影响 CVD 的参数	87
3.2.1	反应体系成分	87
3.2.2	气体的组成	88
3.2.3	压力	89
3.2.4	温度	89
3.3	CVD 设备	89
3.3.1	气相反应室	89
3.3.2	加热方法	90
3.3.3	气体控制系统	90
3.3.4	排气处理系统	91
第三章	非晶态材料及其制备	92
第一节	非晶态材料的基本概念	92
1.1	有序态和有序态	92
1.2	非晶态材料的分类	92
第二节	非晶态固体的形成	93
2.1	非晶态固体形成的动力学理论	94
2.1.1	成核速率	94
2.1.2	晶体生长速率	95
2.1.3	熔体形成非晶态固体所需冷却速率的估计	95
2.2	非晶态固体形成的结构化学理论	98
2.2.1	键性	98
2.2.2	键强	99
2.2.3	分子的几何结构	99
2.3	金属玻璃的形成与稳定性	102
2.3.1	合金化反应	104

2.3.2	尺寸效应	105
2.3.3	位形熵	106
第三节 金属玻璃的晶化过程		106
3.1	等温结晶转变	107
3.1.1	J-M-A 方程表达的等温转变分数 X 与等温退火时间 t 的关系	107
3.1.2	速率常数 K_T 与温度和弛豫时间的关系	109
3.1.3	等温转变速率	109
3.1.4	Kissinger 方程和“自动催化”方程表达的转变分数 x 与等温退火时间 t 的关系	110
3.1.5	等温转变时间与温度的关系	110
3.2	变温结晶转变	110
3.2.1	把 J-M-A 方程应用于变温转变的条件	111
3.2.2	变温条件下的 J-M-A 方程的应用	111
3.2.3	利用多种扫描速率的分析技术来测定 $\frac{\Delta H}{n}$	113
第四节 金属玻璃的制备原理及方法		113
4.1	制备原理	114
4.1.1	急冷喷铸	114
4.1.2	自由喷纺	116
4.2	制备方法	117
4.2.1	气相沉积法	117
4.2.2	液体急冷法	119
第五节 非晶态半导体		121
5.1	非晶态半导体的电子理论	123
5.1.1	非晶态半导体的能带模型	123
5.1.2	带尾定域态	125
5.2	非晶半导体的光学性质	128
5.2.1	光吸收	128
5.2.2	光电导	130
5.2.3	光致发光	131
5.3	非晶硅太阳能电池与光电导器件	133
5.3.1	非晶硅太阳能电池	133
5.3.2	非晶硫系半导体太阳能电池	135
5.3.3	非晶半导体光电导器件	137
参考文献		140

第一章 单晶材料的制备

随着现代科学的发展，在材料科学研究领域中单晶占着很重要的地位。由于多晶体含有晶粒间界，人们利用多晶来研究材料性能时在很多情况下得到的不是材料本身的性能而是晶界的性能，有的性能必须用单晶来进行研究。其中一个著名的例子是半导体的电导率，这一性质特别具有杂质敏感性，杂质容易偏析在晶界上。为了在半导体中测定与电导率有关的性质，几乎总是需要单晶体。晶界和所伴随的空穴常常引起光散射，因此在光学研究中通常采用单晶体。在金属物理领域内，人们往往要研究晶界对性能的影响，就要分别研究单晶，因此也需要金属单晶。

单晶体经常表现出电、磁、光、热等方面的优异性能，用单晶做成的电子器件、半导体器件等应用于现代科学技术的许多领域。例如单晶体的频率稳定性比多晶体好得多，因此单晶的压电晶体(如石英)被用来作为频率控制元件。如果不是提供优质半导体单晶，半导体工业的存在和发展是很难想象的。60年代以后激光技术的出现，对单晶体的品种和质量提出了崭新的要求。在电子工业、仪器仪表工业中大量应用单晶做成的器件，例如晶体管主要是由硅、锗或砷化镓单晶所组成；激光器的关键部分就是红宝石单晶或者是钇铝石榴石单晶；谐振器的主要部件则是石英单晶。

天然晶体远不能满足需要，在生产和科研的推动下，人工生长单晶的技术获得了日趋广泛的注意。晶体生长是一种技艺，也是一门正在迅速发展的科学。本部分扼要地介绍目前工业上常用的单晶制备方法以及一些简单的理论分析。

晶体生长有下列类型的复相化学反应：①固体→晶体，②液体→晶体，③气体→晶体。晶体生长可以在这样的系统中发生，在该系统内，除去痕量杂质或有意加入的低浓度掺杂元素(dopant)外，现存的唯一组分就是要结晶的材料。假设这种条件下生长单晶称为单组分结晶，它也是本教材讲述的重点。生长也可以发生在杂质浓度或掺杂量很高的系统中，在这种情况下，要结晶的材料溶解在溶剂内或借助化学反应形成。因此，这样的生长是发生在除要形成晶体的组分外还有一个或几个组分的系统中，称为多组分结晶。常用的单晶生长方法可以分类表示如下：

1. 固相—固相平衡的晶体生长。
 - (1) 应变退火法，
 - (2) 烧结生长，
 - (3) 同素异构转变。
2. 液相—固相平衡的晶体生长(单组分)。
 - (1) 定向凝固法，
 - (2) 籽晶法，
 - (3) 引上法，
 - (4) 区域熔化法。
3. 气相—固相平衡的晶体生长。

- (1) 升华法,
- (2) 溅射法。

从液态溶(熔)液生长晶体(多组分)。

上面提到的各种生长技术的细节将在以后各章节讨论。

第一节 固相—固相平衡的晶体生长

固—固生长方法也就是再结晶生长方法,其主要优点如下:在较低温度下生长;生长晶体的形状是事先固定的,所以丝、箔等形状的晶体容易生长出来;取向也容易得到控制;杂质和其他添加组分的分布在生长前被固定下来,在生长过程中并不改变。由于晶体生长是在固态中发生,其主要缺点是难以控制成核以形成大单晶。

1.1 形变再结晶理论

1.1.1 再结晶驱动力

在用应变退火方法生长单晶时,首先是通过塑性变形,然后在适当条件下加热退火,通常是等温退火,温度不要变化剧烈,结果使晶粒尺寸增大。对于任何过程,平衡时 $\Delta G = 0$ 。这里的 ΔG 是吉布斯自由能的变化。对于自发过程, $\Delta G < 0$ 。对任何过程,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

在平衡时 $\Delta G = 0$, 即

$$\Delta H = T\Delta S \quad (1-2)$$

这里 ΔH 是热焓的变化, ΔS 是熵变化, T 是绝对温度。几乎所有晶体生长过程中,产物的有序度比反应物的有序度要高。所以 ΔS 通常是负的,因此 ΔH 也是负的。所以,结晶通常是放热过程。当材料等温地经受变形时,可以用下面式子来表达:

$$\text{状态 1} \quad \rightarrow \quad \text{状态 2}$$

材料(未受应变) \rightarrow 材料(受到应变)

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = w - q \quad (1-3)$$

这里 w 是应变给予材料的功, q 是释放的热,而且 $w > q$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta E_{1 \rightarrow 2} + \Delta(PV) \quad (1-4)$$

由于 ΔPV 很小,可忽略,所以

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \Delta E_{1 \rightarrow 2} \quad (1-5)$$

而

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2} = w - q - T\Delta S \quad (1-6)$$

在低温下可忽略 $T\Delta S$, 所以

$$\Delta G_{1 \rightarrow 2} \cong w - q < 0 \quad (1-7)$$

因此,使晶体产生应变不是一个自发过程,而退火才是自发过程。在退火过程中提高温度只是为了提高速度。

经过塑性变形后,材料承受了大量的应变,因而储存着大量的应变能。在产生应变时,所发生的自由能变化 $\Delta G_{1 \rightarrow 2}$ 近似等于做功减去释放的热量。该自由能通常就是应变退火再结晶中的主要推动力。

大部分应变自由能居留于构成晶粒间界的位错行列中,由于晶粒间界具有界面自由能,

所以它也提供过剩自由能。小颗粒的溶解度高,小液滴的蒸气压高,小晶粒的表面自由能也高,这是相同的。但是只有在微晶的尺寸相当小时,这种效应作为再结晶的动力才是重要的。此外,晶粒间界能也依赖于彼此形成晶界的两个晶粒的取向。能量低的晶粒倾向于并吞那些取向不合适的(即能量高的)晶粒而长大。因此,应变退火再结晶的推动力 ΔG 由下式给出:

$$\Delta G = w - q + G_s + \Delta G_0 \quad (1-8)$$

这里的 w 是产生应变或加工时所做的功 (w 的大部分居留在晶粒间界中), q 是作为热而释放的能量, G_s 是晶粒的表面自由能, ΔG_0 是试样中不同晶粒取向之间的自由能差。减小晶粒间界的面积便能降低材料的自由能。产生应变的样品相对未产生应变的样品来说在热力学上是不稳定的。在室温下材料消除应变的速度一般很慢。但是,若升高温度来提高原子的迁移率和点阵振动的振幅,消除应变的速度将显著提高。退火的目的是加速消除应变。这样,在退火期间晶粒的尺寸增加,一次再结晶的发生,可以通过升高温度而加速。

使晶粒易于长大的另一些重要因素是跨越正在生长着的晶界的一些原子的粘着力和存在于点阵中及晶界内的杂质的性质。用任何定量的办法确定这些因素的作用都是很困难的。不过很清楚,原子必须运动才能使晶粒长大,因此跨越晶界的生长将比较容易(如果所有其他因素相同的话),因为在晶界处的原子容易运动,晶粒也容易长大。同样,杂质将阻碍晶粒长大。

有时,在大规模制造材料时已经引进了足够的应变,因而退火将引起显著的晶粒长大。但是,如果需要真正的大晶粒,必须在实验室中使材料变形然后退火。事实上,通常需要几个应变退火周期。

1.1.2 晶粒长大

晶粒长大可以通过现存晶粒在退火时的生长或者通过新晶粒成核然后在退火时生长的方式发生。焊接一颗大晶粒到多晶试样上,并且使大晶粒并吞邻近的小晶粒而生长,就可做到有籽晶的固-固生长。

晶粒长大是通过晶粒间界的迁移不是像在液-固或气-固生长中通过捕获活泼的原子或分子而实现的。其推动力是储存在晶粒间界的过剩自由能的减少。因此,晶粒间界的运动起着缩短晶界的作用。晶界能可以看作晶粒之间的一种界面张力,而晶粒的并吞使这种张力减小。因此很明显,从很多很小的晶粒开始的晶粒长大是快速的,但是从几个仅稍微小一点的晶粒开始的晶粒长大速度将是较小的。如图1-1所示,在大晶粒并吞小晶粒而长大时,如果 σ_{s-s} 为小晶粒之间的界面张力, σ_{s-L} 为小晶粒和大晶粒之间的界面张力,那么要长大,则有

$$\Delta A_{s-s} \sigma_{s-s} < \Delta A_{s-L} \sigma_{s-L} \quad (1-9)$$

这里的 ΔA_{s-s} 是小晶粒间界面积的变化, ΔA_{s-L} 是大晶粒和小晶粒之间晶粒间界面积的变化。如果我们假定晶粒大体上是圆形的,大晶粒的直径是 D , 那么

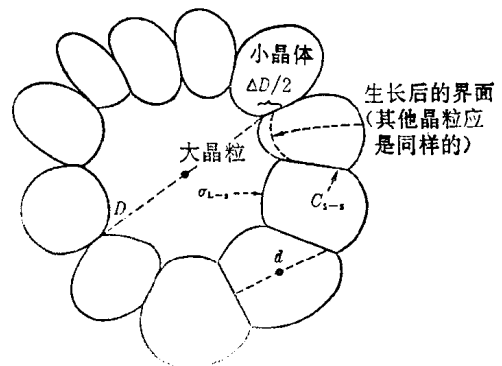


图1-1 晶粒长大的示意图

$$\Delta A_{s-s} = \frac{\Delta D}{2} n \quad (1-10)$$

$$\Delta A_{s-L} = \pi \Delta D \quad (1-11)$$

其中 n 是与大晶粒接触的小晶粒的数目。现在, 如果 d 是小晶粒的平均直径, 则有

$$n \cong \frac{\pi(D+d/2)}{d} \cong \frac{D}{d} \quad (1-12)$$

这是因为式中分子是作为小晶粒中心轨迹的圆的圆周, 还因为 $D \gg d$ 。把相应的量代入式(1-9), 要使晶粒长大, 则要求

$$D > \frac{2\sigma_{s-L}d}{\sigma_{s-s}} \quad (1-13)$$

以上所述假定了界面能与方向无关。在细节上, 晶粒间界具有与晶粒构成的方向以及晶界相对于晶粒的方向有关的一些界面能 σ 值。晶界可以是大角度的或小角度的, 它们可能包含着晶粒之间的扭转或倾斜。在生长大晶体时, 人们注意的是晶界的迁移率。晶界迁移的速度 V 由下列关系给出

$$V \propto (\sigma/R)M \quad (1-14)$$

这里, R 为晶界的曲率半径, σ 为界面能, M 为迁移率。当晶界朝着曲率半径方向移动时, 如图 1-2 所示, 它的面积减小。根据晶界和晶粒的几何形状, 晶界的运动可能包含滑移或滑动或者还可能需要有位错的运动。如果必须使个别原子运动, 过程将是缓慢的, 除非温度为熔点的相当大的分数。

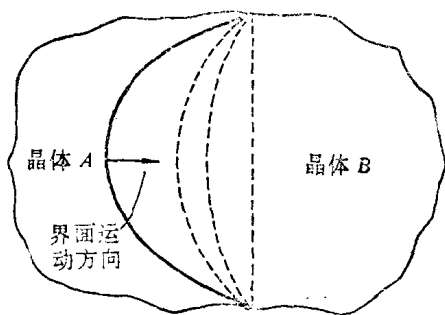


图 1-2 与晶界曲率相关的晶界运动

如果有一个晶粒很细微的强烈的织构包含着几个取向稍微不同的较大晶体, 那是有利于二次再结晶的。如果材料具有显著的织构, 那么晶体的大部分是择优取向的。因此, 再结晶的推动力是由应变的消除, 大小的差异和欲生长晶体的取向差异提供的。这是因为方程(1-8)中的 w , G_s 和 ΔG_0 都较大。特别地, 甚至在一次再结晶后, G_s 和 ΔG_0 仍然大得足以提供主要的推动力。明显的织构将保证只有几个晶体具有取向上的推动力。

在很多情况下, 不需要成核也可以发生晶粒长大。要生长的晶核是业已存在的晶粒。应变退火生长时要避免在很多潜在的中心上发生长大。但是, 在某些条件下观察到在退火期间有新的晶粒成核。正是这些晶粒随着并吞相邻晶粒而长大。研究这种情况的一种办法是考虑点阵区, 这些点阵区可以最终作为晶核, 作为晶胚的固态相似物。使特定区域(晶胚)长到足以成为晶核的大小是需要的; 在普通大小的晶粒中, 这种生长的推动力是由取向差和维度差引起的。由于位错密度差造成的内能差所引起的附加推动力也很重要。无位错网络区域将并吞高位错浓度的区域而生长。在多边化的试样中, 存在着取向不同但又缺少可以作为快速生长晶胚的位错的点阵区。在一些系统中成核所需要的孕育期就是在产生多边化的应变区内位错成核所需要的时间。图 1-3 表示由于在晶粒间界成核而产生新晶粒的示意图。图 1-4 表示多边化产生的可以生长的点阵区。现已知道, 杂质阻止晶粒间界的运动因而阻止刚刚形成的或者已有的晶核的生长。由于杂质妨碍位错运动, 所以它有助于位错的固定。

在有新晶核形成的系统内, 通常观察到新晶核并吞已存的晶体而生长。它们常常继续

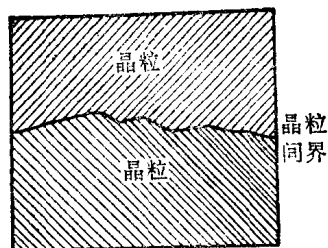


图 1-3 在晶粒间界上成核的示意图

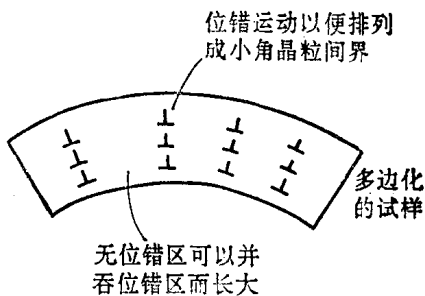
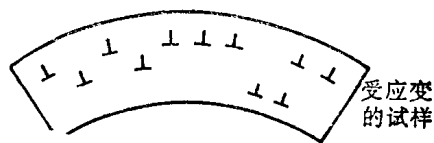
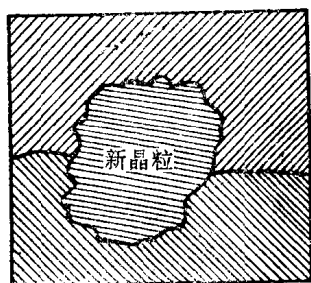


图 1-4 多边化

长大并在大半个试样中占据优势。一旦它们长到一定的大小，继续长大就比较困难。因为这时它们的大小和正要被并吞的晶粒的大小差不多。它们生长引起的应变能的减小也不再大于已有晶粒生长所引起的应变能的减小。若要进一步长大，则要靠晶粒取向差的自由能变化。在具有鲜明织构的材料中尤其如此。在这样的材料中，几乎所有旧的晶粒都是高度取向的，因此按新取向形成的新晶核容易长大。

实际上，在应变退火方法中，人们通常在一系列试样上改变应变变量，以便找到在退火期间引起一个或最多几个晶粒生长所必需的最佳应变或临界应变。一般地说，1~10%的应变就足够了。通常控制临界应变的精度不会高于 $\pm 0.25\%$ 。经常用锥形试样寻找其特殊材料的临界应变。因为这种试样在受到拉伸力时自动产生一个应变梯度。在退火之后，可以观察到晶粒生长最好的区域，并计算出该区域的应变，因为横截面积和伸张力是已知的。如图 1-5 所示，让试样通过一个温度梯度，使它从冷区移动到热区。试样最先进入热区的尖端部分开始夸大性晶粒长大，在最佳条件下只有一颗晶粒长大并占据整个横截面。有时为了促进初始形核，退火前使图 1-5 的 A 区严重变形。

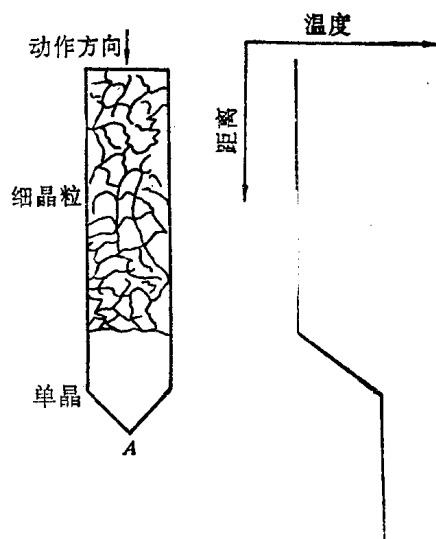


图 1-5 在温度梯度中退火

对于晶粒长大，织构通常是有好处的，尽管当生长着的晶粒对织构有孪生关系时，生长的晶粒就无法并吞晶粒很细的基体。这是因为对于某些孪生取向，取向上的推动力是极小的。不同取向的孪生和“包裹物”很常见。孪生发生在堆垛层错能低的材料中。如果有比邻近大得多的晶粒，它们可能不被生长晶粒所并吞，结果产生了“包裹物”。如果基体的晶粒很细，即便是在未变形的状态下退火也能提高晶粒维度，那么很多晶粒将在推动力大的生长周期内生长，而在后面的生长周期中推动力小得无法使任何一个晶粒并吞它的邻居。根据实

验的结果,0.1 mm 的晶粒大小常常是最理想的。

用应变退火法生长非金属晶体要比生长金属晶体困难得多,这主要是因为不容易使非金属塑性变性。形变常引起开裂。因此,人们通常只限于利用颗粒大小差作推动力,通过退火提高晶粒的尺度(基本上是烧结)。纯度高容易提高晶粒尺度,但使制备适合于二次再结晶的结构变得困难。有时,如果材料很纯,就用一次再结晶形成大晶体。在非金属情况下,由于形变是很困难的,这往往是唯一可能的技术。

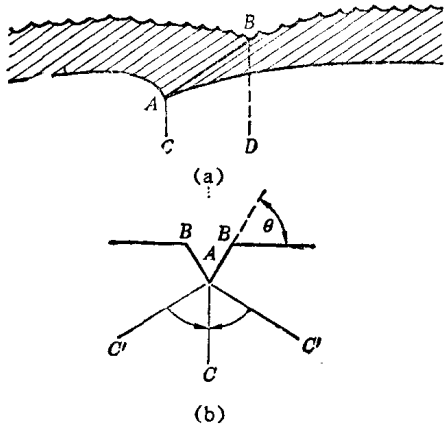


图 1-6 热槽

现已观察到,最大晶粒维度是试样厚度的线性函数。这是由于晶粒碰到表面时在晶粒之间出现热槽(thermal grooves)这一事实引起的。图 1-6(a)表示晶粒间界 ABCD 处的热槽。它是在表面迁移率高的温度下在晶粒间界处形成的。其推动力由在形成热槽时晶粒间界面面积的减小来提供。因为晶界的界面自由能高,当温度靠近熔点时,形成热槽通常是相当容易的。热槽常把晶粒间界固定住,这是因为,若晶粒间界要脱离热槽,它的面积一定增大。一旦晶粒大小接近试样厚度,大多数晶粒将和表面相交因而它们的长大将容易受到自己形成的热槽的障碍。但是,当一个晶粒的

比表面能与被它并吞的晶粒的比表面能相比小百分之几时,这个晶粒也能并吞它们生长,通常,两个晶粒由于位向差而引起的百分之几的比表面能差是完全可能的。甚至在包含热槽的薄试样中,显著取向的晶粒也常常并吞它们的邻居。

低角晶粒间界迁移对于借助再结晶生长是特别有效的技术。它几乎完全用于金属,但有时也可以用在非金属上。

1.2 应变退火及工艺设备

1.2.1 应变退火

应变退火原名意义包括应变和退火两个部分。对于金属构件,在加工成型过程中本身就已有变形,这和晶体生长有关。通常采用的金属构件的形状是:

1. 铸造件

铸造件是把熔融金属注入铸模内然后使其凝固制成的。铸模可借重力充满,或者借助离心力使铸模充满。晶粒的大小和取向取决于纯度、铸件的形状、冷却速度和冷却时的热交换等。铸造出来的材料不包含加工硬化引起的应变,但由于冷却时的温度梯度和不同的收缩可能产生应变。这一应变在金属中通常很小,但对非金属却可能很大。由于借塑性变形很难使非金属产生应变,所以这种应变往往成为后来再结晶的主要动力。可惜在很多应变退火中加工处理的细节和所用试样的原始条件未能给出足够的报道。在应变退火文献中报告得最少的看来是在原始条件下经适当腐蚀以便显示晶粒大小和取向的试样显微照片。通常给出了铸件的冷却速度、织构、形貌等的详细数据,而没有原始晶粒的显微照片。铸造过程中经常得到的长方形和圆柱形的块叫做铸锭。

2. 锻造件

锻造件是用落锤、压机和锻压机械对铸锭进行热加工和冷加工获得的。施用的力主要

是压缩力。最简单的锻压操作是在铁砧上锻打热的金属。锻造会引进应变，有时还引进加工硬化。应变一般是不均匀的。锻打时，受锻打表面的整个面积往往不是均匀地被加工；即使它们被均匀地加工，也存在一个从锻打表面开始的压缩梯度。锻造件往往不仅是用于应变退火的原材料，而且晶体生长工作者还时常用它使材料产生应变。从锻造过程不均匀这一观点看，用锻造产生均匀应变是不适宜的。但是，如果想使某一局部区域产生严重的应变以便在这里成核，常给对应区域进行锻打并且加热（基本上是局部锻造）。

3. 滚轧件

图 1-7 画出了滚轧过程。大部分金属片材是通过滚轧制成的，可以热滚轧也可以冷轧。使用滚轧时，金属的变形要比用其他方法均匀。只用有张力拉伸才能提供较高的均匀性。为了使厚度减小到所需要的值（减薄），可能要经过几次滚轧。除了用滚轧过的材料作为原材料外，晶体生长工作者经常借滚轧使材料产生应变和织构。如果全部滚轧过程均在同一方向上进行，则织构增加。（在大规模金属制造中，铸锭有时被轧成截面为四方形的短条或块）。

4. 挤压件

在图 1-7 中给出了挤压过程，可以热挤压也可以冷挤压。常用挤压来制备棒体和管类。应变是不均匀的，一般不用挤压来作为晶粒长大的方法。

5. 拉拔丝

图 1-7 表示了拉拔过程，一般用来制备金属丝。大多数是冷拉拔。制得的材料经受相当均匀的张应变。如果得不到市售金属丝，晶体生长工作者常用该过程引进应变。

有时要对试样进行压缩（或拉伸）达到规定的变形量，这可以使用通常的材料试验机，当然也可以制造专门的设备。包括三个部分：（1）使样品产生变形的部件；（2）测量加在样品上的负载；（3）测量样品的变形，加载可以用液压、螺纹或杠杆系统。如果样品的一定区域有较高的应变，可以把样品做成锥形。如果不要定量了解应力或应变，可以用简单的虎钳加载。如果不需要知道应变，可用压机获得压缩应变。

应变退火所用的退火炉和普通退火炉没什么区别，主要是加热部分和温度控制部分。具体要求是：可以控制炉内温度梯度，加热和冷却速度也可以控制。

1.2.2 用应变退火法生长特殊晶体

用应变退火法可以很方便地生长出单相铝合金，这种合金的生长是多组分系统固—固生长，而多组分生长的其他系统则在表 1-1 中列出。因为不发生熔化，偏析是不可能发生的，故单晶保持原铸锭的成分。为了得到更好的再结晶，退火生长需要大的温度梯度。

——铝

应变退火法常用来制备铝单晶，也就是先产生临界应变量然后再进行退火，使晶粒长大以产生单晶，若初始的晶粒尺寸在 0.1mm 时，效果特别好。退火期间，有时在试样表面优先成核，这就影响了单晶的生长，通常认为铝晶核是在靠着表面氧化膜的位错堆积处开始的，

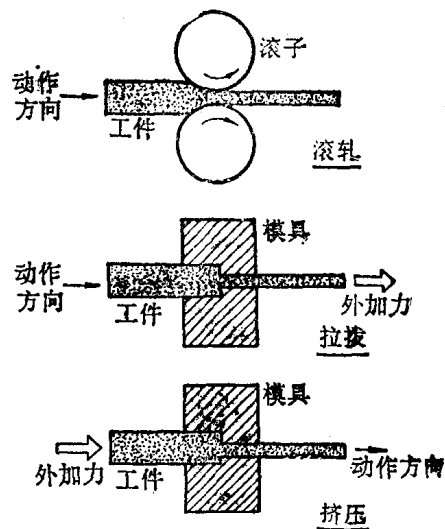


图 1-7 滚轧、挤压和拉拔

在产生临界应变后腐蚀掉约 100 μm 厚的表面层有助于阻止表面成核。

若在退火前有很少织构，那么不能预先知道行将制得的铝单晶取向。但是如果存在织构，有可能知道取向关系。只有某些织构取向有利于单晶的生长，如 $[111]$ 方向 40° 以内的织构取向有利于单晶快速长入基体。而其他方向的织构不能提供足量的推动力，使某一单晶长大并吞基体。有时试样表面常常发现没有被单晶生长所并吞的小晶体。这有可能是孪晶或者由于小角度晶界而歪曲的小区域。如果原晶粒太大(预退火温度太高或时间太长)或者是最后的生长退火时间太短或速度太慢(因而没有足够时间并吞表面晶体)，便形成这样的晶体。

用应变退火法仔细制备的单晶缺陷较少。由于铝的堆垛层错能和孪晶晶界能都高，应变退火法有助于制备无孪生的晶体。取向差小的铝晶体一般是用应变退火法制备的。如果纯度超过 99.997%，则亚结构较难避免。应变退火法制备铝单晶的工艺：

(1) 先在 550°C 使纯度为 99.6% 的铝退火，以消除原有应变的影响和提供要求的晶粒大小，再使无应变的晶粒较细的铝变形以产生 1~2% 的应变，然后将温度从 450°C 升至 550°C ，按 $25^\circ\text{C}/\text{天}$ 的速度退火。在一些场合，最后再要在 600°C 退火 1 h。

(2) 在初始退火之后，较低温度下的所谓回复退火会减少晶粒数目，并帮助晶粒在后期退火时更快地长大。在 320°C 退火 4h 以得到回复，接着加热试样至 450°C ，并在该温度下保温 2h，这样便长出 15cm，直径为 1mm 的丝状单晶。

(3) 在液氮温度附近冷滚轧，继之在 640°C 退火 10 s，并在水中淬火，制备了用于再结晶的铝，此时样品含有 2mm 大小晶粒和强烈的织构，再通过一个温度梯度退火，然后加热到 640°C ，可得到约 1m 长的晶体。

(4) 采用交替施加应变和退火的方法，很容易制取宽为 2.5 cm 的高纯单晶铝带，使用的应变不足以使新晶粒成核，而退火温度为 640°C 。

表 1-1 给出了铝的生长方法的进一步细节。

——铜

应变退火倾向于在铜中产生孪晶取向，这显然是由于铜的堆垛层错能低。

但是，用二次再结晶可获得好的铜晶体。应该记得，二次再结晶就是几个晶粒从在一次再结晶时形成的基体中生长。二次再结晶是在高于一次再结晶的温度下使受应变的试样退火引起的。铜的典型的二次再结晶按下列步骤进行。

(1) 室温下平滚轧已退火的铜片使减薄约 90%。

(2) 真空中将试样缓慢加热至 $1000\sim 1040^\circ\text{C}$ ，恒温 2~3 h。

在第一阶段得到强烈的织构，它在第二阶段被一个或几个晶粒所并吞。如果第二阶段中加热太快会形成孪晶。有时，在第二阶段前将试样检验一下，并且用腐蚀法(有取向差的晶粒在表面时)或切除法(有取向差的晶粒在金属片的边缘时)把有取向差的晶粒去掉。表 1-1 给出了铜的生长方法的进一步细节。

——铁

用应变退火法能够长出好的铁晶体，但所要求的条件取决于材料纯度。含碳多于约 0.05% 的铁(软铁)不能再结晶。要在还原气氛中脱碳，把碳减少至大约 0.01%。施以临界应变前的晶粒度应该大约为 0.1 mm。要求滚轧减薄约 50%，随之拉伸产生约 3% 的应变。为了较好地控制成核，可以把临界应变区限制在试样的小体积内。临界应变后，用腐蚀法或

表 1-1 用应变退火法生长的晶体

材 料	预应变和其他预处理	百分临界应变	生长退火条件	备 注
铝(99.6%)	在 550℃ 退火重加工的铝达几小时 (主要杂质为 Fe 和 Si)(铝片厚 3mm, 宽 2.5cm 或者直径 2.5 cm 的圆柱体)	伸长 1%~3% (控制应变在 ±0.25%) (用电抛光除去厚 75 μm 的表面层)	按 15~20 度/天的速度缓慢加热到 450℃~550℃	
铝(99.5%)	片 1.2 cm × 1 mm × 5 cm 棒 3 mm × 5 cm	4%; 在 320℃ “回复” 4 小时	1 h 内加热至 450℃ 在 450℃ 加热 2h (在温度梯度下) 以 10cm/min 的速度通过梯度炉 (纵向或径向梯度) 纵向梯度 20 度/cm	15 cm × 1mm] 的单晶
铝(99.99%)	有意加入 0.04% 的 Li 或 0.035% 的 Fe 以阻止多边化			若处理方法和 99.6% 的 Al 一样则易多边化而不长大
铝(99.993%)	在 -196℃ 重冷滚轧, 在 640℃ 退火 10s, 水中淬火, 产生强烈织构, 它有助于生长退火。晶粒度几毫米	经受临界应变	以 4 cm/h 速度通过 100 度/cm 的温度梯度; 加热至 640℃	晶体约 1 m 长
铝(99.99%)	轮番施以应变和退火以产生直径 5 mm 的晶粒	不足以使新晶粒成核	利用所诱导的晶界迁移, 在 640℃ 生长	比 2.5 cm 窄的片
铝 0.5% 银	在 500℃ 退火 15min	2%	速度 6.5cm/h, 梯度 90度/cm	
铝 4~5%Cu 1.3%Si 4.2%Ge 4.5%Mg 8.6%Ag	在比该成分合金的熔点低 10℃ 时瞬间退火	1.25%	温度比该成分合金的熔点低 10~30℃; 速度 0.5 cm/h; 温度梯度较大	
铜				由于层错能和孪晶界能低, 应变退火常产生孪晶(Pb, Ag 和其他体心立方晶体有类似问题)
铜	退过火的铜片在室温下滚轧减薄 90%	不采用临界应变, 主要靠二次再结晶生长	缓慢加热至 1000℃~1040℃, 加热几小时	
铜(电解纯)	冷滚轧减薄 95%, 在 600℃ 退火 10h, 形成强烈的织构, 把有取向偏差的晶粒腐蚀掉	不采用临界应变, 主要靠二次再结晶生长	在熔点附近退火, 例如在 1030℃ 退火 72h	
金Cu-直到 1% 的 Zn Cu-0.2%A1 Cu-0.1%Cd Cu-0.1%O Ni-1%Mn Fe-30-100%Ni 某些三元 Fe-Ni-Cu 成分:	冷滚轧, 厚度减小 90~95%, 以便得到强烈的织构	不用有意施加临界应变, 主要靠二次再结晶生长	加热, 继之进行一次再结晶	对于这些或其他面心立方材料, 常规的应变退火方法易产生孪晶
铁 纯度 99.99%	必须通过在湿 H ₂ 中脱碳退火, 把碳减至小于 0.1%; 要求晶粒度 ≅ 0.1mm; 减薄 50%, 冷加工的棒加热至 700℃, 水中淬火	3% 拉伸应变, 体积小的材料宜采用临界应变, 慢应变速度 ~ 0.01%/h, 防止不均匀形变产生。如果超过屈服点, 很难得到均匀应变。用电抛光或腐蚀法除去表面层	910℃ 以下退火, 然后在 880℃ 于 H ₂ 中退火 72h, 温度梯度退火很有帮助	

续表

材 料	预应变和其他预处理	百分临界应变	生长退火条件	备 注
铁99.9%Fe	软钢, 热滚轧成 $\frac{1}{8}$ 吋的板, $\frac{1}{8}$ 吋的棒。在 H_2 中于950℃下脱碳48h, 缓慢冷却或于750℃下在湿 H_2 中保持2周	3%	880℃, 72h	
~99.9%铁 (阿姆克铁)	在 H_2 中于950℃下退火, 不超过24h	3%	在 H_2 中, 850℃, 72h	
Fe-3%Si板	20h, H_2 , 870℃	2.5%	1150℃, 1cm/h, 梯度1000度/cm	
Fe-0.15%P	退火产生~100晶粒/ mm^2	3%, 然后化学机械加工	800℃, 1cm/h, 在陡温度梯度内	
Fe-直到6%Al的棒	在900℃~970℃脱碳	2.4%	800℃~1000℃, 1~2天	
Fe-18%Cr-8%Ni	冷轧减薄70%, 在1000℃再结晶1h	2.5%	在炉中迅速加热至1000℃热100h (对Fe-20%Cr要求1200℃)	
铝小棒			在炉中有稳定的温度梯度, 保持炉温在2000℃, 7h	
铝大棒	预退火	1%	退火法同前	达1.2cm长的棒状晶体
铌(直径3mm×长18cm的棒)		受1%的应变	轴向拉伸变形<2%, 在2000℃退火2~4h	晶体~1cm
钽(5~40mm丝99.9%)	在1800℃退火几分钟	2~3%应变	2200℃以0.3~1cm/h的速度下降, 通过一陡的温度梯度	得到的晶体的长度与直径之比近似为100
钛(~99.9%) (范·阿克过程)	切割试样, 使对金属条平面具有择优取向	1.5%~2.0%的伸长或者0.25%~1.0%的横向压缩应变	在Ar气氛中, 860℃下退火200h	容易产生孪晶, 整个过程去除 O_2 和 N_2 。
钛-13%Mo	直径为0.1cm的棒		加热至1600℃, 徐热0.5h, 在冷金属板上淬火	形成 β 相, Mo略有损失, 用加热至1000℃和水中淬火法使痕量 α 相转变。晶体近似为棒的直径
钨-99.99%	把总共百分之几的 K_2SiO_3 和 $AlCl_3$ 加入 WO_3 内, 还原并制成直径为0.90吋的丝	直径为0.08~0.25mm的丝少量塑性扭曲	制成的丝象上面一样通过一梯度, 或者在干燥的 H_2 中加热到2300℃, 并以0.4~4cm/h的速度移动梯度, 然后加热到2700℃以便将小晶体并吞掉	长1cm, 设法将杂质除去
钨-99.99%			尼科尔斯(Nichols)的移动梯度法或鲁宾逊(Robinson)的晶粒生长法	
铀	室温下重滚轧成片, 产生强烈的一次再结晶组织, 含大约35ppm的碳, 在 α 区退火, 迅速加热至650℃, 加热速度为100度/min, 保持约10h	不要有意预加应变, 主要靠二次再结晶	在650℃退火48h	α 晶体
铂	需要在基体中具有择优取向	6%	650℃	若U的纯度极高, 不可能得到 α 晶体; 费希尔(Fisher)描述了控制过量晶粒的长大而只让几个晶粒变粗的技术