



高等学校电子信息类专业“十三五”规划教材

电子材料与 器件实验教程

主 编	闫军锋	王雪文	张志勇
副主编	邓周虎	蒲红斌	
主 审	戴显英		



西安电子科技大学出版社
<http://www.xduph.com>

高等学校电子信息类“十三五”规划教材

电子材料与器件实验教程

主 编 闫军锋

副主编 邓周虎 王雪文 张志勇

主 审 戴显英 蒲红斌

西安电子科技大学出版社

内 容 简 介

本书是电子科学与技术专业和微电子专业的实验教材,内容包括半导体材料与器件的制备、测试、分析等四十三个实验。按照实验内容,全部实验被分为半导体材料与器件的制备技术(实验一至实验十)、半导体材料电子显微分析技术(实验十一至实验十七)、半导体材料基本物理性能参数测试(实验十八至实验三十五)、半导体器件性能测试(实验三十六至实验四十三)四个模块,各模块均包含验证性实验、综合性实验和设计性实验三种类型的实验,以适应不同专业层次实验教学的需求。

本书可作为电子科学与技术专业及微电子专业本科生和研究生实验教材,也可以作为相关专业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电子材料与器件实验教程/闫军锋主编. —西安:西安电子科技大学出版社,2016.5

高等学校电子信息类“十三五”规划教材

ISBN 978 - 7 - 5606 - 4044 - 0

I. ① 电… II. ① 闫… III. ① 电子材料—实验—高等学校—教材 ② 电子器件—实验—高等学校—教材 IV. ① TN04-33 ② TN103-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 041019 号

策 划 戚文艳

责任编辑 戚文艳

出版发行 西安电子科技大学出版社(西安市太白南路2号)

电 话 (029)88242885 88201467 邮 编 710071

网 址 www.xduph.com 电子邮箱 xdupfxb001@163.com

经 销 新华书店

印刷单位 陕西天意印务有限责任公司

版 次 2016年5月第1版 2016年5月第1次印刷

开 本 787毫米×1092毫米 1/16 印张 13

字 数 307千字

印 数 1~3000册

定 价 25.00元

ISBN 978 - 7 - 5606 - 4044 - 0/TN

XDUP 4336001 - 1

*** 如有印装问题可调换 ***

前 言

在信息技术飞速发展的今天,微电子器件作为信息处理的核心,无论是高科技产品还是日常生活中普通的电子产品,其功能的实现都要依赖于微电子器件,而以掺杂半导体材料制备的 PN 结是构成微电子器件的基本单元。目前绝大部分半导体器件的 PN 结是由硅单晶或砷化镓之类的化合物半导体制成的,而硅材料是其中的主流材料,故其性能的测试与分析以及由硅材料构成的 PN 结制备方法及工艺研究一直是微电子专业研究的重点。与此同时,各种新型半导体材料等电子材料的出现促进了器件性能的迅速提高,加之电子材料具有品种多、用途广、涉及面宽的特点,是制作现代电子元器件和集成电路的基础,也是获得高性能、高可靠性先进电子元器件和系统的保证,使得电子材料的研究成为当前材料科学研究的一个重要方面。

西北大学电子科学与技术专业和微电子科学与工程专业源于 1958 年设立的半导体物理专业,专业设立之初实验课程的内容仅停留在验证半导体材料基本特性的层面。随着信息技术的飞速发展,以及对微电子器件设计与制造人才的技术水平和动手能力的要求越来越高,高校对学生实践能力培养的方法和手段也在不断提高和完善。在专业人才培养方面,西北大学与设置相关专业的兄弟院校在实践教学内容和方法上有着多年的交流与合作历程。在实验设置上不断增加针对新技术、新材料和新型器件的制备技术、分析方法等相关内容,在实验类型上设计了大量的综合性实验与设计性实验,使得实践教学内容紧扣专业发展前沿,实验教学方法更加切合专业人才培养的目标。

本书实验内容包括半导体材料与器件的制备、测试、分析等四十三个实验。在实验内容的逻辑顺序上,分为半导体材料与器件的制备技术(实验一至实验十)、半导体材料电子显微分析技术(实验十一至实验十七)、半导体材料基本物理性能参数测试(实验十八至实验三十五)、半导体器件性能测试(实验三十六至实验四十三)等四个模块,各模块均包含验证性实验、综合性实验和设计性实验三种类型的实验,以适应不同专业层次实践教学的需求。通过本书的学习与实践,一方面可以培养学生分析问题和解决问题的能力,另一方面可以强化学生对专业知识的认知度,提升学生的专业动手能力。

本书紧扣微电子学相关专业的发展要求,所包含的实验内容已基本满足电

子科学与技术专业和微电子技术专业人才培养计划的需要，可作为电子科学与技术专业及微电子专业本科生和研究生的实验教材，也可以作为相关专业技术人员的参考书。

西安电子科技大学的戴显英老师和西安理工大学的蒲红斌老师担任了本书的主审，在此表示衷心的感谢。

编 者
2016 年 1 月

目 录

实验一	溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜和粉体材料	1
实验二	水热法制备 ZnO 纳米功能材料	6
实验三	溶剂热法制备 Fe_3O_4 磁性材料	9
实验四	ZnO 半导体陶瓷的制备	12
实验五	微波合成法制备 ZnO 纳米功能材料	16
实验六	热丝 CVD 法制备金刚石薄膜	19
实验七	磁控溅射法制备 SnO_2 薄膜	22
实验八	氮化法制备 GaN 粉体及薄膜材料	26
实验九	丝网印刷工艺	30
实验十	真空镀膜及电极制备	33
实验十一	电子材料的 X 射线衍射(XRD)测试	39
实验十二	电子材料的扫描电子显微镜(SEM)测试	42
实验十三	电子材料的透射电子显微镜(TEM)测试	46
实验十四	电子材料的原子力显微镜(AFM)测试	54
实验十五	电子材料的 X 射线光电子能谱(XPS)分析	58
实验十六	电子材料的拉曼谱(RAMAN)测试	63
实验十七	电子材料的俄歇谱(AES)测试	68
实验十八	半导体材料晶面的光学定向	73
实验十九	腐蚀金相法显示与测量单晶缺陷	78
实验二十	椭偏法测量薄膜厚度	83
实验二十一	四探针法测量半导体电阻率和薄层电阻	90
实验二十二	半导体材料霍尔系数的测量	98
实验二十三	高频 C-V 法测量半导体表面层的杂质浓度	102
实验二十四	表面光电压法测量硅中少子扩散长度	106
实验二十五	高频光电导衰退法测量硅(锗)单晶少子寿命	110
实验二十六	光电导法测量硅单晶材料的禁带宽度	113
实验二十七	深能级瞬态谱法测量硅中深能级中心	116
实验二十八	金属-半导体接触势垒高度的测量	118
实验二十九	半导体材料的电磁性能及反射率测试	121
实验三十	半导体材料场发射特性测试	126
实验三十一	半导体材料的光致发光性能测试	130
实验三十二	半导体材料载流子浓度和霍尔迁移率的测试	132
实验三十三	半导体薄膜消光系数和透射率的测试	138

实验三十四 电子材料比表面积测试..... 142

实验三十五 电子材料密度测量..... 146

实验三十六 PN 结的温度特性研究 149

实验三十七 PN 结结深的测量 153

实验三十八 半导体光敏二极管的光谱特性研究..... 156

实验三十九 晶体管直流参数对电路性能的影响..... 161

实验四十 半导体压力传感器参数测试..... 167

实验四十一 压敏电阻的特性测试..... 173

实验四十二 半导体气体传感器性能测试..... 177

实验四十三 晶闸管特性测试..... 182

附录一 数据处理..... 187

附录二 常用基本物理常数表..... 193

附录三 几种常见半导体材料的物理性能参数..... 195

附录四 硅的消光距离..... 196

附录五 如何定量描述偏离度..... 197

附录六 用阳极氧化去层法求扩散层中杂质浓度分布..... 198

参考文献..... 200

实验一 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜和粉体材料

溶胶-凝胶法是将易醇解或易水解的前驱体溶解在溶液中，在液相中发生一系列的醇解或水解、缩合等化学反应形成溶胶体系，再经过陈化形成凝胶，然后经过干燥、退火等过程制备所需要的氧化物或其他固体材料的一种方法，也是一种高效的边缘制膜技术。在此方法中，溶液里混合的各种组分以分子和离子的形式存在，以确保合成的薄膜或粉体具有高度的均匀性；前驱体（即溶质），一般为金属有机化合物、硝酸盐、卤化物和烷氧基化合物等；常用的溶剂有水或无水乙醇。另外，催化剂的种类和加入量，对水解速率、缩聚速率、溶胶转化凝胶的结构演变有重要的影响，常用的酸性催化剂为 HCl，碱性催化剂为 NH_4OH ；稳定剂能增加溶液、胶体和混合物的稳定性，可以保持化学反应平衡，降低表面张力，防止热分解或氧化分解，常用的稳定剂为乙醇胺等有机化合物。因此，溶质、溶剂、催化剂和稳定剂的选取与成膜或粉体的工艺繁简、最终材料的质量好坏和成本高低有关。

【实验目的】

1. 了解溶胶-凝胶法的基本原理。
2. 掌握采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的方法。
3. 掌握采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 粉体的方法。

【实验原理】

溶胶-凝胶法制备薄膜或粉体材料的基本原理是：将金属醇盐或无机盐溶于有机溶剂或水中，形成均匀的透明溶液，金属醇盐或无机盐在溶液或溶剂中发生水解或醇解反应，水解或醇解的产物再缩合聚集成 1 nm 左右的溶胶粒子而形成溶胶，进而在胶化过程中形成凝胶。

溶胶-凝胶法的基本原理可以用三个阶段表述：

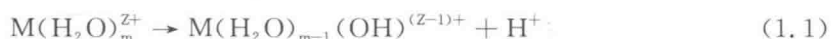
- (1) 前驱体经过醇解或水解，缩合形成溶胶粒子（初生粒子，粒径为 1 nm 左右）。
- (2) 溶胶粒子聚集生长（次生粒子，粒径为 6 nm 左右）。
- (3) 长大的粒子（次生粒子）相互连接成链，进而在整个液体介质中扩展成三维网络结构，形成凝胶。

溶胶转变为凝胶的过程可以简述为：缩聚反应形成的粒子聚集体或聚合物集体长大成小粒子簇，并逐渐连接成三维网络结构，因此可以把凝胶过程看作为小粒子簇之间相互连接成连续的三维网络结构的过程。溶胶变凝胶的过程伴随着显著的化学变化和结构变化，参与变化的主要物质是胶粒，而溶剂的变化不大。在凝胶过程中，胶粒相互作用形成骨架

或网络结构，失去了流动性；而溶剂的大部分依然在凝胶骨架中保留，尚能自由流动。在不同的介质中陈化时，这种特殊的骨架结构，赋予凝胶以特别大的比表面积，以及良好的烧结特性。

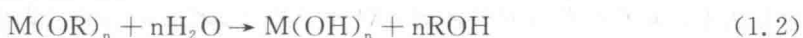
溶胶-凝胶法中最基本的反应有：

(1) 溶胶化：能电离的前驱体-金属盐的金属离子 M^{Z+} 将吸收水分子形成溶剂单元 $M(H_2O)_Z$ (Z 为 M 离子的价数)的同时，为保持配位数又有强烈地释放 H^+ 的趋势。其反应方程式为



这时若有其他的离子进入，就可能产生聚合反应，其反应方程式极为复杂。

(2) 水解反应：非电离式分子前驱体物，如金属醇盐 $M(OR)_n$ (n 为金属 M 的原子价数)与水发生反应。其反应方程式为



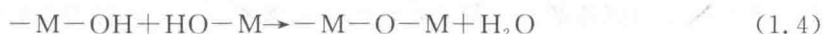
反应可连续进行，直至生成 $M(OH)_n$ 。

(3) 缩聚反应：缩聚反应可分为失醇缩聚或失水缩聚，其反应方程式分别为

失醇缩聚：



失水缩聚：

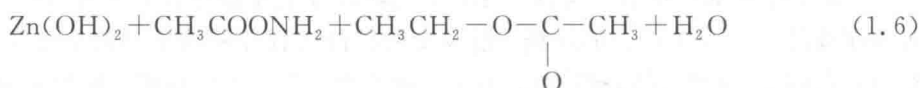
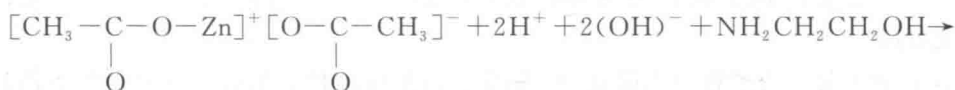
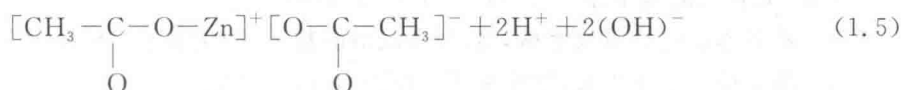
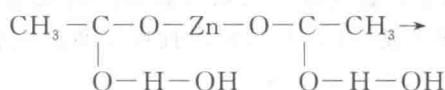


反应生成物是各种尺寸和结构的溶胶体粒子。

利用溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的基本机理，就是以溶胶为原料通过浸渍法或旋转涂覆法使溶胶吸附在衬底上，经过胶化形成凝胶，再经过一定温度的烧结形成晶态或非晶态的薄膜。而制备 ZnO 粉体的基本机理，就是溶胶直接胶化形成凝胶，进行干燥形成粉体，再经过一定温度的烧结形成晶态或非晶态的粉体。

本实验选用二水合醋酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 为反应的前驱物，乙醇为溶剂，乙醇胺为稳定剂。 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 中的水分子是通过 $Zn(CH_3COO)_2$ 中 $C=O$ 键的氧连接在一起的。 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ 水解是反应的前提条件。

实验中的主要化学反应方程式如下：





【实验仪器】

1. 实验设备

本实验使用的仪器有分析天平、恒温磁力搅拌器、数控超声波清洗器、电热鼓风干燥箱、甩胶台、马弗炉。

2. 实验原料

本实验所用的主要原料见表 1.1。

表 1.1 实验所用的主要原料

	试剂名称	化学式	级别	产地
前驱体	二水合醋酸锌	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	分析纯 $\geq 99\%$	湘中
溶剂	乙醇	CH_3COOH	分析纯 $\geq 99\%$	天津
	乙二醇甲醚	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯 $\geq 99.5\%$	天津
稳定剂	乙醇胺	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	分析纯 $\geq 99\%$	西安
清洗剂	丙酮	CH_3COCH_3	分析纯 $\geq 99.5\%$	四川
	四氯化碳	CCl_4	分析纯 $\geq 99.5\%$	天津
	乙醇	CH_3COOH	分析纯 $\geq 99\%$	天津
衬底	Si(100)			

【实验内容与步骤】

1. 制备 ZnO 薄膜

首先制备溶胶。称取一定浓度的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 将其溶解在乙醇或乙二醇甲醚中，然后加入等摩尔的乙醇胺，在室温下均匀持续搅拌，形成均匀透明的溶胶。在 60°C 的电热鼓风干燥箱(以下简称烘箱)里静置陈化一段时间，直到形成具有一定黏度的溶胶。然后进行甩胶镀膜，将清洁过的衬底放置于匀胶机的载物台上，打开机械泵抽取真空以固定衬底，开启转速按钮，在较低的转速(500 r/min)下用胶头滴管向硅片衬底上滴加一两滴溶胶并旋转 5 s ，之后中速(2100 r/min)旋转 10 s ，最后高速(2500 r/min)旋转 10 s ，待溶胶在离心力作用下迅速在硅片上铺展开，形成湿薄膜，再将湿薄膜样品放入 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 的烘箱中预热处理 $10\sim 20\text{ min}$ 后重复甩胶数次，直到达到所需要的厚度。最后进行退火处理，将涂覆了一定厚度的薄膜样品放入 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 的马弗炉中煅烧进行退火处理，升温速率为 $3\sim 5^\circ\text{C/min}$ ，保温时间为 90 min ，使之形成干燥的固态 ZnO 薄膜，以备后续的测试。

薄膜的制备工艺流程如图 1.1 所示。

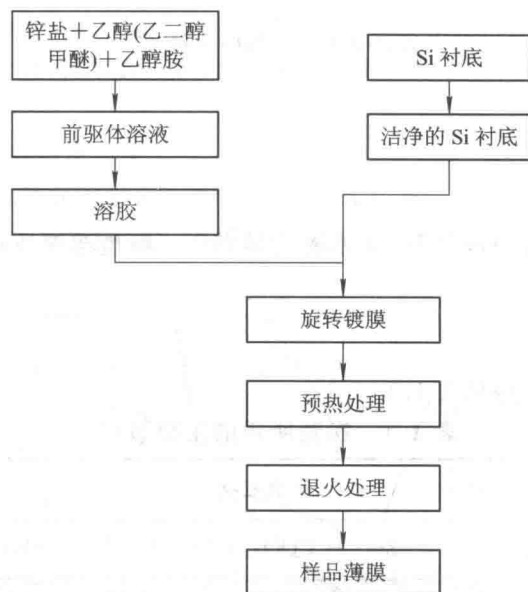


图 1.1 样品薄膜的制备工艺流程图

2. 制备 ZnO 粉体

将上述过程中制备的均匀透明的溶胶放在 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 烘箱中进行充分干燥形成干凝胶，再将其研磨成粉末，在不同的气氛下(氮气、氧气、空气)进行不同温度($500\sim 800^{\circ}\text{C}$)的退火处理，升温速率为 $3\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温时间为 90 min，形成结晶性良好的粉体 ZnO。

粉体的制备工艺流程如图 1.2 所示。



图 1.2 样品粉体的制备工艺流程图

【实验结果与数据处理】

实验所得产物参照实验十一至实验十四进行微观结构与形貌的表征。

【注意事项】

(1) 胶体制备过程中，应该控制搅拌和陈化温度。温度过低，溶液胶化的作用将会剧烈下降，导致溶胶的黏稠度下降，甩胶过程中胶体容易被甩飞，最终导致所制备的薄膜厚度不够，连续性变差；温度过高，胶化作用变强，导致胶体的黏稠度增加，甩胶过程中胶体甩不开，最终导致所制备的薄膜表面不平整，致密性变差，透明度降低等。

(2) 甩胶镀膜过程中，要适当控制匀胶机的转速，转速太低，胶体甩不开，导致制备的薄膜变厚；转速太高，胶体被甩飞，导致制备的薄膜太薄。

(3) 预热处理过程中，温度不能太高，温度过高会导致湿薄膜中的有机溶剂快速挥发，从而造成薄膜因张力作用而开裂。

(4) 退火过程中，升温速率不宜过快，保温时间结束后不能立即打开马弗炉，而是要等到其温度自然冷却到室温左右再打开马弗炉取出样品。

(5) 在制备粉体时，干燥过程中，温度不宜过高，温度过高，会造成干燥速率过快，使得胶体粒子大量聚集而形成块，导致其结晶性较差。

【思考题】

1. 制备溶胶时需要注意哪些事项？
2. 制备粉体样品时，为什么需要在研磨后再进行退火处理？
3. 如何判断薄膜样品质量的好坏？

实验二 水热法制备 ZnO 纳米功能材料

水热法是在高温高压环境下,采用水作为反应介质,使得通常难溶或不溶的物质溶解并重新结晶,得到所需产物的一种有效的材料制备方法。水热法所需设备简单、能耗低、反应条件温和、污染小、易于商业化,并且可以通过调节反应物成分、浓度、pH 值、反应温度、反应时间和矿化剂的种类有效控制晶体生长特性,其产物具有结晶好、团聚少、纯度高等特点。此外,水热法是制备超细粉体的湿化学方法之一,与其他粉体制备方法相比较,水热法具有如下特点:粉体晶粒发育完整,粒径很小且分布均匀;团聚程度较轻;易得到合适的化学计量比和晶粒形态;可以使用较便宜的原料;省去了高温煅烧和球磨,避免了杂质引入和结构缺陷;粉体在烧结过程中表现出很高的活性等。根据反应过程的差异,水热法晶粒制备技术可分为水热氧化、水热沉淀(包括水热水解)、水热晶化、水热合成、水热分解、水热脱水、水热阳极氧化、水热机械化学反应、微波水热、水热电化学反应、超声水热技术等。

ZnO 是一种典型的直接带隙 II-VI 族氧化物半导体材料,其禁带宽度约为 3.37 eV,室温激子束缚能为 60 meV,在电学、磁学和光学等方面具有广阔的应用前景。尤其是 ZnO 基稀磁半导体材料,由于其具有居里温度高、磁性离子溶解度大、在可见光范围内透明等优点,已经成为物理学、微电子学和材料学等领域中新的研究热点。

【实验目的】

1. 掌握水热法制备 ZnO 的基本原理。
2. 掌握水热法制备纳米功能材料的反应机理。

【实验原理】

晶体材料的形成主要包括成核和生长两个过程。

在水热条件下,一般认为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 是 ZnO 材料的生长基元;在水热过程的初始阶段, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 首先形成有多个核子且能调整核子几何配置状态的多孪生中心核,多孪生中心核进一步发育生长形成了 ZnO 材料。溶液过饱和度、 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 、反应温度、水热体系压力等因素形成了调整多孪生中心核中核子几何配置的环境驱动力。当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 较低时,不能产生足够的环境驱动力,使得单个晶核只能随机地配置成无序的多孪生中心核,形成了不规则簇状结构。当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 逐渐增大时,环境驱动力增强,多孪生中心核逐渐调整核子沿径向排列,最后形成花状 ZnO 纳米线。

由于 ZnO 是一种两性氧化物,可溶于碱性溶液,当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 进一步增大时,强碱

性溶液将腐蚀已形成的花状 ZnO 纳米线中心的界面，破坏花状结构，从而得到了分散纳米棒结构；然而，当 $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ 过低时，前驱体溶液中白色絮状的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 未完全转化为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ， $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 都是 ZnO 的生长基元，在成核阶段无法形成多孪生中心核；同时，由于环境驱动力不充分，ZnO 未沿 c 轴择优取向生长，从而得到了片状结构。ZnO 纳米材料的主要反应方程式如式(2.1)~式(2.4)所示，水热生长机理示意图如图 2.1 所示。

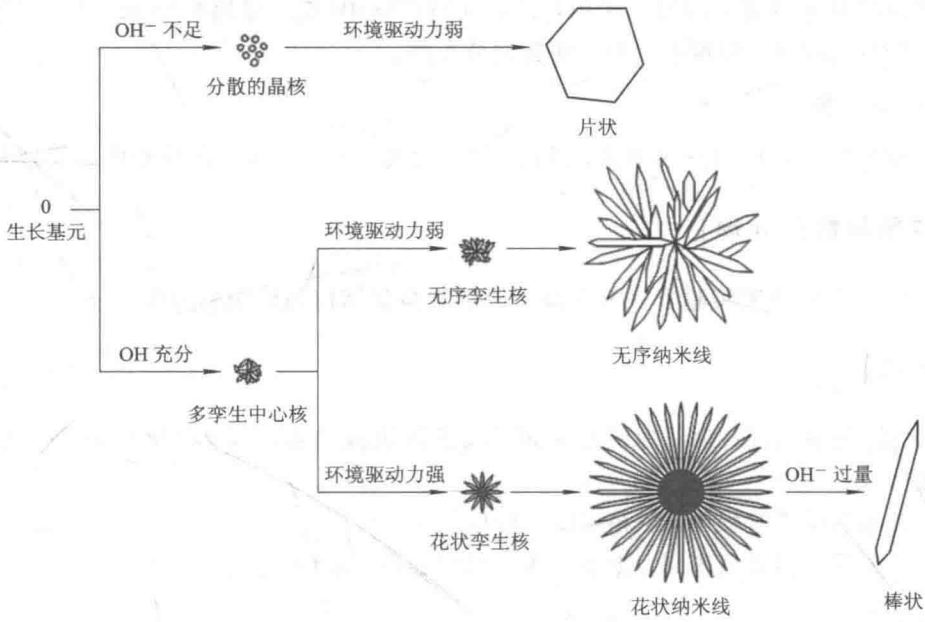
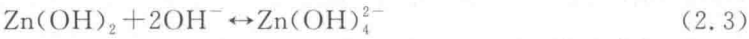


图 2.1 ZnO 纳米材料的水热生长机理示意图

【实验仪器】

本实验使用的仪器如表 2.1 所示。

表 2.1 实验所用仪器

仪器名称	型号
艾科浦超纯水系统	ED12-100-U
数控超声波清洗器	KQ2200DB
电子分析天平	FA1004
恒温磁力搅拌器	HJ-3
高压反应釜	GSH-0.5
烘箱	101A-1E
离心机	TG18-WS

【实验内容与步骤】

1. 反应前驱体

采用电子分析天平分别称量一定量的乙酸锌(或硝酸锌)及氢氧化钠(或六次甲基四胺)溶于去离子水,并使用恒温磁力搅拌器分别进行搅拌使其充分溶解,形成一定浓度的乙酸锌(或硝酸锌)溶液及氢氧化钠(或六次甲基四胺)溶液;然后将氢氧化钠(或六次甲基四胺)溶液逐滴滴入乙酸锌(或硝酸锌)溶液中进行反应,直至溶液变成透明、均匀的液体。

2. 水热反应

将溶液转移至具有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中(反应釜填充度为70%)密封,放入烘箱中,调节反应所需温度和时间,使其充分反应。

3. 产物收集

将反应好的高压反应釜取出来,进行离心、过滤、清洗,并放入烘箱中烘干以备表征。

【实验结果与数据处理】

实验所得产物参照实验十一至实验十四进行微观结构与形貌的表征。

【注意事项】

(1) 在进行磁力搅拌时,为了避免污染及溶液迸溅出来,需要将烧杯盖住,而且搅拌速度不要太快。

(2) 在水热反应过程中,烘箱温度一般应低于 200°C 。

(3) 高压反应釜必须密封,否则放入烘箱中会出现危险。

【思考题】

1. 在水热反应中烘箱温度为什么应低于 200°C ?

2. 水热法制备的 ZnO 和采用其他方法制备的 ZnO 有什么区别?

3. 反应温度、碱盐比($[\text{OH}^-]:[\text{Zn}^{2+}]$)对 ZnO 产物的形貌会产生什么影响?

实验三 溶剂热法制备 Fe_3O_4 磁性材料

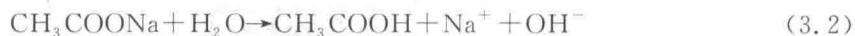
溶剂热法是指在密闭的压力容器中,以特定溶液为分散介质,在高温高压的条件下进行的化学反应,以得到相应产物的方法。溶剂热法具有两个特点:一是反应在密闭容器中进行,避免了组分挥发,并产生相对高压(0.3~4 MPa),二是相对高的温度(130~200℃)有利于磁性能的提高。溶剂热法的优点是反应工艺条件参数可控性好,产物的结晶度高、生长完整,产物粒径较小可达到几纳米,产物分散性好,并且掺杂改性工艺易于控制和实现。

【实验目的】

1. 掌握溶剂热法制备纳米微粒的基本方法。
2. 了解制备 Fe_3O_4 磁性材料的主要反应机理。

【实验原理】

实验采用 FeCl_3 为铁源,以乙二醇为溶液,聚乙二醇 10000(简称为 PEG10000)为表面活性剂,以 CH_3COONa 为稳定剂,在一定条件下进行反应。在反应过程中乙二醇不但作为溶液而且作为还原剂,乙二醇首先进行缩水反应,形成水和乙醛,其化学反应方程式如式(3.1)所示;经过脱水反应,无水体系中出现大量的水环境,此时,醋酸钠发生水解,其化学反应方程式如式(3.2)所示。同时, FeCl_3 溶于水后与醋酸钠水解的 OH^- 发生反应,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,其化学反应方程式如式(3.3)所示;化学反应形成的乙醛具有还原性,可以与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生还原反应,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,其化学反应方程式如式(3.4)所示, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 继续反应生成的 Fe_3O_4 ,其化学反应方程式如式(3.5)所示, Fe_3O_4 是形成 Fe_3O_4 微米球的基本单元。



Fe_3O_4 晶粒形成 Fe_3O_4 微米球的过程符合奥斯瓦尔德熟化理论,其形成机理如图 3.1 所示。首先, Fe_3O_4 可以由式(3.1)~式(3.5)的过程得到,其中的一些 Fe_3O_4 纳米粒子可以长成较大的晶体,小晶体比大晶体具有更高溶解度,大的晶体在这个过程中基本是不动的,因此大晶体生长是以小晶体溶解为代价的,小的晶体不断的溶解,这些大的晶体可以作为种子层长成纳米微粒。

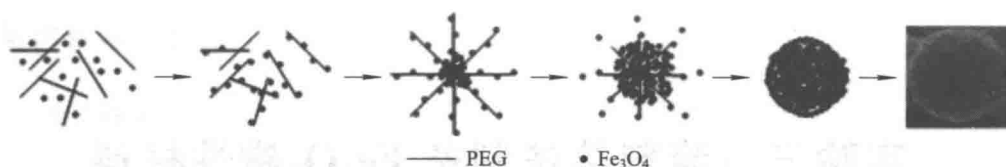


图 3.1 Fe_3O_4 的形成机理图

【实验仪器】

本实验使用的仪器如表 3.1 所示。

表 3.1 实 验 仪 器

仪器名称	生 产 单 位	型 号
艾科浦去离子水系统	颐洋企业发展有限责任公司	ED12-100-U
电子分析天平	上海舜宇恒平科学仪器有限公司	FA1004
恒温磁力搅拌器	上海浦东仪器厂	HJ-3
烘箱	上海实验仪器厂有限公司	101A-1E
数控超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司	KQ2200DB
高压反应釜	威海化工机械有限公司	GSH-0.5

【实验内容与步骤】

称取 1.6552 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4.6735 g 的 CH_3COONa , 溶于 40 ml 1.0000 g 的 PEG10000 乙二醇溶液中, 并放在磁力搅拌器上搅拌直至固体全部溶解, 形成均匀、稳定的橘黄色前驱体溶液, 将前驱体溶液移入容积为 50 ml 的高压反应釜中, 填充度为 70%。然后, 将反应釜置于烘箱中, 设定反应温度为 170°C 、反应时间为 8 h, 实验结束后使其自然冷却至室温, 用 95% 的乙醇洗涤三次, 得到黑色沉淀。最后, 将产物放入 60°C 下的烘箱进行干燥, 并收集以备表征。制备工艺流程图如图 3.2 所示。



图 3.2 工艺流程图