

非水体系电沉积稀土填充半导体热电材料 Bi₂Sb₃La_x 及其电性能研究

Electrodeposition of Bi₂Sb₃La_x Thermoelectric Materials in Nonaqueous System and its Electricity Characterization

龚晓钟¹, 汤蛟宁², 李均钦², 梁文涛¹

(1 深圳大学 化学与化工学院, 广东 深圳 518060;

2 深圳大学 材料学院深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

GONG Xiao-zhong¹, TANG Jiao-ning², LI Jun-qin², LIANG Wen-tao¹

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University,

Shenzhen 518060, Guangzhou, China; 2 Shenzhen Key Laboratory of Special Functional

Materials, College of Material, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangzhou, China)

摘要: 在尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系中用工艺设备简单、成本低的电沉积方法制备 Bi₂Sb₃La_x 合金薄膜。通过 EDS 对电沉积薄膜的组成进行了研究, 结果表明: 采用控电位沉积模式, 可实现铋、锑、镧三元共沉积, 生成 Bi₂Sb₃La_x 合金薄膜。通过调节沉积液中各物质的配比控制 Bi₂Sb₃La_x 合金薄膜的稀土 La 填充量, 稀土元素 La 的最大填充量为 4.61% (原子分数)。电沉积时间和电流密度对合金薄膜形态有影响, SEM 观察沉积薄膜在电流密度为 2000 A·m⁻², 电沉积时间为 90s 时表面分布均匀。沉积膜涂覆聚乙烯醇膜后进行 XRD 分析, 图谱显示所得到的沉积物是由菱形 BiSb 和六方结构的单质 La 组成。探索了 La 的填充量对 Bi₂Sb₃La_x 合金薄膜电性能的影响。

关键词: 电沉积; 稀土元素; 热电材料; 非水体系; 电性能

中图分类号: O614.41; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0029-05

Abstract: Bi-Sb semiconductor alloys were excellent thermoelectric and magnetic material and important for the pieces of solid-state refrigeration device, thermoelectric generator, electrical and magnetic materials. Electrochemical deposition thin film technique was simple and low cost. The process of producing Bi₂Sb₃La_x alloy thin film under electrodepositional in nonaqueous system was studied. It did research the ratio of solution and the electrodeposition time and the current strength to the alloy thin film form. Then finally figure out the best conditions for electrodeposition. The EDS analysis showed that the Bi-Sb alloy film's ratio was 2: 3. The alloy film was proved the surface was uniform formation by SEM text. XRD proved the alloy film was made up of BiSbLa crystal. Electricity property of Bi₂Sb₃La_x alloy film's La loading was explored.

Key words: electrodeposition; rare earth; thermoelectric material; nonaqueous system; electricity property

目前, 热电材料的种类十分繁多, 按材料分有铁电类、半导体和聚合物热电材料等, 铋及锑都具有菱形晶体结构, 两者在所有的成分范围内都可以形成固溶体, 是 20~200K 深、低冷范围内最好的材料。N 型 Bi-Sb 合金, 其优值系数可高达 $3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, 是目前已知材料中最高的^[1]。Bi-Sb 半导体合金是性能优异的热电和磁电功能材料, 是制备固态电制冷器件、温差发电器件和磁电器件的重要材料^[2]。

稀土元素特殊的 4f 电子层结构使其在光电磁和化学性质上表现出优异的性能。当温度下降时 4f 电子的传导受到抑制, 其电阻减小, 这就正好满足作为热电变换材料的要求。

本工作采取在尿素-NaBr-KBr-甲酰胺体系中, 用电沉积技术制备不同镧掺杂浓度的 Bi₂Sb₃La_x 热电材料薄膜, 考察了电沉积溶液浓度改变对薄膜成分的影响, 并研究了沉积电位对 Bi₂Sb₃La_x 薄膜形貌及物相的影响。探索了 Bi₂Sb₃La_x 薄膜的电性能。

1 实验

1.1 主要试剂

实验所用试剂有: 氯化铋(天津市科密欧化学试剂开发中心, 纯度 $\geq 99.0\%$), 氯化锑(天津市永大化学试剂有限公司, 纯度 99.99%), 氯化镧(上海润捷化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99.0\%$), 尿素(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.0\%$), 溴化钠(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.0\%$), 溴化钾(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.0\%$), 甲酰胺(中国医药上海化学试剂公司, 纯度 $\geq 99.5\%$), 高氯酸(金鹿化工有限公司, 纯度 $70\% \sim 72\%$), 液体石蜡(汕头市光华化学厂), 无水乙醇(天津市广成化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99.7\%$), 草酸(广东台山粤侨试剂塑料有限公司, 纯度 $\geq 99.5\%$), 硝酸(广州东红化工厂, 纯度 $65\% \sim 68\%$), 氨水(天津市大茂化学试剂厂, 纯度 $25\% \sim 28\%$)。

1.2 电沉积工艺

沉积液为尿素- NaBr - KBr -甲酰胺体系, 用高氯酸调节 pH 值, 阳极采用碳棒, 阴极采用经稀 HNO_3 、丙酮处理过的硅片。 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 经 120°C 真空脱水后溶入沉积液, SbCl_3 溶于高氯酸中再加入沉积液, BiCl_3 直接溶入沉积液。在 ZKX-2b 真空厌氧厌水操作箱中, 通氮气保护。在磁力搅拌下用 MD-20 型多功能电镀电源调节电流密度为 $1000 \sim 5000 \text{ A/m}^2$, 电沉积时间为 $60 \sim 150 \text{ s}$, 主盐铋与锑配比(摩尔比)为 $2:3$, 稀土镧的加入量为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 值为 2 。沉积在 Si 片上的 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金薄膜呈现黑色, 较为光滑。用无水乙醇清洗数次, 浸泡于无水乙醇中待用, 或涂覆聚乙烯醇保护膜防止氧化。

1.3 样品表征

采用草酸鉴定法得到白色沉淀, 白色沉淀不溶于氨水, 定性说明沉积层中存在稀土; 采用荷兰 PANalytical 公司 x'pertPRO 型 X 射线衍射仪分析 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金物相, 所用 X 射线为 $\text{Co K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.178901 \text{ nm}$); 采用日本 JEOL 公司 JSM-5910LV 型扫描电子显微镜(SEM)观测镀层形貌; 镀层的表面化学组成由英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪(EDS)测定; 采用日本理工 ZEM-2 型热电性能测试仪测定 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金薄膜的电性能。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金电沉积的研究

用 MD-20 型多功能电镀电源在恒电位下调节电流密度为 $500 \sim 2500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电沉积时间从 $60 \sim$

180 s , BiCl_3 浓度从 $0.01 \sim 0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, SbCl_3 浓度从 $0.015 \sim 0.09 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, LaCl_3 浓度从 $0.1 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变化, 根据沉积层的含量及光滑程度、色泽等外观质量选定电流密度 $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 沉积时间为 90 s , BiCl_3 浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, SbCl_3 浓度为 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, LaCl_3 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为最适宜的电沉积条件。

本工作是在常温下以非水体系作为电解质, 用电沉积的方法成功地制备得到 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜。这可以从欠电位沉积理论^[3]中得到解释。一般地说, 欠电位沉积的发生是因为基体材料的电子逸出功大于沉积金属原子的电子逸出功所致。例如, 基体 Si 的电子逸出功为 8.151 eV , 沉积金属 La 的电子逸出功为 5.557 eV , Bi 的电子逸出功为 7.289 eV , 因而 La 和 Bi 可能在 Si 基体上产生欠电位沉积。由于几种金属原子的电子逸出功的差异, 电子应部分由沉积金属原子向基体金属原子转移, 两者之间所形成的键应具有一定的离子键性质, 因而使沉积金属原子保持部分的正电荷, 导致沉积电位正移。而 Sb 的电子逸出功为 8.641 eV , 略大于基底 Si 的电子逸出功, Sb 的电沉积可以用复合共沉积机理^[4]解释。Guglielmi 的两步吸附模型从电化学机理出发, 认为悬浮于沉积液中的 Sb^{3+} 微粒从电沉积液深处向阴极 Si 表面输送, 粘附在电极上形成不可逆的电化学吸附, 这是产生复合共沉积的控制步骤。当强吸附在电极上延续一定时间后, Sb^{3+} 微粒将被阴极电沉积的金属所俘获而形成共沉积。稀土提高金属电沉积速率的机理^[5]能够很好地说明加入稀土 La 后使 BiSb 合金的沉积膜更加易于形成和更加致密的原因。处于周期表中第三副族的稀土元素(如 La, Ce 等), 它们的 4f 电子对原子核的封闭不严密, 其屏蔽系数比主量子数相同的其它内电子要小, 因而有较大的有效核电荷数, 表现出较强的吸附能力。当它们以适宜的量加入沉积液后, 第一, 能够优先吸附在 Si 基体表面的晶体缺陷处(如空位、位错露头、晶界等), 因而降低了基底表面能, 提高了合金镀层的形核率, 使沉积加快; 第二, 稀土以正离子形式出现, 起到催化剂的作用, 加速了主盐 BiCl_3 , SbCl_3 的分解和金属离子 Bi^{3+} , Sb^{3+} 的还原; 第三, 稀土元素可与某些金属离子相互降低活度, 增加互溶度, 因而能更快、更均匀地携带基础金属离子在基体表面上还原沉积; 第四, 稀土离子还可以与有机及无机配体形成配位物, 消耗配位剂的一部分配位基, 使沉积液中游离的主盐金属离子浓度增加, 从而增加了界面的电位差, 促进了反应物粒子向基底表面的跃迁, 提高了沉积速率。

2.2 电沉积工艺

2.2.1 沉积液各物质浓度对比 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜的影响

在恒电位下调节电流密度为 $2000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 电沉积时间为 90s, pH 为 2, LaCl_3 浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,

在尿素- NaBr - KBr -甲酰胺体系进行电沉积。 BiCl_3 和 SbCl_3 改变不同配比制备了一系列样品, 结果见表 1。从表 1 结果可知, 在主盐 BiCl_3 和 SbCl_3 的浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $0.06\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时沉积膜的化学计量比值及外观形态最好。

表 1 不同铋盐、锑盐浓度对 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜含量及形态的影响
Table 1 Influence of concentration of BiCl_3 , SbCl_3 on the content and form of $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ film

BiCl_3 concentration $/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	SbCl_3 concentration $/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	Atom fraction / %			Surface morphology
		Bi	Sb	La	
0.01	0.015	6.92	10.13	0.12	Black, porous, granulation
0.02	0.03	6.84	11.01	0.32	Black, relative porous, relative granulation
0.03	0.045	6.69	10.87	0.61	Black, relative porous, relative granulation
0.04	0.06	31.42	48.55	4.61	Light black, smooth, dense
0.06	0.09	30.85	48.67	4.49	Light black, relative smooth, relative dense

BiCl_3 和 SbCl_3 的浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $0.06\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, LaCl_3 浓度从 $0.05\sim 0.3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 变化制备了一系列样品, 结果见表 2。 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜 La 含量随着 La 盐浓度的增加而增加, 但 La 盐浓度由 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 增加到 $0.3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜 La 含量并没有明显提高, 而有下降趋势。

表 2 不同镧盐浓度对 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜 La 含量的影响

Table 2 Influence of concentration of LaCl_3 on La content of $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ film

LaCl_3 concentration $/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.05	0.1	0.2	0.3
Mass fraction of La / %	4.07	4.16	4.70	4.62
Atom fraction of La / %	3.95	4.05	4.61	4.49

2.2.2 电沉积条件对 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 合金膜的影响

在恒电位下调节电流密度为 $500\sim 2500\text{ A}/\text{m}^2$, 电沉积时间为 90s, 主盐 Bi 与 Sb 配比(摩尔比)为 2: 3, LaCl_3 浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 值为 2 进行电沉积。用英国 OXFORD INSTRUMENTS 公司 7274 型 X 射线能谱仪(EDS)测定沉积膜中各元素含量。 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 沉积膜中稀土金属 La 的含量开始随着电流密度的增加而增加, 然后又降低, 如图 1 所示。沉积膜的表面形态在低电流密度 ($500\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) 和高电流密度 ($2500\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) 时均呈现灰黑色、疏松、粗糙、不平滑, 为大块粒状, 如图 2a, b 所示。而在 $1800\sim 2200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时沉积膜出现金属光泽, 表面的疏松、粗糙状况有

所改善, 尤其在电流密度为 $2000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 沉积膜呈现亮黑色, 表面光滑、致密, 如图 2c 所示。这是因为当阴极电流密度过低时, 阴极极化作用小, 沉积膜的结晶晶粒较粗, 沉积膜疏松, 因此 La 的含量较低。随着电流密度的增大, 阴极的极化作用也随之增大, 沉积膜结晶也随之变得细致紧密, 沉积膜中 La 的含量增大。但是电流密度过高, 将使结晶沿电力线方向向电解液内部迅速增长, 造成沉积膜产生结瘤和枝状结晶, 甚至烧焦; 电流密度极大时, 阴极表面强烈析氢, pH 变大, 金属的碱盐就会夹杂在沉积膜之中, 使沉积膜发黑; 此外, 电流密度增大, 有时会使阳极钝化, 导致沉积液中金属离子缺乏。因此电流密度选择 $2000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 为宜。

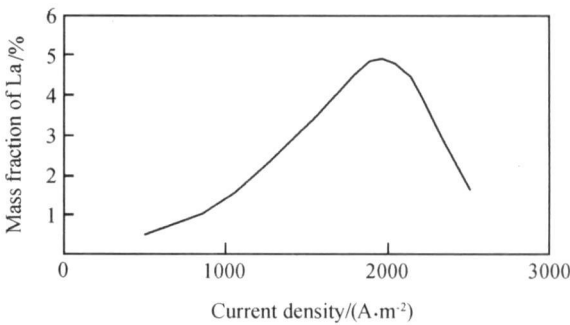


图 1 电流密度对 $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ 沉积膜中 La 含量的影响 (pH 为 2, 沉积时间为 90s)
Fig. 1 Influence of current density on the La content of $\text{Bi}_2\text{Sb}_3\text{La}_x$ film (pH 2, electrodeposition time 90s)

电流密度为 $2000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 电沉积时间从 60~150s 变化制备了一系列样品, 结果见表 3。

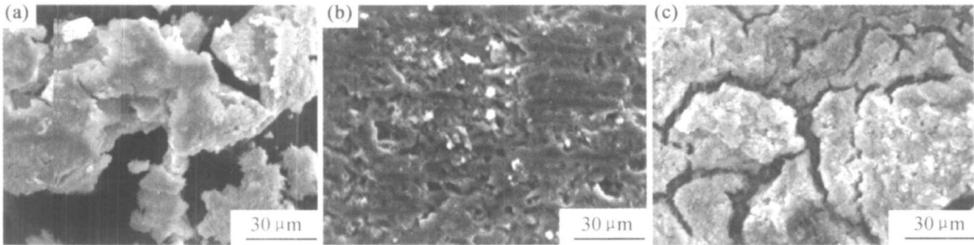


图 2 沉积表面扫描电镜图 (a) 电流密度 500 A · m⁻², 电沉积时间 90s; (b) 电流密度 2500 A · m⁻², 电沉积时间 90s; (c) 电流密度 2000 A · m⁻², 电沉积时间 90s
Fig. 2 SEM morphology of the deposited film surface (a) current density 500 A · m⁻², electrodeposition time 90s; (b) current density 2500 A · m⁻², electrodeposition time 90s; (c) current density 2000 A · m⁻², electrodeposition time 90s

表 3 电沉积时间对 Bi₂Sb₃La_x 沉积膜中 La 含量及形态的影响

Table 3 Influence of time of electrodeposition on the La content and form of Bi₂Sb₃La_x film

Electrodeposition time/ s	Mass fraction of La/ %	Surface morphology
60	4. 53	Black, porous, granulation
90	4. 70	Light black, relative smooth, relative dense
120	4. 26	Black, relative smooth, granulation
150	4. 07	Black, porous, granulation

电沉积的时间加长, 会使电沉积金属 La 的量增加, 90s 为极限值。再继续增加电沉积时间, 由于镀液中有效成分浓度降低, 不仅不能加大稀土 La 的含量, 反而使沉积膜的外观变得粗糙、疏松, 更易于氧化。

2. 3 Bi₂Sb₃La_x 合金膜分析

2. 3. 1 EDS 能谱分析

利用 EDS 对试样进行元素定性和定量分析, 结果见图 3 及表 4。经能谱分析沉积膜中含有 O, Si, Sb,

La, Bi 等元素。由于能谱分析过程样品表面不能涂覆聚乙烯醇保护膜, 安装样品又必须暴露在空气中进行, 因此样品表面部分被氧化(0. 3% 左右, 质量分数)。Si 作为基底, 除去基底 Si 的含量后, 得到的合金薄膜的组成为 Bi₂Sb₃La_{0. 3}。

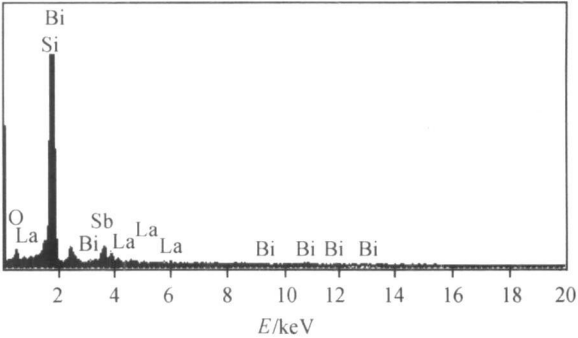


图 3 沉积膜的 EDS 能谱图
Fig. 3 EDS spectrum of deposited film

2. 3. 2 沉积膜结构测定

沉积膜涂覆聚乙烯醇保护膜后进行 X 射线衍射 (XRD) 分析 (见图 4) , XRD 图中的衍射角 2 θ=

表 4 X 射线能谱分析数据

Table 4 X-rays energy spectrum analysis data

Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %	Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
O	0.28	2. 35	O	0. 29	2. 84
Si	3.25	15. 42	Sb	43. 71	54. 62
Sb	42. 29	46. 20	La	4. 98	5. 39
La	4. 82	4. 61	Bi	51. 02	37. 15
Bi	49. 36	31. 42			
Totals	100. 00				

27. 275, 38. 125, 40. 075, 45. 575, 46. 725, 49. 4255, 56. 275, 62. 9755, 65. 325° 的九个衍射峰位是 BiLa, LaSb, SbBi 合金衍射峰的叠加, 证明有 BiSbLa 三元合

金形成。

2. 4 Bi₂Sb₃La_x 合金膜电性能

图 5 分别给出了 Bi₂Sb₃La_x 合金膜的 La 填充摩尔

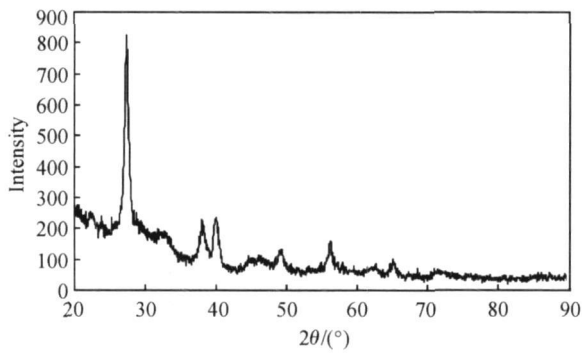


图 4 沉积层的 XRD 图
Fig. 4 XRD pattern of the deposited film

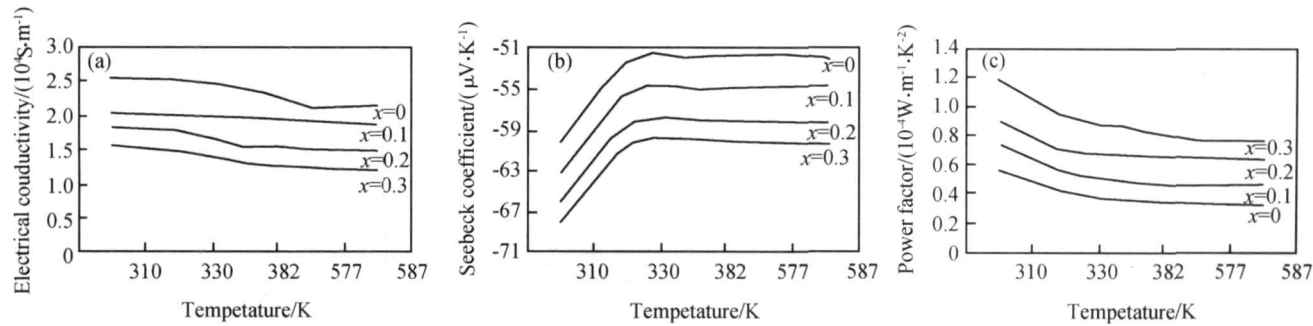


图 5 La 填充摩尔数(x) 和温度对 Bi₂Sb₃La_x 合金膜的电导率
(a)、Seebeck 系数(b)和功率因子(c)的影响
Fig. 5 Temperature and La filling fraction (x) dependence of the electrical conductivity (a),
Seebeck coefficient (b) and power factor (c) for Bi₂Sb₃La_x alloy film

金属材料皆为 N 型半导体($\alpha < 0$), Seebeck 系数 α 随 La 填充摩尔数的增加而绝对值增加。在室温下随着 La 填充摩尔数的增加, 最大值由 -60 到 $-70 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。一般而言, Seebeck 系数随载流子浓度的增加而减少, 随载流子有效质量的增加而增加^[6]。Bi₂Sb₃ 相比 Bi₂Sb₃La_x 合金膜的载流子有效质量由于 La 的添加而增加。本研 究所得 Bi₂Sb₃La_x 合金膜的 Seebeck 系数的增加是由于载流子浓度减少和载流子有效质量增加的综合结果。功率因子($\alpha^2\sigma$) 可以综合反映材料的电学性能大小, 由图 5c 可以看出, 功率因子随温度降低而升高, 本研究只测定了室温至 200℃ 的电性能, 预计在低温范围功率因子会出现更高值。另外, La 填充量对功率因子产生影响, 当 La 填充摩尔数为 0 时, 功率因子最低, Bi₂Sb₃La_{0.3} 显示出最大的功率因子, 其最大值在室温下达到 $1.2 \times 10^{-4} \text{W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

3 结论

(1) 通过添加稀土 La 的氯化物, 在尿素 NaBr-KBr-甲酰胺体系中采用电沉积方法可以制备含稀土元素 La 的 Bi₂Sb₃基薄膜状热电材料。在沉积液 pH 值为

数及温度与电导率、Seebeck 系数以及功率因子的关系。从图 5a 可以看出, 电导率随 La 填充摩尔数的增加而降低, 这与空穴浓度随 La 填充摩尔数增加而减少的规律是相对应的。另外, 随着 La 填充分数从 0 增加到 0.3, 在 300~ 600K 温度范围内, 电导率总体上随温度升高而降低, 具有金属的电传导特性, 电导率在 $1.1 \times 10^4 \sim 2.6 \times 10^4 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间变化。图 5b 为 La 填充摩尔数及温度对 Bi₂Sb₃La_x 合金膜 Seebeck 系数 α 的影响, La 填充摩尔数为 $x = 0 \sim 0.3$ 时, 在 300~ 600K 温度范围内, Seebeck 系数 α 均为负值, 表明合

2, 电流密度为 $2000 \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$, 沉积时间为 90s, BiCl₃ 浓度为 $0.04 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, SbCl₃ 浓度为 $0.06 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, LaCl₃ 浓度为 $0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的条件下进行电沉积, 稀土 La 的填充量最高, 合金薄膜的组成为 Bi₂Sb₃La_{0.3}。
(2) Bi₂Sb₃La_{0.3} 合金膜的电导率随着 La 填充量的增加而降低, Seebeck 系数随着 La 填充量的增加而增加。并且随着 La 填充量的增加功率因子增加, Bi₂Sb₃La_{0.3} 显示出最大的功率因子, 其最大值在室温下达到 $1.2 \times 10^{-4} \text{W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

参考文献

[1] WAGNER A V, FOMNAN R J, FARMER J C, et al. Sputter deposition of semiconductor superlattices for thermoelectric applications[C]. Boston : Materials Research Society, 1996.
[2] 洪澜, 任山, VEREECKEN P M, 等. 半导体热电材料 Bi_{1-x}Sb_x 薄膜的电化学制备[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2006, 45(1): 37- 41.
[3] 梁文平, 康晋. 当代化学的一个重要前沿——绿色化学[J]. 化学进展, 2000, (5): 228- 230.
[4] 黄清安, 王银平, 吴俊. 稀土金属和合金电沉积的研究现状[J]. 材料保护, 2001, 33(1): 51- 53.

子,因此表面空位成为涂层-基体界面互扩散的主要动力因素。涂层与基体的原子互扩散以及离子注入都加速了扩散层的形成。

采用环氧树脂 E-7 粘结拉伸法测定本实验制备的 HA/YSZ/Ti6Al4V 生物梯度材料,其界面结合强度为 60.5 MPa。王迎军等^[10]利用等离子喷涂法在 Ti6Al4V 表面制备的生物梯度涂层与基体的结合强度为 38 MPa。张亚平等^[11]采用激光熔覆法在 Ti6Al4V 表面合成了 HA 等钙磷基生物陶瓷涂层,其界面结合强度平均为 42.96 MPa。由此可见,磁控溅射法制备的 HA 生物梯度涂层与基体具有较好的界面结合强度,基于 Ti6Al4V 表面磁控溅射 HA 生物梯度涂层的骨种植体可以应用于受力和冲击较大的负重骨部位的缺损修复,并具有较为广阔的应用前景。

3 结论

(1) 采用磁控溅射法在 Ti6Al4V 基体上成功制备得到 HA/YSZ 生物梯度涂层,其溅射态呈非晶态,但经过后退火处理,可使其完全转化为晶态,恢复缺失的 OH^{-1} 。

(2) 制备的 HA/YSZ 生物梯度涂层表面呈多孔网状结构,后处理仍保持生物梯度涂层利于新骨生长的表面形貌,并且能够促进梯度涂层表面板条状 HA 晶体向针状 HA 晶体的转变。

(3) 横截面的 SEM 显示: HA/YSZ 生物梯度涂层与基体结合良好,结构致密,梯度涂层与基体的结合强度为 60.5 MPa,满足 HA 涂层种植体临床应用的强度要求。

参考文献

[1] KELLER L, DOLLASE W A. X-ray determination of crystalline hydroxyapatite to amorphous calcium phosphate ratio in plasma sprayed coatings [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 49(2): 244-249.

[2] NELEA V, MOROSANU C, ILIESCU M, et al. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study [J]. Applied Surface Science, 2004, 228: 346-356.

[3] 憨勇,徐可为. 羟基磷灰石生物陶瓷涂层制备方法评述[J]. 硅酸盐通报, 1997, (5): 47-49.

[4] ROOP KUMAR R, WANG M, DUCHEYNE P. Production and evaluation of hydroxyapatite-tricalcium phosphate functionally graded coating [J]. Bioceramics, 2001, (13): 231-234.

[5] 陈晓明,焦玉恒,许传波. 电泳沉积制备羟基磷灰石/生物玻璃梯度涂层的研究[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(4): 545-548.

[6] DING S J, JU C P, LIN J H. Immersion behavior of RF magnetron-assisted sputtered hydroxyapatite/titanium coatings in simulated body fluid [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, 47(4): 551-563.

[7] DIJK V, SCHAEKEN K, WOLKE, et al. Influence of discharge power level on the properties of hydroxyapatite films deposited on Ti6Al4V with RF magnetron sputtering [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1995, 29(2): 269-276.

[8] SHINN-JYH DING. Characterization of hydroxyapatite and titanium coatings sputtered on Ti6Al4V substrate [J]. J Biomed Mater Res, 1999, 44(3): 267-269.

[9] DING S J, LEE T L, CHU Y H. Environmental effect on bond strength of magnetron-sputtered hydroxyapatite/titanium coatings [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22: 479-482.

[10] 王迎军,赵子衷,宁成云,等. 生物活性梯度涂层的显微结构与附着强度[J]. 材料研究学报, 1999, 13(1): 103-106.

[11] 张亚平,高家诚,文静,等. 钛基激光涂覆生物陶瓷涂层的生物相容性[J]. 中国生物医学工程学报, 2002, 21(3): 242-245.

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2003051); 江苏省复合材料工程技术研究中心研发项目 (BM2003014)

收稿日期: 2007-11-13; 修订日期: 2008-01-30

作者简介: 林东洋 (1979-), 男, 硕士, 主要从事生物医用材料研究, 联系地址: 江苏镇江市江苏大学 31 号信箱材料学院 (212013)。E-mail: dylin@ujs.edu.cn

(上接第 33 页)

[5] 郭忠诚,郭淑仙,朱晓. 电沉积多元复合镀层的研究现状[J]. Electroplating & Pollution Control, 2001, 21(2): 4-12.

[6] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. FILLED. Skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials [J]. Science, 1996, 272(5): 1325-1328.

目 (2006B14001001); 深圳市基金资助项目 (200450)

收稿日期: 2007-10-18; 修订日期: 2008-01-18

作者简介: 龚晓钟 (1960-), 女, 硕士, 教授, 主要从事物理化学教学及纳米材料、稀土金属材料及稀土填充热电材料的研究, 联系地址: 深圳市深圳大学化学与化工学院 (518060)。E-mail: hxgxz@szu.edu.cn, cici_gxz@163.com

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50371058) (50471108); 广东省自然科学基金资助项目 (04011311) (021286); 广东省科技计划资助项