

热解碳化学气相沉积中的多重定态和非平衡相变的研究

闫桂沈^{1,2)} 李贺军¹⁾ 郝志彪²⁾

¹⁾ 西北工业大学材料科学与工程系, 西安 710072)

²⁾ 航天科技集团公司第四研究院四十三研究所, 西安 710025)

(2001 年 4 月 16 日收到, 2001 年 8 月 5 日收到修改稿)

讨论在热解碳化学气相沉积过程中出现的多重定态和非平衡相变这一典型的非平衡物理现象的机理和发展趋势. 通过理论分析和实验结果的分析发现热解碳化学气相沉积的化学反应是一个典型的非平衡化学反应, 其中在沉积过程中出现的生成碳黑的过程是一个典型的非平衡相变. 在这一非平衡化学反应中, 自由基的反应模型符合 Schlogl 模型. 在这一非平衡化学反应中, 有线性区和非线性区, 线性区的产物是热解碳, 而非线性区是碳黑. 在线性区, 反应速率方程是唯一的、线性的, 而在非线性区, 反应速率方程是多重的、非线性的.

关键词: 非平衡化学反应, 非平衡相变, 化学气相沉积, Schlogl 模型, 热解碳

PACC: 6460C, 8115H, 8260, 8120V

1 引 言

许多物理系统当它们远离平衡态时将自发的产生分歧结构, 这时非平衡相变和多重定态将出现. 这类现象在物理、化学、生物学和地质学的领域有着重要的结果, 关于这类现象的机理分析和系统行为已有过许多文献作过相关的报道.

热解碳化学气相沉积是一种新发展起来的可用于碳/碳复合材料和碳纳米管制备的技术, 这一过程的机理是将沉积气体通入反应室, 在高温下在沉积基体的表面进行裂解和沉积, 得到热解碳. 目前, 这一技术的实验方面已很成熟, 但是关于这一技术本身的机理分析却有待深入, 有关分析很少, 尤其是关于这一过程自发生成碳黑的机理研究的更少.

本研究主要是通过对沉积机理的理论分析和实验结果的分析, 证明热解碳的沉积过程是一个典型的非平衡化学反应过程, 从热解碳到碳黑的转变过程就是典型的非平衡相变过程.

2 实 验

本实验以碳纤维为沉积基体, 沉积气体为丙烯, 纯度 99.9%, 氮气用作稀释气体, 它不参加沉积反

应. 沉积温度为 1123—1323K, 分成几个档, 气体的浓度也分成几个档, 试验的分组见表 1. 沉积完成后测试沉积产物的晶体结构和得到的沉积质量及沉积速率, 实验的结果见表 1. 实验采用均热均浓度沉积技术, 在沉积中整个反应室和沉积基体的气体浓度和温度是均匀的. 这样就可以不考虑非平衡反应的温度梯度和扩散效应. 实验时还对抽提出中间聚合物进行了分析, 证实了聚合产物的生成, 产物的分子量分布较宽, 从几十到近两万, 但占绝大部分比例的是分子量为 120 的奈.

表 1 试样的沉积状态、沉积速率及沉积物的晶体结构

试样 编号	沉积温度 T/K	沉积气体浓度 $a/(mol/L) \times 10^{-3}$	沉积速率 $R_p/(mol/L \cdot s) \times 10^{-4}$	沉积物晶 体结构
1	1123	4.05	0.67	热解碳
2	1123	5.25	1.15	热解碳
3	1123	7.45	2.61	碳黑
4	1223	4.05	1.30	热解碳
5	1223	5.25	2.19	热解碳
6	1223	7.45	2.33	碳黑
7	1323	4.05	2.28	热解碳
8	1323	5.25	2.35	碳黑
9	1323	7.45	3.32	碳黑

3 自由基反应模型和沉积速率方程

3.1 化学气相沉积过程的热聚合反应

根据反应中间产物的化学组分分析表明,当小

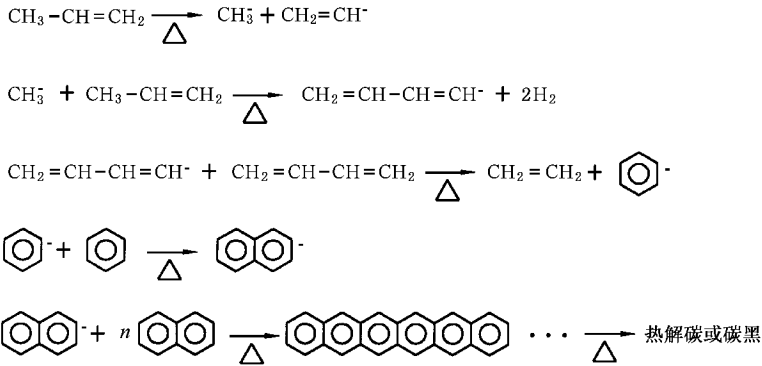


图1 沉积气体的自由基聚合反应和最终的碳化反应

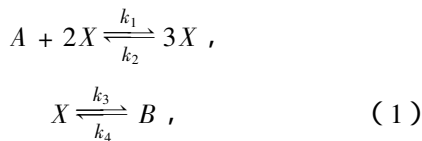
这一系列的反应过程,实际上包含着多步自催化的过程.

3.2 热聚合反应中自由基的反应模型

按照文献[4,5],自由基热聚合反应建立在两个假设之上.一个是等活性假设,即自由基的活性与分子链长无关;另一个是自由基的稳态浓度假设,即聚合体系中的自由基的稳态浓度在反应过程中维持在一个动平衡的定态状态,自由基的产生和终止维持平衡.自由基聚合的许多试验证实这两个假设是正确的.因此,可以认为在沉积反应中出现的各式各样的自由基实际上是一种自由基,并在反应条件确定后,反应中自由基只维持一种定态浓度.

因此,沉积反应过程中的自由基反应过程可以按照非平衡反应的 Schlogl 模型来处理.

按照文献[6],自由基反应方程为



其中, A 代表唯一的最初反应物,即沉积气体丙烯. B 代表中间的反应物. X 代表反应中产生的自由基.这是一个可以自发产生分歧结构的反应模型方程.

这时, X 的速率方程为

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 x^3 + k_1 a x^2 - k_3 x + k_4 b, \quad (2)$$

分子的沉积气进入反应以后,在被沉积的碳纤维表面发生了复杂的自由基热聚合反应,文献[1]证实了在碳氢气体裂解反应中有自由基生成过程.根据得到中间产物分析和文献[2,3]的报道,存在一系列自由基热聚合反应和最终的碳化反应(如图1所示).

其中, a 是反应物 A 的浓度; b 是反应物 B 的浓度; X 是自由基的浓度.

3.3 自由基定态浓度与沉积气体浓度和沉积温度的关系

3.3.1 自由基定态浓度与沉积气体浓度的关系

当反应气体浓度 a 较小,使 $b/a > k_1 k_3 / (9k_2 k_4)$,这时(2)式有唯一的定态解(自由基定态浓度)为^[7,8]

$$X = \frac{k_1 a}{3k_2}, \quad (3)$$

这是一个线性方程.

当反应气体浓度 a 增大,使 $b/a = k_1 k_3 / (9k_2 k_4)$,这时非平衡相变发生,这时自由基定态浓度是多重定态的.

当气体浓度 a 继续增大,使 $b/a < k_1 k_3 / (9k_2 k_4)$,这时反应进入非线性区,自由基定态浓度为

$$\begin{aligned} X &= \frac{k_1 a}{3k_2} (1 \pm \sqrt{-\delta}) \\ &= \frac{k_1 a}{3k_2} \left[1 \pm \sqrt{\frac{3k_1^2 a^2 - 9k_2 k_3}{k_1^2 a^2}} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

这时自由基定态浓度方程不再是一个线性方程,变成非线性方程,并且有两个函数,自由基定态浓度表现为多重定态.

自由基定态浓度随着沉积气体浓度的变化可见

图 2.

3.3.2 自由基定态浓度和沉积温度的关系

按照 Arrhenius 方程, 温度对正、逆反应常数都有影响, 所以即使当反应气体浓度 a 不变时, 由于 k_1, k_2, k_3, k_4 的变化, 照样引起自由基定态浓度 X 的变化和非平衡相变的发生.

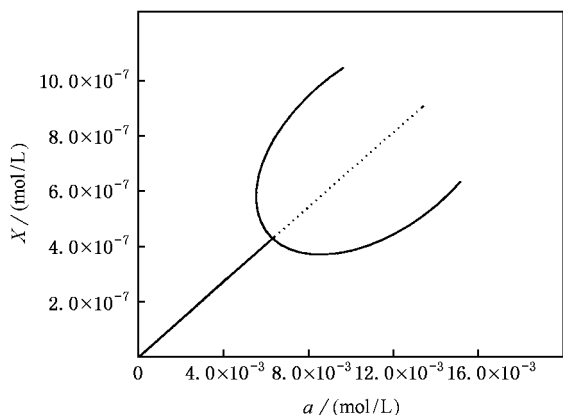


图 2 自由基定态浓度 X 与沉积气体浓度 a 的关系, 沉积温度 1123K

当温度较低时,

$$b/a = A_1 e^{-E_1/RT} - a A_2 e^{-E_2/RT} > k_1 k_3 (9k_2 k_4)$$

反应在线性区, 这时自由基定态浓度可表示为

$$X = A_0 e^{-E/RT} a, \quad (5)$$

这仍是一个线性方程, $\ln X$ 与 $1/T$ 构成一条直线.

当温度较高时,

$$b/a = A_1 e^{-E_1/RT} - a A_2 e^{-E_2/RT} < k_1 k_3 (9k_2 k_4)$$

反应在非线性区, 这时自由基定态浓度可表示为

$$X = A_0 e^{-E/RT} a \left[1 \pm \sqrt{\frac{3a^2 A_3 e^{-E_3/RT} - 9A_4 e^{-E_4/RT}}{a^2 A_3 e^{-E_3/RT}}} \right]. \quad (6)$$

这是一个非线性方程, 并且是多重定态.

实验的结果证实, 沉积温度的变化确实可导致非平衡相变和多重定态.

3.4 自由基定态浓度对沉积速率的影响

由自由基引发的热聚合反应的速率方程为^[4,9]

$$R_p = k_p [M] [M^*],$$

其中 $[M]$ 为单体的浓度, 所以 $[M] = a \cdot [M^*]$ 为自由基定态浓度, 所以 $[M^*] = X$.

因此, 对应着不同的自由基浓度, 有着不同的沉积速率方程. 在线性区, 沉积速率方程为

$$R_p = k_p a X = k_c a^2, \quad (7)$$

这个方程与文献中由引发速率导出的自由热聚合速率方程是一致的^[4,10]. 当不考虑氢的浓度效果时, 与文献 11 给出的石墨生成速率方程也相类似.

在非线性区, 沉积速率 R_p 有两种非线性的方程为

$$R_{p1} = \frac{k_1 a^2}{3k_2} (1 + \sqrt{-\delta})$$

$$= \frac{k_1 a^2}{3k_2} \left[1 + \sqrt{\frac{3k_1^2 a^2 - 9k_2 k_3}{k_1^2 a^2}} \right], \quad (8)$$

$$R_{p2} = \frac{k_1 a^2}{3k_2} (1 - \sqrt{-\delta})$$

$$= \frac{k_1 a^2}{3k_2} \left[1 - \sqrt{\frac{3k_1^2 a^2 - 9k_2 k_3}{k_1^2 a^2}} \right], \quad (9)$$

这是一个多重定态. 实验结果表明这两种沉积速率都出现了, 只是沉积的产物都是碳黑.

沉积速率随着反应气体的浓度的变化可见图 3, 其中文献 12 给出的沉积速率与反应物浓度的曲线与本图线性区部分的曲线相近似.

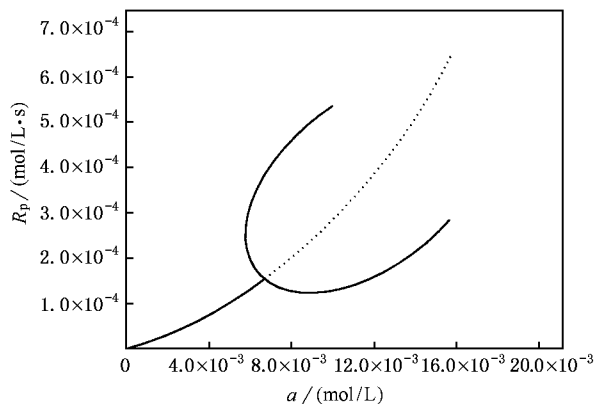


图 3 沉积速率 R_p 与反应气体的浓度 a 的关系, 沉积温度 1123K

另外, 在线性区沉积速率 R_p 与沉积温度 T 的关系为

$$R_p = k_p A_0 e^{-E/RT} a^2. \quad (10)$$

4 实验结果与理论方程的比较

4.1 由热解碳到碳黑的非平衡相变过程

图 4 给出了由热解碳到碳黑粒子的突变的扫描电镜照片. 从照片中可以看出热解碳是连续的大粒子, 而碳黑是直径很小的球体, 二者的外观截然不同. 同时 X 射线研究表明热解碳的碳层是紧密的平

行层面,而碳黑是非平行的扭曲碳层.并且二者的晶体密度也不同,热解碳的密度是 2.07g/cm^3 ,而碳黑仅有 1.68g/cm^3 [15].所以,由热解碳到碳黑是一个典型的非平衡相变过程.

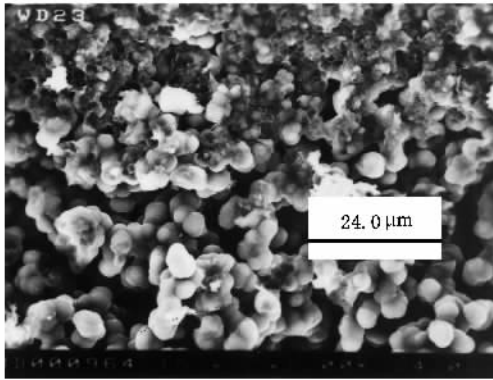


图4 热解碳到碳黑非平衡相变过程的 SEM 照片(图中上部区域呈分散状小粒子是碳黑,下部区域连续的大粒子是热解碳)

4.2 线性区的沉积反应

为了验证真实的热解反应是否符合这一非平衡反应模型,需将真实的沉积速率与以上由 Schlogl 模型导出的沉积速率相比较,看理论公式是否与实际情况相符.

从表 1 中可以看出,当反应处于线性区时,确实符合方程(7).这时产物为热解碳.

例如,当 $T = 1123\text{K}$ 2 号和 1 号试样的气体浓度比为 $a_2 : a_1 = 1.29$,而这时两者的沉积速率比为 $R_{p2} : R_{p1} = 1.71$,所以 $R_{p2} : R_{p1} \approx (a_2 : a_1)^2$,与方程(7)的结果相符.

又如,从表 1 中可以看出当气体浓度保持在 $a = 4.05 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 得到的产物都是热解碳,对应 $T = 1123\text{K}$, 1223K , 1323K 得到三个速率 R_{p1} , R_{p4} , R_{p7} ,若以 $\ln R_{p1}$, $\ln R_{p4}$, $\ln R_{p7}$ 对 $1/T$ 作图,得到的是一条直线,符合方程(10).图 5 给出了这种情形.

所以,从浓度和温度对沉积速率的影响的角度来看,在线性区沉积反应都符合由 Schlogl 模型导出的方程.

4.3 非线性区的沉积反应

当沉积反应处于非线性区时,比线性区要复杂的多,这时产物均是碳黑.

首先,这时线性沉积速方程(7)在真实的沉积过

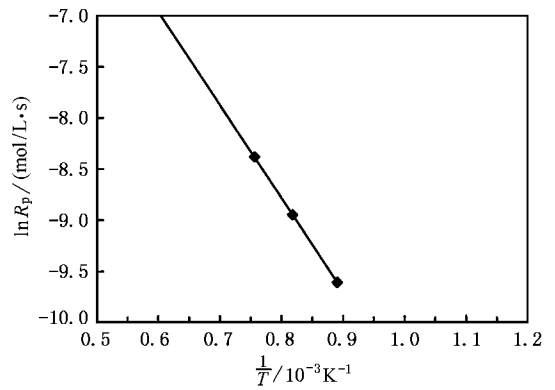


图5 线性区反应时沉积速率 R_p 与沉积温度 T 的关系(沉积气体浓度 $a = 4.05 \times 10^{-3}\text{mol/L}$)

程不再成立,只是成为相对应的虚拟线性方程.按照理论的结果,这时应有两个稳态沉积速率方程,即方程(8)和方程(9),而这两个沉积速率方程一个比虚拟线性方程大,一个比虚拟线性方程小.利用这一点可以判定这时沉积速率在那个分支.

从表 1 中可以看出真实的沉积速率在这两个分支上都出现了,而且温度引起的分歧结构也出现了.

例如,当沉积温度为 $T = 1123\text{K}$ 时, $a_1 = 4.05 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 和 $a_2 = 5.25 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的沉积产物均为热解碳而且二者的关系满足线性关系.但是,随着反应气体浓度的再增大,当 $a_3 = 7.45 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 时,这时产物为碳黑而且沉积速率不再满足线性关系,说明浓度变化确实引起了非平衡相变和多重定态.

又如,当反应气体浓度不变, $a = 5.25 \times 10^{-3}\text{mol/L}$, $T = 1123\text{K}$, 1223K 时产物为热解碳,并且符合方程(10),而 $T = 1323\text{K}$ 时产物为碳黑,也不保持线性关系.这说明温度变化引起了非平衡相变和多重定态.

再如,当沉积温度为 $T = 1123\text{K}$, $a_3 = 7.45 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 表中的实验结果为 $R_{p3} = 2.61 \times 10^{-4}\text{mol/L}\cdot\text{s}$,而这时对应的虚拟线性沉积速率为 $R'_{p3} = (1.84)^2 \times 0.67 \times 10^{-4} = 2.26 \times 10^{-4}\text{mol/L}\cdot\text{s}$, $R_{p3} > R'_{p3}$ 其中 $0.67 \times 10^{-4}\text{mol/L}\cdot\text{s}$ 为 $a_1 = 4.05 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 时的沉积速率,这表明这时沉积速率为方程(8)分支.

但是,当 $T = 1223\text{K}$, $a_6 = 7.45 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 时,得到的沉积速率为 $R_{p6} = 2.33 \times 10^{-4}\text{mol/L}\cdot\text{s}$,而这时相应的虚拟线性解为 $R'_{p6} = (1.84)^2 \times 1.30 \times 10^{-4} = 4.40 \times 10^{-4}\text{mol/L}\cdot\text{s}$,这时 $R_{p6} < R'_{p6}$,这表明沉积速率为方程(9)分支.

以上三例说明随着反应气体浓度的增大,这时沉积速率方程已经不再满足线性方程,为非线性方程并且为多重定态,这表明 Schlogl 模型导出的非线性方程和多重定态在这时是成立的.另外,从两例中也可看出温度引起的多重定态也出现了.

此外,实验结果还表明随着沉积反应愈来愈远离平衡,沉积速率也愈来愈远离线性方程.

例如,当气体浓度保持在 $a = 7.45 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,对于 $T = 1123\text{K}, 1223\text{K}, 1323\text{K}$ 这三个温度,真实沉积速率与虚拟线性沉积速率的差值分别为 $\Delta R_{p3} = 0.35 \times 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$, $\Delta R_{p6} = -2.07 \times 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$, $\Delta R_{p9} = -4.40 \times 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$,这表明沉积反应系统离近平衡态愈来愈远.

5 结 论

实验的结果证实热解碳化学气相沉积的化学反

应是一个典型的非平衡化学反应,其中在沉积过程中出现的热解碳转变生成碳黑的过程是一个典型的非平衡相变.实验的结果还证实在这一非平衡化学反应中,自由基的反应模型符合 Schlogl 模型.由这一模型导出的沉积速率方程与实验结果相符合得很好.这一非平衡化学反应中,有线性区和非线性区,线性区的产物是热解碳,而非线性区是碳黑.在线性区,沉积速率方程是唯一的、线性的,而在非线性区,沉积速率方程是多重的、非线性的.

实验的结果并证实了由于温度能改变反应的正、逆反应常数,故在这一非平衡化学反应中,温度同样可以引起热解碳转变生成碳黑的非平衡相变和多重态.实验的结果还显示当这一系统的发展愈来愈远离平衡,沉积速率取愈来愈取小的分支.

- [1] Pan B C et al 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 763 (in Chinese) [潘必才等 1995 物理学报 **44** 763]
- [2] Kaae J L 1985 *Carbon* **23** 665
- [3] Donnet J B , Voet A 1986 *Carbon Black* (Beijing :Chemistry Industry Press) p38 (in Chinese) [道耐 J B ,沃埃特 A 1986 碳黑(北京:化学工业出版社)第 38 页]
- [4] Pan Z R 1986 *Polymer chemistry* (Beijing :Chemistry Industry Press) p41 (in Chinese) [潘祖仁 1986 高分子化学(北京:化学工业出版社)第 41 页]
- [5] Flory P J 1953 *Principles of Polymer chemistry* (Ithaca , New York : Cornell University Press) p102
- [6] Nicolis G and Prigogine I 1980 *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (Beijing :Science Press) p187 (in Chinese) [G. 尼科利斯 ,I. 普里高津 1980 非平衡系统的自组织(北京:科学出版社)第 187 页]
- [7] Li R S , 1986 *Nonequilibrium thermodynamics and Dissipative Structure* (Beijing :Qinhua university Press) p202 (in Chinese) [李如生 1986 非平衡态热力学和耗散结构(北京:清华大学出版社)第 202 页]
- [8] Balescu R 1989 *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Shanghai :Fudan university Press) p45 (in Chinese) [Balescu R 1989 非平衡态统计力学(上海:复旦大学出版社)第 45 页]
- [9] Flory P J 1953 *Principles of Polymer chemistry* (Ithaca , New York : Cornell University Press) p114
- [10] Flory P J 1953 *Principles of Polymer chemistry* (Ithaca , New York : Cornell University Press) p131
- [11] Zhang Y F Cheng G H 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 539 (in Chinese) [张亚非、陈光华 1996 物理学报 **45** 539]
- [12] Ning Z Y et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 566 (in Chinese) [宁兆元等 2001 物理学报 **50** 566]
- [13] Donnet J B , Voet A 1986 *Carbon Black* (Beijing :Chemistry Industry Press) p108 (in Chinese) [道耐 J B ,沃埃特 A 1986 碳黑(北京:化学工业出版社)第 108 页]

Multiply steady states and nonequilibrium phase transition in chemical vapor deposition process

Yan Gui-Shen^{1,2)} Li He-Jun¹⁾ Hao Zhi-Biao²⁾

¹⁾ *Department of material Science and Engineering ,Northwestern Polytechnical University ,Xi 'an 710072 , China)*

²⁾ *The 43rd Institute of the 3th ,Academy of CASC ,Xi 'an 710025 ,China)*

(Received 16 April 2001 ; revised manuscript received 5 August 2001)

Abstract

This paper is mainly concerned with the mechanism to produce multi – states and nonequilibrium phase transition in chemical vapor deposition (CVD) process. It was discovered that the polymerization reaction in CVD process is a typical nonequilibrium chemical reaction with a bifurcation structure and its steady state model of free radical is fit to the Schlogl model through carefully analyzing the mechanism and experimental results. There are linear and nonlinear areas in the nonequilibrium reaction system , and there is a nonequilibrium phase transition between the two areas. The CVD product in the linear area is different from that in the nonlinear area. The product in the linear area is pyrocarbon and that in the nonlinear area is the carbon black. Further study reveals that the function of deposition rate is linear and has only one formula when the CVD reaction system is in the linear area. But the function of deposition rate will be nonlinear , has multi-solutions and generates a bifurcation structure when the system goes into the nonlinear area. With the reaction condition being far from the equilibrium , the CVD reaction system will select the steady state branch that is far from equilibrium.

Keywords : nonequilibrium chemical reaction , nonequilibrium phase transition , CVD reaction , Schlogl model , pyrocarbon

PACC : 6460C , 8115H , 8260 , 8120V