

超硬无机材料纳米粉末 CVD 合成热力学分析^①

梁叔全 黄伯云 郑子樵

(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

Szépvolgyi J

(Research Laboratory for Inorganic Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, H-1112, Budapest)

摘 要 通过热力学分析研究了超硬无机材料, 如 SiC、Si₃N₄、TiC、TiN 等纳米粉末的化学气相沉积 (CVD) 合成反应过程和核化过程的有关热力学规律。结果表明: 合成物以共价键和以金属键为主的合成反应和化学反应过程对温度、压力均比较敏感, 热力学驱动力随温度变化增加比较明显, 对外压的敏感表现为增大压力对合成反应不利。合成物以离子键为主时, 反应的热力学驱动力随温度变化不明显, 外压的影响也不显著。对于核化过程, 合成物以金属键和离子键为主的体系, 核化所需临界过饱和度较低, $\lg(p/p_0)$ 在 1~10 之间, 而对合成物以共价键为主的体系, 核化所需过饱和度较高, $\lg(p/p_0)$ 约在 15~20 之间, 因实验过程很难达到这样高的过饱和度, 因此合成粉体常以非晶态形式存在, 以降低核化阻力。

关键词 超硬无机材料 纳米粉末 化学气相沉积(CVD) 热力学

纳米无机材料, 因其独特的机械力学性能和工艺性能, 如纳米 SiC-Al₂O₃ 材料的强度高达 1 200 MPa、最高使用温度达 1 200 °C, 而受到无机材料界的高度重视^[1]。制备纳米材料, 首先必须获得合格的纳米粉末, 即颗粒尺寸在纳米量级、最好小于 50 nm, 纯度高, 具有球形或等轴状形貌, 无团聚, 窄的尺寸分布等。由于传统的粉末制备工艺很难满足这些要求, 目前着力开发和研究液相法和气相法。液相法包括共沉淀法, 气溶胶法等, 应用这些方法已成功地制备了 ZrO₂ 等氧化物体系纳米粉末。气相法包括一般的热化学气相沉积法^[2], 等离子气相沉积法和激光诱导的气相沉积法; 该类法已成功地应用于碳化物如 SiC, 氮化物如 Si₃N₄ 等的制备。

本文通过分析计算比较系统地研究了超硬无机材料纳米粉末化学气相沉积合成中, 有关化学反应和核化过程的热力学规律, 并据此对有关的实验事实作了解释。

1 CVD 化学反应过程热力学分析

超硬无机材料纳米粉末 CVD 合成反应, 主要是由易挥发的金属卤化物, 如 SiCl₄、TiCl₄、AlCl₃, 或金属氢化物, 如 SiH₄ 等提供金属源, 非金属组元则据合成产物不同而不同。合成氮化物时, 主要是 NH₃ 或 N₂+H₂ 混合气体。合成碳化物则是用碳氢化合物, 如烷烃、烯烃等。合成氧化物时, 非金属组元为氧。重要的超硬无机材料化学气相沉淀的反应及其有关的热力学关系见表 1。

从表 1 可知, 在热力学上, 所有的反应在所列温度范围内, 均可自发地进行, 即 $\Delta G_T^0 < 0$ 。但进一步的分析发现, 合成反应对温度和压力的敏感程度差异较大, 且相对于合成产物的化学键型特征表现出一定的规律性。如以 $-\partial \Delta G_T^0 / \partial T$ 来表征合成反应的热力学驱动力对温度的敏感性参数, 以 $\Delta \nu$ (反应前后气相组成物摩尔数变化) 来表征合成反应对压力的敏感

① 收稿日期: 1996-02-06; 修回日期: 1996-05-14

梁叔全, 男, 34 岁, 副教授, 硕士

表 1 超硬无机材料 CVD 合成的典型化学反应及有关热力学关系

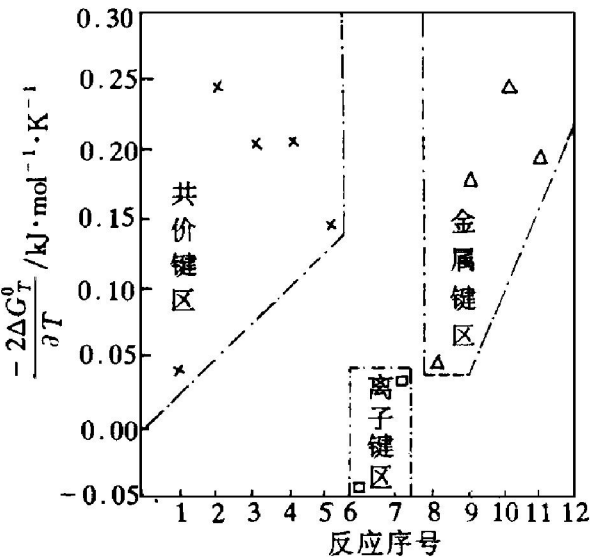
产物键型	化学反应式及编号	摩尔数变化 $\Delta \nu$	ΔG° 与 T 的关系	合成温度范围 / K
共价键	(1) $\text{SiCl}_4 + (2/3) \text{N}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow (1/3) \text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{HCl}$	+ 1/3	$\Delta G^\circ = 25.9 - 0.0414T$	> 626
	(2) $\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{SiC} + 4\text{HCl}$	+ 2	$\Delta G^\circ = 276.0 - 0.2456T$	> 1124
	(3) $\text{SiCl}_4 + (4/3) \text{NH}_3 \longrightarrow (1/3) \text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{HCl}$	+ 5/3	$\Delta G^\circ = 104.0 - 0.2022T$	> 514
	(4) $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{SiC} + 4\text{H}_2$	+ 2	$\Delta G^\circ = -0.1 - 0.2048T$	> 0
	(5) $\text{SiH}_4 + (4/3) \text{NH}_3 \longrightarrow (1/3) \text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{H}_2$	+ 5/3	$\Delta G^\circ = -213.0 - 0.1412T$	> 0
离子键	(6) $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$	0	$\Delta G^\circ = -165.1 + 0.059T$	< 2798
	(7) $\text{AlCl}_3 + (3/4) \text{O}_2 \longrightarrow (1/2) \text{Al}_2\text{O}_3 + (3/2) \text{Cl}_2$	- 1/4	$\Delta G^\circ = -140.2 - 0.0353T$	> 0
金属键	(8) $\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 + (1/2) \text{N}_2 \longrightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl}$	+ 1/2	$\Delta G^\circ = 43.0 - 0.0472T$	> 911
	(9) $\text{TiI}_4 + (1/2) \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{TiC} + 4\text{HI}$	+ 3/2	$\Delta G^\circ = 190.0 - 0.1800T$	> 1056
	(10) $\text{TiI}_4 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{TiC} + 4\text{HI}$	+ 2	$\Delta G^\circ = 293.9 - 0.2462T$	> 1194
	(11) $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3 + (1/2) \text{H}_2 \longrightarrow \text{TiN} + 4\text{HCl}$	+ 3/2	$\Delta G^\circ = 111.2 - 0.1738T$	> 640
	(12) $\text{WCl}_6 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{WC} + 6\text{HCl}$	+ 3	$\Delta G^\circ = -42.1 - 0.3974T$	> 0

性参数,通过表 1 中有关数据整理成图 1 和图 2。由图 1 可见,对于产物以共价键和金属键为主的气相合成反应,热力学驱动力对温度敏感,即随温度增加热力学驱动力增幅较大。而对合成物以离子键为主的合成反应,则热力学驱动力对温度不太敏感,甚至热力学驱动力还有减少的例子,如反应(6)。由图 2 可以看出,对于合成以共价键和金属键为主的气相沉积合成反应,体系压力的增加对合成反应不利。而

对于合成以离子键为主的气相沉积合成反应,压力或没有什么影响,如反应(6),或增压有利于反应进行,如反应(7)。

2 核化过程热力学分析

反应的 Gibbs 自由能变化,只能就化学反应方向提供热力学可行性。实际的材料合成能否进行,还受核化过程热力学的影响,即只要



感性关系曲线

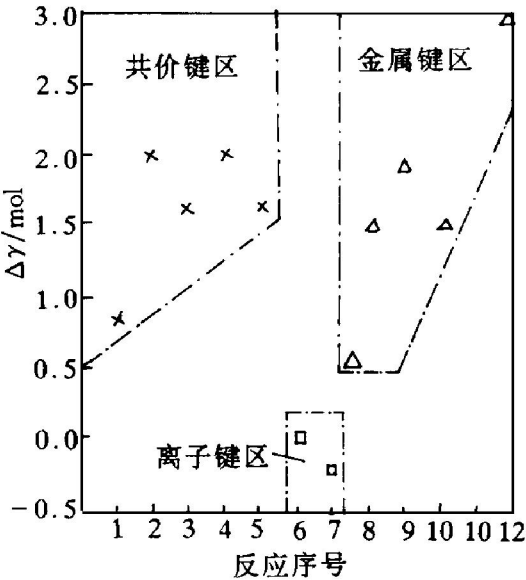


图 2 表 1 中所列反应对合成反应压力的敏感性关系

求热力学驱动力 $\Delta G_T^0 < 0$ 是不够的, 还必须足以克服核化所需活化能。因而要求产物相具有一定的过饱和度, 据物理化学原理

$$\Delta G_T^0 = - RT \ln K_p \tag{1}$$

据表 1 的结果和式(1) 计算 1 273~ 1 573 K 温度范围内的平衡常数及实验中能否有产物合成的结果列于表 2。

表 2 表 1 所列反应在 1 273~ 1 573 K 下平衡常数和产物合成情况

反应 序号	lg K_p			
	1 273 K	1 373 K	1 473 K	1 573 K
1	1.6 ^②	1.7 ^②	1.8 ^②	1.9 ^②
2	1.3 ^②	2.3 ^②	3.0 ^②	3.7 ^②
3	6.0 ^①	6.3 ^①	6.5 ^①	6.8 ^①
4	10.7 ^①	10.7 ^①	10.7 ^①	10.7 ^①
5	15.7 ^①	15.5 ^①	14.9 ^①	14.4 ^①
6	3.7 ^①	3.4 ^①	2.8 ^①	2.4 ^①
7	7.6 ^①	7.2 ^①	6.8 ^①	6.5 ^①
8	0.7 ^②	0.8 ^②	0.9 ^②	1.0 ^②
9	1.6 ^②	2.2 ^②	2.7 ^②	3.1 ^②
10	0.8 ^②	1.7 ^②	2.4 ^①	3.1 ^①
11	4.5 ^①	4.8 ^①	5.1 ^①	5.4 ^①
12	22.5 ^①	22.4 ^①	21.3 ^①	21.2 ^①

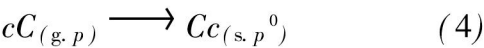
①—有产物粉末合成; ②—没有粉末合成

由表 2 可见, 对于合成以共价键为主的 CVD 反应, 大约要求 $\lg K_p > 6$ 。而对于合成以离子键和金属键为主的粉末, CVD 合成反应, 大约要求 $\lg K_p > 2$ 。造成这一差异的原因在于其表面能约为后者的 2~ 3 倍, 因而要求前者有更高的过饱和度。

假设核化过程均匀地进行, 且形成球形核, 据经典核化理论, 形成稳定的最小核坯直径为 D^* , D^* 与表面张力 ν_{sv} 和气固相变单位体积自由能变化 ΔG_v 的关系如

$$D^* = 4 \nu_{sv} / \Delta G_v \tag{2}$$

在热力学上表 1 所列反应可用如下通式表示:



据物理化学原理

$$\Delta G_v = RT \ln (p/p^{\circ})/V \tag{5}$$

式中 V 凝聚态相的摩尔体积, p/p° 合成温度 T 下产物的过饱和度。综合(2)、(5)可得

$$D^* = 4 \nu_{sv} V / [RT \ln (p/p^{\circ})] \tag{6}$$

据经典的核化理论^[3], 稳定态下的核化速率为

$$I = 7.5 \times 10^{20} p \cdot \exp\{-17.5 \times 10^{21} V \nu_{sv}^3 / [T^3 \ln^2(p/p^{\circ})]\} \tag{7}$$

式中 p 的单位为 Pa, ν_{sv} 的单位为 $J \cdot cm^{-2}$, T 为绝对温度 K。由此式可能估算出 CVD 合成反应临界过饱和度。考虑到离子键和金属键平衡常数与合成情况有一定的共性, 拟以 TiC 为代表进行计算。共价键产物合成以 Si_3N_4 为代表进行计算。计算中, TiC 的摩尔体积为 $12.2 cm^3$, 表面张力为 $1.19 \times 10^{-4} J \cdot cm^{-2}$, Si_3N_4 的摩尔体积取 $40.0 cm^3$, 表面张力取 $2.5 \times 10^{-4} J \cdot cm^{-2}$ ^[4]。计算中所取蒸气压值列于表 3。

表 3 1 200~ 1 500 K 温度范围内 Si_3N_4 , TiC 蒸气压值 (Pa)

材料	温度/K			
	1200	1300	1400	1500
TiC	9.2×10^{-13}	8.7×10^{-12}	4.3×10^{-10}	1.3×10^{-8}
Si_3N_4	2.8×10^{-4}	5.1×10^{-3}	5.1×10^{-2}	4.3×10^{-1}

将有关参数代入式(7), 计算结果列于表 4 和表 5 之中。由表 4 可见, 对于 Si_3N_4 要达到相当的核化速率, 要求的过饱和度($\lg p/p^{\circ}$) 分别为: 21, 19, 17.5, 16。显然表 1 中反应 1、3、5 的 $\lg K_p$ 均未达到这种过饱和度水平。但实验证明反应(3) 和反应(5) 确实合成了 Si_3N_4 。这主要是由核坯的无定形化和吸附其它元素, 如 H、Cl 等造成的。核坯的非晶化使 ν_{sv} 减小, 这是因为从结构上讲, 无定形态与气态结构差异小, 因而 $\nu_{sv}^{非晶态核}$ 小于 $\nu_{sv}^{晶态核}$ 。假设非晶态核在结构上与晶界相同, 因此可以用晶界能近似估算 $\nu_{sv}^{非晶态核}$ 。据界面能与表面能

表 4 1200~ 1500 K 下 Si₃N₄ 形核速率与过饱和度关系

lg p/p°	1200 K	1300 K	1400 K	1500 K
10	1.79×10^{-176}	1.08×10^{-129}	3.50×10^{-95}	6.80×10^{-69}
15	2.90×10^{-51}	1.16×10^{-28}	1.30×10^{-12}	6.60×10^0
16	4.30×10^{-38}	2.72×10^{-18}	1.30×10^{-3}	3.30×10^8
17	7.60×10^{-24}	5.19×10^{-9}	9.00×10^4	1.90×10^{15}
18	4.30×10^{-17}	6.38×10^{-1}	6.80×10^{11}	1.80×10^{21}
19	1.60×10^{-8}	9.23×10^6	9.30×10^{17}	4.10×10^{25}
20	6.20×10^{-1}	2.37×10^{13}	3.10×10^{23}	3.00×10^{31}
21	4.10×10^6	1.43×10^{19}	3.10×10^{28}	8.70×10^{35}

的关系

$$\nu_{sv}^{非晶态核} = \nu_{gb}^{晶界} = 2 \nu_{sv}^{晶态核} \cos \varphi / 2 \quad (8)$$

式中 φ 为晶界与自身蒸气平衡的二面夹角, 一般大于 150° , 因此 $\nu_{gb}^{晶界}$ 约为 $\nu_{sv}^{晶态核}$ 的 1/3, 对于 Si₃N₄ 约为 $8.33 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。据上述计算方法重新估算 Si₃N₄ CVD 合成的临界过饱和度分别为 $\lg p/p^{\circ} = 6.5$ (1200 K)、6 (1300 K)、5 (1400 K)、4.5 (1500 K)。这样的过饱和度对于表 1 中反应(3)和(5)显然是满足的。

图 3 为 SiCl₄/NH₃ 摩尔比为 70、功率为 3 kW 条件下射频等离子 CVD 合成纳米 Si₃N₄ 的红外吸收谱(IR)。由谱图可见, 除了 Si₃N₄ 特有的 Si-N 键外, 还有 Si-H 等次要键。该合成粉体的典型形貌如图 4 所示。假设形成非晶态核, 根据上面的讨论在 1200 K 为 2.68 nm、1300 K 为 2.68 nm、1400 K 为 2.98 nm、1500 K 为 3.10 nm。由图 4 可知, 上述合成粉末中有相当一部分粉体尺寸非常细小, 基本上在上面讨论的数量级。

有关 TiC 的计算结果列于表 5。由表可见,

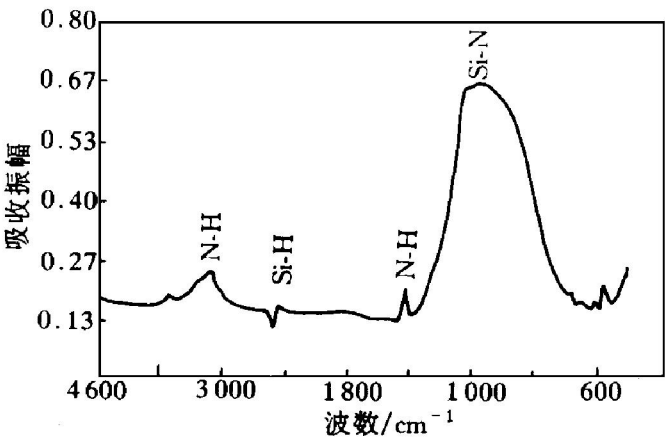


图 3 CVD 合成 Si₃N₄ 粉末的典型 IR 谱图

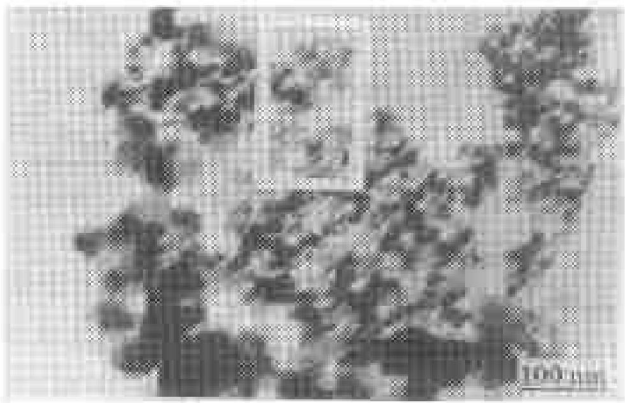


图 4 等离子 CVD 合成 Si₃N₄ 的形貌

表 5 1200~ 1500 K 下 TiC 形核速率与过饱和度的关系

lg (p/p°)	1200 K	1300 K	1400 K	1500 K
3	4.7×10^{-25}	3.9×10^{-18}	3.7×10^{-9}	1.6×10^{-3}
4	4.7×10^{-15}	3.0×10^{-8}	7.1×10^{-1}	2.2×10^4
5	2.7×10^{-6}	1.3×10^{-2}	6.4×10^4	5.3×10^8
6	8.8×10^{-2}	1.3×10^2	2.5×10^8	9.0×10^{11}
7	2.9×10^2	2.0×10^5	2.3×10^{11}	6.3×10^{14}
8	2.8×10^5	1.2×10^8	9.5×10^{13}	2.0×10^{17}

以金属键为主的 TiC CVD 合成, 其所需过饱和度和比 Si_3N_4 要小得多, 在温度 1200、1300、1400 以及 1500 K 下, 具有较大的核化速率, $\lg p/p^\circ$ 分别该为 8、7、5.5 和 4.5, 因此预计其 CVD 合成比 Si_3N_4 要容易得多。

3 结论

(1) 表 1 中所列反应, 热力学驱动力 ($-\Delta G_T^0$) 对温度的变化对于合成物为共价键和金属键为主的 CVD 合成反应, 大多数 ΔG_T^0 随温度变化较大, 而以离子键为主的合成物, CVD 反应起伏不大。

(2) 对压力的敏感性, 对合成物以共价键和金属键为主的 CVD 合成反应, 体系压力增加对合成不利; 而对合成物为以离子键为主的 CVD 合成反应, 增大压力对合成有利。

(3) CVD 合成反应能否进行还与合成物键性和平衡常数有关。对于合成物为以共价键为主的 CVD 合成反应, 平衡常数 $\lg K_p > 4$ 或更高才能合成; 而对于合成物为离子键或金属键为主的 CVD 合成反应, 其平衡常数 $\lg K_p > 2$ 是其必要条件之一。

(4) 合成粉末的临界尺寸十分细小, 在 5 nm 以下, 产物的非晶化和对其它元素的吸附有利于降低对临界过饱和度的要求, 有利于合成纳米级超硬无机材料粉体。

参考文献

- 1 郭景坤, 徐跃萍. 硅酸盐学报, 1992, 20(3): 286.
- 2 Siegles R W, Ramasamy S. J Mater Res, 1988, 3(6): 1367.
- 3 Adamson A W. Physical Chemistry of Surface. Johe Wiley, 1982: 322.
- 4 日本化学会编, 董万堂等译. 无机固相反应. 北京: 科学出版社, 1985: 219.

THERMODYNAMIC ANALYSES FOR SUPERHARD INORGANIC MATERIAL NANOSIZED POWDER CVD SYNTHESIS PROCESSES

Liang Shuquan Huang Baiyun Zheng Ziqiao

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha, 410083

Szépölggyi J

Research Laboratory for Inorganic Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, H-1112, Budapest

ABSTRACT Thermodynamic analyses for the superhard inorganic material, such as SiC, Si_3N_4 , TiC, TiN and so on, nanosized powder CVD synthesis processes were made systematically. For the metallic and the covalent bonding compounds, the synthesis reaction thermodynamic driving forces increased with the synthesis temperature considerably, compared with the ionic bonding compound synthesis reaction. The system pressure increase was of noticeable negative influence on the metallic and covalent bonding compound synthesis, but for the ionic compounds, its effect could be neglected. During the nucleation processes, the critical supersaturation for the metallic and the ionic bonding compound synthesis reaction was about 1~10, much lower than that for the covalent bonding compound synthesis, which was in the range of 15~20. In practice, it was impossible for the covalent bonding compound synthesis reaction to meet the above requirement. Therefore, in most cases the as-synthesized powder exists in amorphous state to reduce the nucleation activation energy.

Key words inorganic compounds nanosized powder CVD synthesis thermodynamic analyses

(编辑 朱忠国)