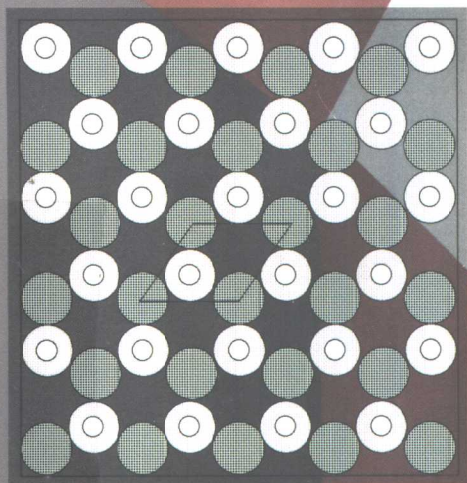


非平衡 定态相图

—人造金刚石的低压气相生长热力学

王季陶 著



科学出版社



国家自然科学基金委员会资助出版

非平衡定态相图

——人造金刚石的低压气相生长热力学

王季陶 著

国家自然科学基金委员会

优秀研究成果专著出版基金资助

科学出版社

2000

Bbq22/06

内 容 简 介

本书作者根据现代热力学的基本表达式,提出了激活低压金刚石气相生长的热力学耦合模型,同时在相图研究领域中和建立了非平衡定态相图理论及计算方法,并为大量实验数据所证实。

本书可供有关物理、化学、材料、生物及工程科学等学科的教学、科研及工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

非平衡定态相图——人造金刚石的低压气相生长热力学/王季陶著. -北京:科学出版社,2000

ISBN 7-03-007945-0

I. 非… II. 王… III. 金刚石-人工合成-气相生长-耦合-热力学模型 N. TQ164.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 63483 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000 年 3 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000 年 3 月第一次印刷 印张:7

印刷:1—1000 字数:179 000

定价:15.50 元

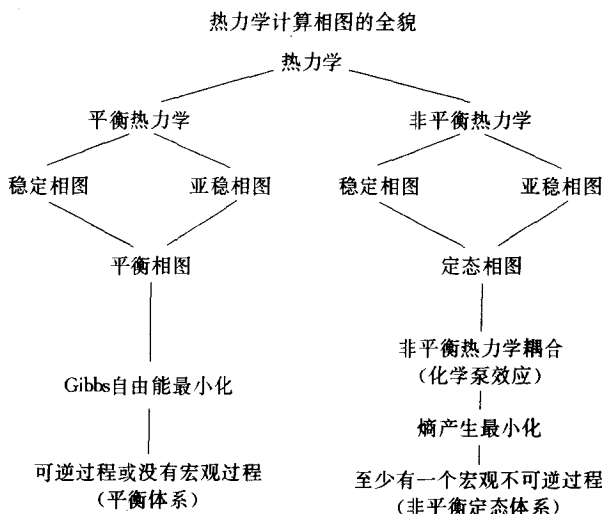
(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

非平衡定态和相图在热力学研究中都有非常明确的定义,因此对应于非平衡定态体系的相图就应该称之为非平衡定态相图。非平衡定态相图这一术语是本书作者在 1994 年底首次提出的。一般来说,非平衡体系中不断发生变化,不存在固定的物相状态关系。但对于多相的非平衡定态体系来说,整个体系中各种物相状态不再随时间而变化。因此物相与温度、压力及组分浓度之间也必然存在着某种固定的状态关系,这种固定的状态图就是非平衡定态相图,也可以简称为定态相图。它与以往的平衡体系相图的本质区别在于,平衡相图对应于平衡体系,平衡体系中没有宏观过程或反应发生;而非平衡定态相图对应于非平衡定态体系,在非平衡定态体系中稳定地进行着宏观过程或反应。平衡体系可以看作非平衡定态体系中的一个特例,即宏观过程或反应的速率为零的特例。因此非平衡定态相图是对经典平衡相图理论的突破与发展,具有更广的含义。

定态相图计算的理论依据是 Prigogine 在 1945 年提出的非平衡定态熵产生最小化原理,由此我们可以推导出在等温等压下非平衡定态时 Gibbs 自由能耗散的最小化。当我们把超平衡原子氢缔合的自由能耗散最小化因素结合在激活石墨热力学数据中,并用以代替通常的石墨数据,就可以利用常规的 Gibbs 自由能最小化热力学程序来计算非平衡定态相图。定态相图是非平衡热力学开展量化相图计算的一个新领域。它的一些基本要点可以用以下的图表来简单表示。

非平衡定态相图的产生是最新科学技术发展的结果。它产生的直接原因是激活低压人造金刚石新技术的出现。众所周知,在碳



的平衡相图中,低压时金刚石是亚稳相,而石墨是稳相。长期以来在经典热力学中似乎认为在低压下从石墨制造金刚石是不可能的。1970年前后前苏联 Deryaguin, Spitsyn 和 Fedoseev 等人成功地实现了在激活低压条件下从石墨到金刚石的转变,并在 1976 年公开发表了在非金刚石衬底上气相生长金刚石美丽晶体的照片。具体的方法是通过激活产生的超平衡氢原子和石墨作用生成碳氢化合物气体,碳氢化合物再分解生长得到金刚石,石墨的腐蚀和金刚石的气相生长是可以同时发生的。在当时几乎没有其他学者相信这一开创性的成果,在西方甚至有人把它取笑为“点金术”,即认为是根本不可能实现的。1980年前后,日本 Setaka 等重复证实这一成果。美国学者 Roy 在 1984 年参观了 Setaka 实验室后,回到美国重复实验,在 1986 年宣布取得成功,于是引发了全世界的激活低压人造金刚石的研究热潮。但是直到 1990 年 2 月在 *Science* 上的一篇总结性评论还明确指出,所有当时已提出来的理论模型,都存在某些方面与实验事实不符。1990 年 4 月在美国 San Diego 召开的第八届国际薄膜会议的金刚石分会上,本书作者作为该分会第一天第一个报告人宣读作者和 Jan-Otto Carlsson 合作提出的化

学泵理论模型。在 1994 年底作者和郑培菊对该模型又作了重要的改进和完善工作,提出激活低压金刚石气相生长的非平衡热力学耦合模型,并完成了一系列非平衡定态相图的计算,理论结果与文献上的实验数据符合极为良好,也为非平衡定态相图理论打下了坚实的基础。

尽管非平衡热力学耦合理论模型取得明显的成功,但是激活低压气相生长金刚石新技术仍然长时间地被看成是很“神秘”的。直到前不久还有人把它看成似乎是“违反热力学第二定律”的“热力学悖论”。科学的发展有时是很奇妙的。原来在低压下从石墨制取金刚石是一个负熵产生的反应。其实只要同时发生另一个正熵产生反应或过程(例如超平衡氢原子缔合成氢分子)相互耦合而且总熵产生是正,就不违反热力学第二定律。这种情况早在 30 年代就被称为反应耦合或热力学耦合。可是 60 多年来一直没有找到反应耦合的真正实验定量证明。激活低压金刚石就成为第一个能够定量化计算的包含负熵产生反应的反应耦合实例。

早在 40 年代人们就意识到生命现象和负熵有紧密的联系,当时就推测有机体是依靠不断从环境吸取负熵来维持生命的。但是当时的负熵只是一个不明确的笼统概念,既缺少明确的定义,又缺少定量化的证明,因而也一直存在生命是否违反第二定律的猜测。低压下从石墨转变成金刚石既是一个负熵产生的反应,又是一个依靠气固多相界面上的反应耦合不断地从环境吸取负熵流实现体系负熵变的反应。这在本书中也首次得到了定量化的证明。因此,通过生物膜表面上客观存在的大量界面耦合反应来实现有机体不断从环境吸取负熵流实现体系的负熵变也是完全可能的。由于负熵产生、负熵流和体系的负熵变都是反应耦合(特别是多相界面上的反应耦合)从不同角度处理得到的结果,因此采用总括的负熵来表达生命的特征还是可以的。必须指出,负熵不是生命的唯一特征,也不是具有负熵特征的就一定是生命。激活低压金刚石气相生长就是一个非生命体系的典型例子。如果有人简化地说,生命就是

负熵,那末还应该补充一句,负熵并不一定等于生命。对激活低压金刚石气相生长的研究居然和生命现象发生了联系,这是前所未料的,也是十分有趣的。

作者在 90 年代多次参加化学汽相淀积(CVD)、薄膜、金刚石、材料、计算相图等方面的国际系列学术会议,并在 1996 年专程会见了 1977 年诺贝尔奖获得者、非平衡热力学创始人之一 Prigogine,都证实非平衡定态相图是我们首创的一个全新领域,并在本书中较系统地加以论述。

第一、二章是本书有关的热力学基础及有关的最新发展情况。第一章中有一个基本的观点,热力学 $\neq$ 经典热力学 $\neq$ 平衡热力学,第二章中强调现代热力学的存在,现代热力学 $\neq$ 非平衡热力学,它们都有严格区别和界限。本书中虽有一些数学推导和公式,但并不算太多。如能在看完本书后,感到非生命体系的负熵产生反应和非平衡定态相图,甚至有关的生命现象并不“神秘”,这将是本书作者的很大欣慰。非生命体系中由反应耦合推动的负熵产生反应以及从环境中不断吸取负熵的实例还可以在激活低压气相生长 c-BN 和 CN_x 等反应中找到。从石墨制取 C_{60} 和其他布基碳球及碳管系列,以及日光照射 TiO_2 引发水分解生成氢和氧等反应也都是负熵产生反应,但这些负熵产生反应是依靠其他形式的能量输入而不一定是由另一个反应通过耦合来推动的。对本书所涉及的理论和叙述上的不足之处欢迎提出宝贵的意见。

本书初稿于 1998 年 3 月完成,在出版基金申请的 9 个月以及和出版社签订合同的 4 个月中又作了修改和补充。先后参加过本书有关项目研究或合作的有瑞典 Uppsala 大学 Jan-Otto Carlsson、复旦大学测试中心郑培菊、同济大学应用数学系黄忠强、复旦大学电子工程系 CVD 研究室张卫、王浩、曹传宝、杨清河、万永中、刘志杰、张剑云、丁士进、王鹏飞等教师和同学。

衷心感谢国家自然科学基金委员会、国家“863”高技术新材料专家委员会、国家教育部科技司和外事司、国家科学技术部基础研

究司以及瑞典技术发展局给予和曾经给予的资助。深信中华民族有创新能力,有能力开拓新的科技领域,激励民族进步和推动国家兴旺发达,屹立在世界民族之林。

王季陶

1999年8月于复旦大学

上海邯郸路220号[邮编:200433]

电话: +86 21 65642389

Email: jtwang@fudan.ac.cn

目 录

前言

第一章 经典热力学基础	1
一、经典热力学	1
二、经典平衡热力学	4
三、经典热力学中的非平衡热力学	8
四、变化方向和限度的判据	9
五、Gibbs 自由能与温度、压力的关系	10
六、化学势与温度、压力的关系	13
七、化学反应中 Gibbs 自由能的变化	17
参考文献	20
第二章 现代热力学基础	21
一、现代热力学基本定律的表达形式	21
二、非平衡热力学的若干基础概念	24
三、局域平衡假设	27
四、熵值的计算	29
五、热力学的三个分支领域	33
六、Onsager 倒易关系式	35
七、Prigogine 熵产生最小化原理	40
参考文献	42
第三章 高压法人造金刚石和金刚石晶核的低压气相生长 ..	43
一、人造金刚石的早期历史	43
二、热力学的预测	45
三、高压法的成功	48
四、低压人造金刚石的早期探索	53
五、气相生长的热力学条件	54
六、金刚石晶核的低压气相生长	60
参考文献	63

第四章 激活低压气相生长人造金刚石	64
一、激活低压气相生长法成功	64
二、激活低压气相生长法的装置原理	68
三、超平衡原子氢择优腐蚀的动力学模型	71
四、动力学控制模型	72
五、80年代的一些热力学理论模型	74
参考文献	81
第五章 化学泵模型	83
一、化学泵模型的基本物理思想	83
二、化学泵的机理	83
三、化学泵反应表达式	86
四、化学泵效应的具体计算方法	87
五、结果与讨论	88
六、推进传统观念的某些改变	92
参考文献	96
第六章 非平衡热力学反应耦合模型	97
一、激活低压金刚石气相生长的反应耦合	97
二、激活石墨的热力学数据推导	99
三、非平衡定态相图新概念	104
四、非平衡定态相图的计算原理	106
五、非平衡定态相图的计算方法	109
六、计算结果和讨论	113
参考文献	119
第七章 C-H 和 C-O 等二元体系的非平衡定态相图	121
一、C-H 二元体系的 $T-X$ 非平衡定态相图	121
二、C-H 和 C-O 体系的 $T-P-X$ 非平衡定态相图	127
三、其他二元和赝二元体系的非平衡定态相图	130
参考文献	132
第八章 C-H-O 等三元体系的非平衡定态相图	134
一、Bachmann 的 C-H-O 体系经验相图	134
二、C-H-O 三元体系的非平衡定态投影相图	136
三、温度、压强范围对 C-H-O 三元投影相图的影响	140

四、C-H-O 三元体系的截面相图	144
五、C-H-X 三元体系的非平衡定态相图	146
参考文献	147
第九章 反应耦合原理和六十多年的争论	150
一、反应耦合原理的理论推导	150
二、反应耦合原理在生命体系中的应用	152
三、在化学领域引发的争论	157
四、“平衡点转移”与“反应耦合”的混淆	158
五、“热力学耦合”还是“动力学耦合”	160
六、非生命体系中的反应耦合	162
七、反应耦合的机理	162
参考文献	165
第十章 90 年代的其他模型及热力学动态	166
一、“统一势垒”模型	166
二、荷电团簇模型	178
三、金刚石低压气相生长的其他热力学探讨	179
四、热力学领域其他值得注意的问题	181
参考文献	184
第十一章 结语、进展及展望	186
一、热力学第二定律的现代表达形式	186
二、负熵产生反应和反应耦合的定量证明	190
三、定态相图的全新领域	198
四、生命的特征之一——不断地从环境吸取负熵	200
五、进一步的发展、应用和展望	205
参考文献	206
附录 作者王季陶等的有关论著目录	208

第一章 经典热力学基础

一、经典热力学

经典的热力学是从 19 世纪中叶开始逐步建立的。热力学第一定律的建立可以作为热力学开端的一个标志。大约在 1850 年前后,由 James Prescott Joule(1818—1889 年)提出的热功当量逐步发展成为公认的能量守恒定律,即“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,在转化中,能量的总量不变。”也就是说,“能量不可能在一个体系内部产生出来或者消灭掉”。这就是热力学的第一定律。

这在当时处于工业革命的欧洲是具有现实意义的。当时不少人试图制造出一种机器,用它来对外不断提供能量,而它本身不需外界供给能量。这就是所谓“第一类永动机”。这显然是违反能量守恒定律的。所以,热力学第一定律的另一种表达形式就是,“第一类永动机是不可能造成的”。至今也没有发现任何事实与这一人类经验总结的规律相违背,这就是热力学第一定律最有力的客观证明。

第一定律的数学表达式可以写成体系内能的变化 dU (增加时为正,减少时为负,以下对其余状态函数类同) 等于体系吸收的热量 δQ 减去对外所作的功 δW , 即

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-1)$$

孤立体系与环境没有功和热的交换,也没有物质的交换。所以对孤立体系

$$dU = 0 \quad (1-2)$$

或者说孤立体系的内能恒定。

在人们知道设计制造第一类永动机只是一个幻想以后,又有

人希望把蒸汽机的热效率提高到 100%，也就是希望把单一热源取来的热量全部变成对外做功。如果这种设想能够实现，那末可以设想从海洋中取出热量来对外做功。只要使整个海洋温度降低 0.01K，所得到的能量，就可以使全世界的机器开动上百年。此外如果把热能 100%地变为功，做功后能量最终还可能转化成熟，这样也成为另一类的永动机。这种永动机就称为第二类永动机。这类永动机没有违反热力学第一定律。但是也从来没有人能够实现它。从大量的经验或失败中总结出另一条基本规律，这就是热力学第二定律。

热力学第二定律的一种简单表达方式就是“第二类永动机不可能设计制造出来的。”描述更清楚一些的形式就是“不可能从单一热源中取出热量，使之完全转化为功，而不发生其他的变化。”这是 Lord Kelvin(原名 William Thomson, 1824—1907 年)在 1852 年提出的说法。1854 年 Rudolf Clausius(1822—1888 年)对第二定律所提出的说法是：“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化。”这些说法都是等同的。

热力学第二定律对孤立体系(或绝热体系)的数学表达式是

$$dS = 0 \quad (\text{可逆过程}) \quad (1-3)$$

$$dS > 0 \quad (\text{不可逆过程}) \quad (1-4)$$

即孤立体系的熵 S 永远不会减少，所以第二定律又称为熵增加原理。其中体系熵的变化 dS 的定义是：体系在可逆过程中吸收的热量 δQ_R 除以绝对温度 T ，即

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1-5)$$

必须注意，实际过程都不是可逆过程。实际过程体系吸收的热量 δQ 除以温度 T 并不等于 dS 。只有可逆过程才是等号，即

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1-6)$$

式(1-6)同样也是第二定律的表达形式。

在 20 世纪初，H. W. Nernst(1862—1941 年)等人又进一步提

出热力学第三定律,即绝对温度标的绝对零度(0 K)不能达到原理:“不能用有限的步骤把一个物体的温度降低到 0K。”所以绝对温度 T 永远是正值。把式(1-6)与式(1-5)相比较,就可以知道初态与终态相同的情况下,可逆过程中体系吸收的热量 δQ_R 永远大于不可逆过程中体系吸收的热量 δQ 。同样,根据能量守恒定律可知,只有可逆过程体系才可能对外作最大的功。

热力学是研究由大量粒子(例如: 6.023×10^{23} 数量级)所组成的体系宏观性质变化的相互关系,亦即研究热和功或其他形式能量之间的转换关系,也包含研究体系变化以及这些物理量变化时,引起的体系状态的变化。在热力学中用以描述体系状态的参数,称为状态参数。当体系处于一定状态时,体系的性质只决定于体系所处的状态而与体系的历史无关。当体系的状态发生变化时,体系的一系列性质也会发生变化。改变的多少,只与体系的初态和终态有关而与变化途径无关。在热力学中把表征这些性质的物理量称为状态函数。热力学的状态函数可以分为两类:一类函数的数值与体系中包含的物质质量无关,如温度和压强,称为强度量;另一类函数的数值与体系中包含的物质质量有关,如体积、质量和内能等,称为广延量。

综上所述,经典热力学的基本定律就是热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律。热力学第一定律和第二定律常用的数学表达式是:

$$\text{第一定律} \quad dU = \delta Q - \delta W \quad (1-7)$$

和第二定律,对孤立体系(或绝热体系)

$$dS = 0 \quad (\text{可逆过程}) \quad (1-8)$$

$$dS > 0 \quad (\text{不可逆过程}) \quad (1-9)$$

$$\text{其中} \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1-10)$$

从热力学第三定律可以知道 T 永远是正值,还可以求出熵值的绝对值。但第三定律主要涉及到低温下物质的状态等,本书中将不再进一步展开讨论。

二、经典平衡热力学

从 19 世纪中叶到 20 世纪初,在热力学第一定律和第二个定律基础上演绎出一个庞大、严谨和系统的平衡热力学,因此平衡热力学也可以称为经典平衡热力学。但是人们很容易在经典热力学与平衡热力学之间划上等号,或者把平衡热力学或经典热力学认为是热力学的全部。这是值得注意的问题。众所周知,热力学第二定律由等式与不等式两部分组成。等式适用于平衡体系或只有可逆过程的体系,而不等式适用于非平衡体系和有不可逆过程的体系。所以经典热力学从一开始就包含了平衡热力学与非平衡热力学两个部分。由于对应于平衡热力学的第二定律是一个等式,即 $dS=0$, 因此和第一定律 $dU=\delta Q-\delta W$ 的等式一起发展成为经典平衡热力学。而对应于非平衡热力学的第二定律是一个不等式,即 $dS>0$ 。不等式给进一步定量地计算与推导带来很大困难。所以非平衡热力学在很长时间中处于低沉的状态,或者没有引起人们的足够重视。同时也应该指出,经典平衡热力学的系统发展也为非平衡热力学提供了很好的基础。非平衡热力学中不少基本概念与函数之间关系,仍然离不开平衡热力学。所以要进一步讨论非平衡热力学之前,还得对平衡热力学以及整个热力学领域中若干问题作些基础性的了解和讨论。要具体讨论研究对象时,不得不把相互联系着的整体世界中直接讨论的某个部分划分出来,称之为体系。而把其他部分称之为环境。如果体系与环境之间没有物质和能量的交换,就称为孤立体系。如果体系和环境之间只有能量交换而没有物质交换,就称为封闭体系。如果体系和环境之间既有能量,也有物质的交换,就称为开放体系。

最基本的热力学参变量或状态函数有:温度 T , 压强 p , 体积 V , 内能 U 和熵 S 。为了在不同条件下使用方便,还引入焓 H 。H. L. P. van Helmholtz (1821—1894) 和 J. Willard Gibbs (1839—1903) 又引入了两个状态函数,就是现在的 Helmholtz 自由能 F ,

和 Gibbs 自由能 G 。这三个派生状态函数的定义是

$$H = U + pV \quad (1-11)$$

$$F = U - TS \quad (1-12)$$

$$G = H - TS \quad (1-13)$$

为了记忆方便,可以用下边的图形来表示:

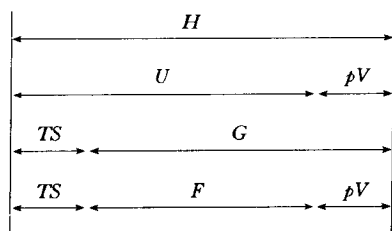


图1 若干热力学函数之间的关系

先讨论封闭体系。封闭体系的第一定律的表达式是

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-14)$$

为了区别体积膨胀功 $p dV$ 和其他形式的功 $\delta W'$, 又可以写成

$$dU = \delta Q - p dV - \delta W' \quad (1-15)$$

按照 H 的定义, 也可写成

$$dH = \delta Q + V dp - \delta W' \quad (1-16)$$

从式(1-15)和式(1-16)可以清楚地看到 U 和 H 的物理意义。在等容过程中没有非膨胀功时, 体系内能的减少 $-dU$ 就等于这一过程体系放出的热量 $-\delta Q$ 。在等压过程中没有非膨胀功时, 体系焓的减少 $-dH$ 就等于这一过程体系放出的热量 $-\delta Q$ 。

对平衡体系和可逆过程第二定律是

$$TdS = \delta Q \quad (1-17)$$

再按照 H, F 和 G 的定义, 把封闭体系可逆过程中第一、第二定律的联合表达式写成

$$dU = TdS - p dV - \delta W' \quad (1-18)$$

$$dH = TdS + V dp - \delta W' \quad (1-19)$$

$$dF = -SdT - p dV - \delta W' \quad (1-20)$$

$$dG = -SdT + V dp - \delta W' \quad (1-21)$$

从式(1-20)和式(1-21)也可以清楚看到 F 和 G 的物理意义。例如等温等容时,体系 Helmholtz 自由能减少 $-dF$ 等于可逆过程中对外所作的非膨胀功 $\delta W'$ 。又如等温等压时,体系 Gibbs 自由能的减少 $-dG$ 等于可逆过程中对外所作的非膨胀功 $\delta W'$ 。

对封闭体系可逆过程没有非膨胀功时,式(1-18)~(1-21)这四个热力学基本公式还可以简化成

$$dU = TdS - pdV \quad (1-22)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (1-23)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (1-24)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1-25)$$

同时可以看到, U, H, F 和 G 都是能量的量纲。实际上都是在不同条件下,判别能量高低和体系变化方向的能量因素,以及可以放出热量或做出最大的非膨胀功的程度和因素。

式(1-22)和式(1-25)都是一些全微分的表达式,由此很快可以写出一系列有用的公式如下:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (1-26)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (1-27)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (1-28)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1-29)$$

再利用状态函数的全微分特性可以从式(1-26)~式(1-29)得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (1-30)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (1-31)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1-32)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1-33)$$