

# 超越金刚石的探索

林 鸿 溢

(北京理工大学电子工程系 北京 100081)

21世纪正向我们走来,人类社会正处在世纪之交的转变年代,在这个关键年代各国都在制定21世纪的国家关键技术.最近德国研究和技术部组织科学家研讨后,提出21世纪初的关键技术有:新材料技术、微电子技术、纳米技术、光子学、显微系统技术、软件技术、纳米电子学、细胞生物技术和管理技术等.可以看出,新材料技术是21世纪初首要的关键技术.有人指出,21世纪是材料科学技术的世纪.近年来,材料科学技术确实有许多重大的新进展.突出的事件有金刚石低压合成技术、高温超导体、多孔硅材料、富勒碳和纳米材料技术等相继涌现,使全世界材料科学技术领域呈现一派生机勃勃的景象,为人们在世纪之交的关键转变年代,增添几分憧憬、几分遐想.

新近一种世界上最硬的新材料——氮化碳( $\beta$ - $C_3N_4$ )问世,迅速引起全世界科学界和工程技术界的强烈反响和巨大震动.

1993年7月,美国哈佛大学传出轰动性的科技新闻:利用Nd:YAG激光溅射技术研制成功氮化碳薄膜.分析表明,新材料具有 $\beta$ - $C_3N_4$ 结构,而具有这种结构的晶体硬度将超过目前世界上最硬的金刚石晶体,成为首屈一指的超硬新材料.

## 一、超硬的本质分析

预言未知物质的硬度,首先要对硬度作定义,野外地质工作者使用莫氏标度测量硬度,是一种用相互刻划的方法来鉴别矿石的硬度.如方解石(莫氏硬度为3)能刻划滑石(莫氏硬度为1),而方解石能被石英(莫氏硬度为7)所刻划等等.在实验室可以用标准化的仪器精确测量硬度.实际上是把硬度与材料的不可压缩性相联系,也就是物质的抗压能力.越硬的材料,施加压力时体积改变越小,用体积弹性模量来

表征这种特性.

经过广泛的测量结果表明,金刚石(钻石)能刻划所有的材料,也就是说,没有什么材料能抵得住钻石的挤压.所以,1822年金刚石被公认硬度为10.完美至高,无瑕可击,成为硬度的基准.这一标度一直延续至今,已经174年了.

为什么金刚石如此坚硬?为什么金刚石的体积弹性模量如此高?大家知道,钻石是由碳原子组成的,由碳原子组成的还有石墨.钻石戒指可以轻易刻划玻璃板,而石墨铅笔在纸张上轻轻一画,石墨笔芯便被蹭下来一层.一硬一软,其原由是二者的晶体结构不同之故.

金刚石晶体中,每个碳原子周围都有4个碳原子与之相联系,这4个原子分别位于晶体结构4面体的4个顶点.这种结构十分紧凑、紧密;而石墨晶体中,碳原子处于6边形的6个顶点,众多6边形堆积成巨大的薄层状结构,每层之间以弱键连接,结构松软,层之间稍有应力即可滑动,所以可以作为铅笔的笔芯,甚至可以成为固体滑润剂.二者都是由碳原子组成,但由于结构不同性质有很大的差异.显然,材料的性质取决于材料的晶体结构.

那么,晶体结构取决于什么?实际上,每种可能的晶格总是与储存在化学键中的总能量相联系.然而在任意给定的结合压力和温度条件下,只能形成可能的晶格结构中总能量最低的那种晶格.

晶格的能量与原子的间距密切相关.对石墨晶体加热,提供热能,石墨晶体中的碳原子将振动得更加激烈,使原子间的距离增大.如果同时增大压力,对石墨施加机械能,则原子间的距离将被压缩而靠得更近.若施加的压力和温度条件足够,则石墨晶体将重新结晶成一种新

的空间构型,具有更低的晶格能量,即变成金刚石晶体.

再来比较同族元素硅和碳,硅原子的体积是碳原子的1.5倍,然而它们的价电子数相同,所以硅晶体的许多性质与碳相同,在低压情况,硅结晶成与金刚石晶体相类似的晶体结构.而在高压情况,硅晶体应重新结晶成6边形晶格,变成超导体.法国研究人员在实验中合成成功高压超导硅.

至此,可以得出结论,一种物质的硬度与其体积弹性模量,即抗形变能力有关.体积弹性模量就是晶格原子抵抗核心相互靠近的能力.从本质上说,物质硬度的决定因素是其化学键的长度,同时还与原子结合的形式有关.根据计算,金刚石的体积弹性模量  $B = 435\text{GPa}$ ,键长  $d = 0.154\text{nm}$ ; 而  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $B = 483\text{GPa}$ ,  $d = 0.147\text{nm}$ . 氮化碳的体积弹性模量明显大于金刚石,而键长明显小于金刚石,所以,氮化碳可能是比金刚石还硬的新材料.

## 二、理论预言

制备氮化碳的实验是在1989年首先从理论上预言4年之后1993年获得成功的.在分析了一系列超硬材料结构,如最硬的金刚石,体积弹性模量  $B$  高达  $435\text{GPa}$ ,立方氮化硼  $B = 369\text{GPa}$ ,以及硬度相对较低的碳化硅、碳化硼和氮化硅等超硬材料后,发现其中氮化硅的分子式为  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,已经有大量的研究结果,于是选择碳取代硅看会产生怎样的结果?计算结果表明,得到的数据令人振奋; $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的体积弹性模量  $B = 483\text{GPa}$ !已经知道,材料的体积弹性模量的大小正是表征材料硬度高低的宏观物理量.这就从理论上首次预言了氮化碳的硬度可能比以往世界上最硬的金刚石还要硬.图1是氮化碳的晶体结构图.

在自然界,至今还没有发现天然存在的氮化碳晶体,而1993年竟然在实验室人工合成硬度超越金刚石的这种新材料.这一轰动性的事件一经在美国《科学》和《纽约时报》上报,成为震动性科技新闻后,立即引起全世界材料科技界的关注.于是全世界许多实验室开展了这

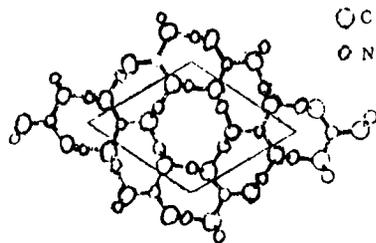


图1 氮化碳晶体结构

项研究,一时间形成热潮.在研究机构、国防部门和企业公司的共同协作下,一些实验室很快取得成果.这有力地说明,学者和企业家携手合作在高新技术发展过程中的重要性.

## 三、人工合成技术

氮化碳薄膜材料制备技术经过3年来的实验摸索,已经发展了若干有效的制备技术.

美国哈佛大学采用Nd:YAG激光溅射和荷能离子束法,美国西北大学采用直流磁控溅射技术,此外,还有激光等离子体淀积法、电子增强热丝化学气相淀积法、直流电弧等离子体化学气相淀积法等,近年来又提出准分子激光消融、溅射与低能离子束法,以及电子回旋共振与离子束法等设计精巧的制备技术. $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的制备有多种方法,但存在一个共同的关键问题,就是必须使氮在氮化碳薄膜中的含量增加到接近理论数值57%,从而在性能上达到预期的最高硬度等优异性能.图2是溅射反应室示意图.

氮化碳具有若干鲜为人知的优秀特性,预示着其应用前景十分诱人.

## 四、超硬与完美

分析表明,表征物质硬度大小的体积弹性模量  $B$  强烈依赖物质的化学键长度.具有共价键结合的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  结构键长比金刚石短,所以这种材料具有极高的硬度,超越金刚石的硬度.因此,可以成为无数工业产品表面抗磨损涂层,从而大大延长产品的寿命,使众多产品更加完美而耐用.

## 五、高热导与信息技术

经实际测量,超硬共价键  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  材料中的声速比  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  大20%,这表明氮化碳具有高热

导率。利用此特性,至少有两方面重要的应用。其一是开发高热导率器件;其二是在微电子技术上的应用。特别是在超大规模集成电路和特大规模集成电路中发挥特殊的作用。由于特大规模集成电路一个单片的元器件数目已高达数千万个,因此散热成为不可忽视的问题。利用高热导率 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为热沉(散热器),可以圆满地把大量元器件散发的热量迅速传导出去,从而保证以集成电路芯片为核心的各种电子仪器

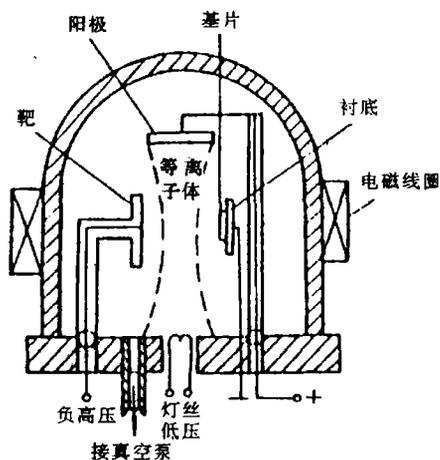


图2 溅射反应室示意图

和计算机正常运行,甚至于提高整体性能。

### 六、化学惰性与高温高压

$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体结构中氮元素占4/7,所以,其化学惰性和稳定性比金刚石高,具有比金刚石还要高的耐氧化温度。这对在特殊条件下工作的部件有极重要的价值。如高温高压条件下工作的特殊引擎部件,只要在部件表面淀积一层氮化碳薄膜即可得到有效保护。

当飞机起飞后,如果从远处沿燃气发动机排气口向里看,可以望见一个火红的光环,这就是燃气涡轮叶片高速旋转的轨迹。这时叶片的温度还只有750℃,而发动机燃烧室的温度,此时则高达1000℃以上。温度越高,发动机的推力越大,飞机飞行的速度就会更大了,因此,开发耐高温材料显然是一项十分有价值的工作。

### 七、巨能隙与新型电子器件

$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 晶体的能隙很宽,达到6.3eV,比金

刚石能隙5.5eV还要大。预计可以制作新型激光器件,其波长是以往从来没有达到的范围。又由于这种材料的能隙大小与含氮量有关,所以氮化碳还可以研制新型的可变带隙半导体器件。

### 八、非线性与激光频率变换

新设计的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料,在结构上C—N键与金刚石的C—C键相类似,而又具有 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 结构,晶体结构对称性差,因此,可以具有很大的非线性光学系数,在光学系统有十分重要的应用前景。

固体激光器因受晶体自身的制约,光波长是固定的。为了开拓激光的波长范围,以适应实际技术领域对不同波长激光的需要,利用某些晶体在受到强电磁场作用时产生非线性极化,引起非线性光学效应,可以通过倍频、和频、差频和参量过程,能够得到与入射激光波长不同的激光。所以,具有非线性光学系数的 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 可能是一种能够实现激光频率变换的新材料,意义重大,有待开发应用。

### 九、结束语

通过科学预言,实验实现,一种自然界未曾发现的新材料人工合成成功。科技新闻轰动一时之后,人们更多的是细细回味,深入研究其制备技术和揭示它的优异特性,并开发其技术应用。特别要指出,新材料的合成技术国内是具备的,应及早组织力量开展深入研究,以期取得良好的成果。

