

# 超硬 CN 材料的合成及性质研究 取得系列成果

于 杰\* 王恩哥\*\*

(物理研究所表面物理国家重点实验室 北京 100080)

**关键词** 超硬材料, 研究成果

从石器、青铜器、铁器到现代的钢、合金和陶瓷,每一次材料技术的革命,都给社会政治、经济、生活带来历史性的飞跃。而材料技术进步最重要的指标就是硬度,因此材料硬度自古以来就成为人们不懈追求的最重要的性能指标之一。

超硬材料的合成及性质的研究是现代凝聚态物理及材料科学研究的重点之一。自然界存在的材料中硬度最高的是金刚石,所以人们往往以金刚石设定硬度标准的上限,来衡量其它物质的强度。1985 年,这个概念首次受到了理论物理学家的挑战。美国加州大学伯克利分校的 M. L. Cohen 教授以  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的晶体结构为基础预言了新型的 CN 化合物,即  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 。在这一开创性的工作中,他利用具有一定普遍意义的经验公式,计算出这种  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的体弹性模量将超过金刚石。这是人类第一次从理论上预言的一种硬度可能接近金刚石的新材料。

基于新型 CN 材料在理论及应用上的重要意义,在随后的 10 年中人们进行了广泛的研究并取得了一些重要进展。1996 年我们承担了院“九五”基础研究重大项目——超硬 CN 材料的合成及性质研究,经过两年多的工作取得了一系列的进展和成果。

## 1 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相 CN 膜的合成

我们主要选用一种最近发展起来的偏压辅助热丝化学气相沉积方法进行了这方面的研究。在这种新方法中由于等离子体的引入,改善了经典热丝法的工作条件,使得在经典热丝法中不能分解的  $\text{N}_2$  可以在这种条件下分解。1996 年我们选用 Si(100)为衬底材料,实验中的反应气体为高纯  $\text{N}_2$ (99.999%)和  $\text{CH}_4$ (99.9%)的混合物。生长 5 分钟之后在衬底表面上生成了一层肉眼可见的薄膜。当实验进行了 40 分钟之后对样品作了扫描电镜(SEM)观察,发现在衬底上有许多直径为  $2\mu\text{m}$  左右的花状晶团,其密度为  $10^6\text{--}10^7/\text{cm}^2$ 。这些晶团由六棱柱(横截面尺寸为 20—200nm)组成,构成具有中心的向外辐射的图案。同时还发现许多晶形十分完整的单晶棒分布在这些大晶团之间。证明在 Si 上生长 CN 材料经过了一个 C-Si-N 三元化合的过

\* 物理研究所博士后

\*\* 物理研究所所长,研究员

收稿日期:1999 年 5 月 20 日

渡相。1998年日本无机材料研究所 Matsumoto 小组用类似的方法和不同反应气源,重复了我们的结果。

为了消除过渡相对确定纯 CN 晶体结构常数的影响,我们选用 Ni 为衬底,并对实验参数进行了调整。首次获得了纳米量级的 CN 单晶六棱体,其长度为  $1-3\mu\text{m}$ ,横截面尺寸为  $300-500\text{nm}$ ,均匀分布在衬底表面。可以测出这些六棱体沿晶棒轴向是均匀的,这与 Si 上生长的情况完全不同,我们认为这些晶棒在生长初期没有经过过渡层,即不是生长在 C-Ni-N 的混合相上。

我们进一步用 X 射线衍射(XRD)和选区电子衍射(SAED)确定出相的晶格常数  $a=6.24\text{Å}$ ,  $c=2.36\text{Å}$ ,  $\alpha$  相的晶格常数  $a=6.38\text{Å}$ ,  $c=4.648\text{Å}$ 。它们分别比第一性原理的计算结果小  $2.5\%$  和  $1.3\%$ 。X 射线能谱分析(EDX)得到 CN 膜的 N:C 值为  $1.20-1.60$ 。考虑到仪器误差( $<5\%$ )的因素,这个结果与  $\text{C}_3\text{N}_4$  的准确比  $1.33$  接近。同时,我们的样品在德国进行了显微拉曼和红外光谱分析,结果排除了金刚石、石墨、SiC 和非晶 CN 存在的可能性,并且明确给出了 CN 的键态。这些工作从实验上对早期的理论结果给予了一定的支持。

## 2 两种新的 CN 相的确定

根据 X 射线衍射分析,除了  $\alpha$  相和  $\beta$  相外,上述 Ni 上的样品还含有一些未知的相,在不同的条件下这些未知相总是存在,但它们的成分彼此不同。我们发现在  $\text{CH}_4$  浓度为  $1.0\%$  的时候薄膜中未知相的成份较高,我们用这种薄膜来研究未知相的结构。扫描电镜观察表明薄膜中某些棒状晶粒显示出四棱柱的形貌,而另一些则显示出六棱柱的形貌。在薄膜中还有一些无规则形状的晶粒和一些尺寸在几个纳米到几十个纳米的小晶粒。我们用 TEM 和 SAED 研究了四方 CN 相的结构,给出了不同形状和晶轴的 TEM 照片以及 SAED 衍射花样,如  $(010)$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(10\bar{2})$ 、 $(12\bar{1})$  和  $(2\bar{3}2)$  等。尽管大部分四方结构的晶粒表现为四棱柱,但也有一些具有四方对称的晶粒没有规则的形状。这种新的 CN 四方相的晶格常数确定为  $a=5.65\text{Å}$ ,  $c=2.75\text{Å}$ ,这不能标定为  $\alpha$  相、 $\beta$  相、立方、伪立方及石墨相。在 XRD 谱中除了  $\alpha$  相和  $\beta$  相  $\text{C}_3\text{N}_4$  以外的大部分峰都可以标定为四方结构。同时排除了 Ni-C 和 Ni-N 化合物形成的可能性。然而在 XRD 谱中还有另外未知的峰存在,我们认为它们属于另外未知的 CN 相。EDX 分析表明,四方相晶粒的 N:C 值为  $0.8-1.0$ ,低于  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 。这很可能是由于基底材料的影响。四方相是一种新的 CN 化合物,它不同于  $\text{C}_3\text{N}_4$ 。最近我们用第一性原理的总能计算方法,从理论上详细分析了四方相存在的可能性,得到了原子结构,同时探讨了化学成份和压力引起的相变过程。

除了表现为六棱柱和四棱柱的  $\alpha$  相、 $\beta$  相和四方相外,薄膜中还有一些无规则形状的晶粒,其中一些为已经标定的四方相,但大部分无规则形状的晶粒结构未知。相应的 XRD 谱中也发现除了已知的  $\alpha$  相、 $\beta$  相和四方相外,还有一些衍射峰无法标定。TEM 和 SAED 的结果表明这些无规则形状的晶粒是 CN 化合物的单斜相。从 SAED 和 XRD 确定的这种单斜相的晶格常数为  $a=5.065\text{Å}$ ,  $b=11.5\text{Å}$ ,  $c=2.801\text{Å}$  和  $\beta=96^\circ$ 。同时排除了  $\alpha$  相、 $\beta$  相、立方相、伪立方相及石墨相的可能性,也没有观察到过渡相 Ni-C 或者 Ni-N 化合物的存在。EDX 分析给出的这种单斜相的 N:C 值为  $0.5-1.0$ ,比  $\text{C}_3\text{N}_4$  低。这可能是因为衬底材料的影响,也可能是这种新结构的本征特点。尽管我们没有确定这种新结构的原子排列和精确的化学配比,但是基于 TEM 和 XRD 的结果,我们认为这是一种不同于  $\text{C}_3\text{N}_4$  的单斜相 CN 结构。

### 3 B-C-N 薄膜的合成、结构与性质

介于石墨与绝缘体六方 BN 之间的 B-C-N 化合物由于显示出可调的半导体性质,近年来备受关注。我们对这个系统的化合物进行系统、全面的研究,取得了一些重要结果。利用偏压辅助热丝化学气相沉积方法,合成了三元的 B-C-N 化合物。在合成这种三元化合物的研究中所遇到的第一个问题就是必须证实在薄膜中 B-C-N 三元素是化学键合的,而不是 C 和 BN 的混合物。我们在不同温度下在 Mo 基材上合成了不同的 B-C-N 膜,利用 X 射线光电子谱(XPS)确定了其键合状态及化学成份。结合能的位置及谱峰的宽化表明了 B-C、B-N 及 C-N 键的形成,进而证实了合成 B-C-N 化合物的成功,得到了温度对薄膜化学组成的影响规律。在 973°K 和 1173°K 得到的是单相 B-C-N 化合物,而在 1073°K 和 1273°K 则趋向于得到碳化硼和 B-C-N 化合物的混合相。通过调节反应气体的成分,我们合成了不同组成的 B-C-N 膜。通过增加薄膜厚度得到了清晰的 XRD 谱,研究了薄膜成份对 XRD 谱的影响规律。化学气相沉积合成的 B-C-N 膜多为湍层结构,这一点国外也有报道。但是我们发现三种元素可以在非常宽广的浓度范围内共溶于 B-C-N 层状结构中,B 的含量可达 70%。在各种成份的薄膜中得到大致相同的 XRD 谱,说明三种元素的相对固溶量在我们合成的薄膜浓度范围内对这种湍层结构没有明显影响。高分辨电子显微像(HRTEM)表明所谓的 B-C-N 湍层结构,是湍层结构区与某些非晶区的混合结构。层状结构区之间的结晶状况有所差别。证据表明良好的结晶发生在微量掺碳的 BN 和含有微量 B 和 N 的碳膜中。当三种元素浓度彼此可比时则很难得到良好的结晶。XRD 谱及 HRTEM 表明这种 B-C-N 结构具有大于石墨的层间距,为 3.49 Å。我们初步测定了这种 B-C-N 膜的场发射性质,得到阈值电压 4V/μm 及最大发射电流 0.31mA,初步显示了这种材料的优良性质。我们还首次合成了微米量级的 B-C-N 棒,进而发现这种微米 B-C-N 棒是由纳米晶体组成的,因而包含着新的机理并预示着新的性质。

### 4 CN 纳米管及其场发射性质的研究

碳纳米管是一种独特的纳米结构,具有非常优异的电子和机械性质,表现了诱人的应用前景,例如作为纳米尺寸的电子器件和聚合物复合材料的增强剂等。我们在碳纳米管研究的基础上用微波等离子体化学气相沉积方法,生长了大面积定向排列的 CN 纳米管。这种 CN 纳米管垂直于基材表面彼此平行排列,均匀分布,直径约为 100nm,长度约为 20μm。成分分析表明石墨结构中的 N 含量高达 16±1 at. %。这是目前为止国际上首次合成这种 CN 纳米管。由于大量 N 的溶入,这种 CN 纳米管具有全新的结构。在多层 CN 纳米管中内部石墨层按照一定的规律周期性闭合,呈现出竹节状生长,并且通过改变反应气氛可以有效地控制其结构。这种独特结构将导致一系列新的物理性质。我们用这种大面积均匀定向排列的 CN 纳米管作为发射源测定了其场发射性质,设定发射电流密度为 1mA/mm<sup>2</sup> 时得到阈值发射电压为 1.0V/μm,对于所有的样品都获得了高达 200mA/cm<sup>2</sup> 的发射电流。这是迄今为止作为场发射材料所获得的最好结果之一。

轻元素(CN,BCN)系统新材料是近年来国际科学界研究的热点之一,新材料、新现象、新性质不断发现。随着我们工作的不断深入,必将对我国在此领域的研究做出应有的贡献。