

## 高压物理讲座

# 金刚石和类金刚石结构氮化硼的合成机理

沈 主 同

(中国科学院物理研究所)

金刚石是自然界中目前已知硬度最高的物质,它的耐磨能力很强。金刚石的压缩率很低,摩擦系数也很低,但是表面能却很高。金刚石的热膨胀系数很小,热导率很高,它对X射线和红外波段有高的透光率,它的禁带宽,迁移率高。金刚石的耐酸和耐碱的能力很强,甚至高温下也不同王水和高氯酸等起作用,只在熔碱和某些熔盐中有反应。由于金刚石具有这些优异的综合性能,所以在地质、冶金、石油、机械、建材、煤炭、电子和航天等工业部门有着广泛的应用前景。

类金刚石结构的氮化硼同金刚石具有十分类似的性能,只是耐磨、硬度和耐碱能力等仅次

于或次于金刚石,而耐热性和抗氧化能力高于金刚石。金刚石刀具和磨具加工有色金属和合金,比类金刚石结构的氮化硼要好,不发生粘刀等现象,而加工黑色金属和合金时正好相反。

在自然界中由纯碳组成的晶体,常遇到的是六方石墨(通常称为石墨)和立方金刚石(通常称为金刚石),至于菱形石墨和六方金刚石则属罕见。它们可以通过高温和高压高温等方法来进行人工合成。近年来从难石墨化的碳得到一种称为白碳的晶体,它又分为 $\alpha$ 和 $\beta$ 两种。在自然界中没有遇到由氮化硼组成的晶体,用人工合成的方法得到六方氮化硼(又称白石墨)和类金刚石结构的氮化硼,后者包括类六方金刚

表 1 碳和氮化硼的几种晶体形式和结构特征

名称	碳				氮化硼		
	金刚石		石墨		类金刚石结构氮化硼		六方氮化硼
晶系	立方	六方	六方	菱形	立方	六方	六方
结构与空间群	闪锌矿 <i>Fd3m</i>	纤锌矿 <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	六方 <i>P6<sub>3</sub>mmc</i>	菱形 <i>R3m</i>	立方 <i>F43m</i>	六方 <i>P6<sub>3</sub>mc</i>	六方 <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
键的杂化状态	$sp^3$ 型 (正四面体型)		$sp^2$ 型 (正三角形或层片型)		$sp^3$ 型 (正四面体型)		$sp^2$ 型 (正三角形或层片型)
配位数	4	4	3	3	4	4	3
晶胞原子数	8	4	4	6	8	4	4
$a(\text{Å})$	3.5669	2.52	2.4611	2.46	3.615	2.55	2.504
$c(\text{Å})$	—	4.12	6.7076	10.05	—	4.23	6.6612
最近原子间距 ( $\text{Å}$ )	1.5445	1.545	1.4210	1.42	1.567	1.575	1.4457
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	3.515	3.51	2.265	2.26	3.51	3.51	2.29
文献	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]

石(即纤锌矿结构)和类立方金刚石(即闪锌矿结构)的氮化硼。碳和氮化硼的几种晶体形式和结构特征等列入表1中。

自人造金刚石在实验室获得成功以来<sup>[8]</sup>,世界上的磨料级(0.3mm左右及以下)人造金刚石的总产量已超过天然金刚石的开采量磨料级立方氮化硼也进行了小批量生产。许多工业化先进的国家组织了庞大的科学技术队伍进行了粗颗粒(0.3—1.2mm)高强度、优质大颗粒(1.5—2mm以上)金刚石和立方氮化硼等研制工作,并且取得了一定的进展。当然这些进展仍远离用人造金刚石全面代替天然金刚石的宏伟目标。

### 一、基本原理

广义上讲,人造金刚石和类金刚石结构的氮化硼,就是用人工的方法使非金刚石结构的碳和氮化硼转变为金刚石和类金刚石结构的氮化硼。这方面的首要问题是一个相变问题。

从热力学观点考虑,非金刚石结构碳和氮化硼转变为金刚石结构碳和氮化硼的条件是,后者的自由能小于前者。如果这种相变过程是在高压高温和在其它组元参与的条件下去进行的,则一定的压力、温度和组元浓度等可以使系统的内能发生变化,可能引起电子转移和出现新键合状态的电子结构。这种相变可以在固相、熔相或气相中发生。在熔相中发生这种变化时,固相键合特征的价电子所处能级的状态相应降低,远程有序作用趋于消失,配位数发生变化,电子处于激发态的趋势增大,近程有序作用相应增强。在气相中发生这种变化时,单质原子间或化合物的键合分子间的电子能级趋于消失,所有电子转移到单原子或分子的能级上去。这样的电子处于激发态的趋势就更为增强。

我们知道,金刚石和类金刚石结构的氮化硼在密度上相应是石墨和类石墨结构的氮化硼的1.5倍。按Le Chaterlier平衡移动原理,压力是这种相变的决定因素。在两相平衡线以上的压力区(通称高压区),金刚石和类金刚石结

构的氮化硼是稳定相(即高压相);在两相平衡线以下的压力区(通称低压区),石墨和类石墨结构的氮化硼是稳定相。为了建立碳和氮化硼的压力(P)-温度(T)相图,首先要决定两相转变的热力学条件即两相平衡线,必须计算出与压力、温度有关的两相吉布斯自由能变化。从平衡条件 $\Delta G = G_2 - G_1 = f(P, T) = 0$ ,可以得到平衡压力 $P_0$ 和平衡温度 $T_0$ 的关系。式中 $G = U - TS + PV$ ,G为吉布斯自由能,U为内能,S为熵,V为相的体积,P为压力,T为温度; $G_2$ 为高压相(即金刚石或类金刚石结构氮化硼的吉布斯自由能); $G_1$ 为低压相,即石墨或类石墨结构氮化硼的吉布斯自由能。

根据计算和实验数据及参照有关元素的实验结果,类推了碳和氮化硼的压力-温度相图,如图1所示。图中实线部分为碳的压力-温度相图,虚线部分为氮化硼的压力-温度相图。在平衡线以上的压力、温度区,碳以立方金刚石和六方金刚石形式存在着,氮化硼以类立方金刚石和类六方金刚石形式存在着。在平衡线以下的压力、温度区,碳以六方石墨和菱形石墨等形式存在着,氮化硼以类六方石墨形式存在着。

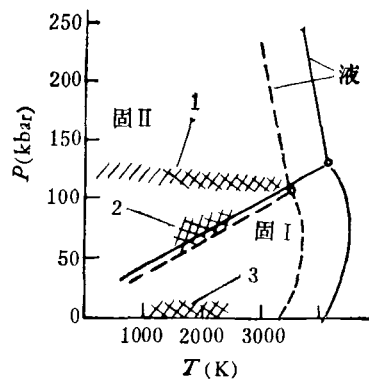


图1 碳和氮化硼的压力(P)-温度(T)相图

实验表明,获得人造金刚石和类金刚石结构的氮化硼可以有多种方法。按形成金刚石和类金刚石结构氮化硼的特点,可分为高压直接转变、高压间接转变和低压外延生长等三种方法。它们的实验区分别见图1上的1,2和3部位。显然,前两者是在金刚石和类金刚石结构氮化硼稳定区中进行的,后者则在亚稳区中进行。

## 二、高压直接转变

高压直接转变法人造金刚石和类金刚石结构的氮化硼,实质上是利用瞬时动压高温和静压高温以及它们的混合技术,使石墨和类石墨结构的氮化硼直接转变成金刚石和类金刚石结构的氮化硼。

### 1. 若干实验现象

在静压条件下,石墨和六方氮化硼发生直接转变的下限压力相应为 130—150 kbar 和 115—130kbar; 在高温(2000K)时所需要的保温时间达一分钟,而当压力提高时,这种保温时间在一微秒以下<sup>[9]</sup>。经高度粉碎的六方氮化硼作原料时,曾在 60kbar 和 1500K 条件下保温 15 分钟就得到闪锌矿结构的氮化硼即立方氮化硼<sup>[10]</sup>。这说明压力、温度、原料结构状态和作用时间等对直接转变都有重要的影响。在动压条件下这种转变的下限压力相应为 200kbar 和 130kbar,作用时间为微秒数量级,绝热过程的温度都未超过 600K<sup>[11]</sup>。在静压 80kbar 和不同高温条件下类六方金刚石结构(即纤锌矿结构)的氮化硼比立方氮化硼容易实现向立方氮化硼进行直接转变。在压力为 100kbar 和温度为 1200℃ 条件下,结晶良好的六方氮化硼主要转变为纤锌矿结构的氮化硼,而结晶欠佳、缺陷较多的六方氮化硼主要转变为立方氮化硼,只有少量含有纤锌矿结构的氮化硼。

在静压 150kbar 和温度 1300—3000℃ 条件下不同类型石墨原料直接转变的实验表明,金刚石的形成阶段是在保温开始的一段时间内,在这以后反应缓慢<sup>[12]</sup>。虽然在转变过程中不同类型石墨等碳质原料的反应速度可差到 100 倍,但是平均激活能却在 50—80kcal/mol 范围内。在实验中天然石墨显出最佳的激活状态,其次是灯烟,再次是光谱石墨。六方金刚石同纤锌矿结构的氮化硼一样是在静压条件的低温区形成的,而且要求所用原料为单晶石墨或定向石墨,压缩方向与石墨的 c 轴平行,压力约 130kbar,这种转变是可逆的。当加温达

1300K 时,卸压后能保存这种高压相。当加温较高时,这种转变结果为立方金刚石。在动压和有骤冷剂存在的条件下可以获得六方金刚石,例如动压作用后的球墨铸铁中就有六方金刚石。在自然界中一些陨石内或陨石同地面撞击部分,也发现有这种六方金刚石。

### 2. 形成机制的讨论

我们将从无扩散型相变(即马氏体型相变)和扩散型相变的角度来理解上述实验现象和规律。

在高压作用下,石墨和六方氮化硼原子层面不仅受围压压缩,而且受切变作用,层面上的原子按垂直层面方面移动而进行形变。实现四面体结构(即高压相结构),可能有两种类型的基本形变,一种是层面纵向弯曲,另一种是层面发生皱折。若把层面上六角环原子用 1, 2..., 6 按顺序表示,则纵向弯曲这种形变使得 1 和 4 号原子向同一层的侧面弯曲, 2, 3, 5 和 6 号原子向层面的另一侧面弯曲。层面皱折形变使得单号和双号原子作相对层面的相反方向移动。

在石墨转变为立方金刚石的过程中,可能出现一种合作效应,在石墨 c 轴方向压缩时,产生中间相如菱形石墨和层面皱折形变。这种变化结果就会使得立方金刚石同六方石墨具有  $(111)_{\text{立方金刚石}} // (001)_{\text{六方石墨}}$  的取向关系。但是,把这种转变过程用到氮化硼的转变上就会遇到困难,因为形成中间相菱形结构的氮化硼时,需要在六方氮化硼的每一个第三层面转动 60°。实际上,六方氮化硼转变为立方氮化硼的实验过程中没有观察到前述的取向关系<sup>[13]</sup>,而在六方氮化硼转变为纤锌矿结构氮化硼的实验中,观察到了  $(001)_{\text{纤BN}} // (001)_{\text{六方BN}}$  和  $[10\bar{1}0]_{\text{纤BN}} // [01\bar{1}0]_{\text{六方BN}}$  取向关系。六方金刚石同纤锌矿结构的氮化硼在晶体学上是类似的。六方石墨是在 c 轴压缩下发生某种层错和层面纵向弯曲或形变,转变为六方金刚石的,取向关系为  $(100)_{\text{立方金刚石}} // (001)_{\text{六方石墨}}$ 。

由上述实验现象和相变机制的分析可以得出,六方石墨转变为立方金刚石,既可以按动压

下的马氏体型相变机制,也可以按静压高温下的扩散型相变机制来实现,但是六方氮化硼转变为立方氮化硼的途径只能是扩散型相变机制。至于六方金刚石和纤锌矿结构的氮化硼,则只能通过马氏体型相变机制获得。

### 三、高压间接转变

从上一节可以看出,要让石墨和六方氮化硼转变为金刚石和类金刚石结构的氮化硼,需要在晶体结构和化学键等方面有重大的变化,需要克服足够大的势垒,所以不可能在平衡线附近的压力条件下由固相直接转变为高压相。为了降低转变过程中的势垒,人们利用某些特定物质来激活这种相变过程。高压间接转变法人造金刚石和立方氮化硼,就是利用静压高温技术使六方石墨或六方氮化硼等原料同特定的金属(合金)进行反应而转变成的,考虑到所用金属(合金)的作用,也称这种方法为高压熔媒法。

#### 1. 若干实验现象

采用熔媒金属和合金,可以使金刚石和立方氮化硼的下限合成压力和温度降到平衡线附近。以石墨等碳质原料时,所用熔媒为第VIII族过渡金属、铬、锰、钽及它们或含有它们的合金。以六方氮化硼为原料时,所用熔媒为碱金属、碱土金属、稀土金属、铜系金属、锡、铋、铅或它们的氮化物。实验表明,所用熔媒一般只有处于熔态或原料同熔媒反应(包括共熔或中间相),才能实现转变。这种转变结果只是得到立方金刚石和立方氮化硼。还可以从实验中观察到,随着压力增大,金刚石和立方氮化硼的成核率和生长速度提高,以至在一定的压力和温度区导致它们的晶粒细化,甚至形成多晶金刚石和立方氮化硼。

所用碳质原料的结构和结晶完整性对金刚石的形成速度有重要的影响。实验表明,对于结构和结晶完整性好的石墨,反应速度很高,但是石墨缺陷增多时,形成金刚石的速度降低;玻璃态碳的转变速度很慢且转化率很低;白碳则没有这种转变。

在合成过程中随着温度增高,其形态从立方体、立方-八面体到八面体等发生变化。立方氮化硼的特征晶体形态为四面体。在平衡线附近的压力温度区,可以得到较大尺寸的单晶体。有人曾采用这种条件和晶种缓慢长出约一克拉(carat)重(约6mm左右)的大单晶金刚石。

#### 2. 形成机制的讨论<sup>[14-16]</sup>

在静压(高于平衡线、低于直接转变的压力)、高温条件下,所用熔媒和石墨或六方氮化硼均受压缩、切变和热运动的作用,但是不足以引起这种结构相变,因此需要借助于具有一定几何结构和电子结构的物质来进一步激活这种过程。

石墨和六方氮化硼的层面上,原子间存在着共价键( $\sigma$ 键)和金属键( $\pi$ 键),由 $\sigma$ 电子和 $\pi$ 电子组成 $\sigma$ - $\pi$ 共轭电子系统,从而使得层面六角环结构处于非常稳定的状态。因此,实现 $sp^2$ 到 $sp^3$ 型杂化状态转变的必要条件就是松动或破坏这种电子系统。首先是采用限制 $\pi$ 电子的自由度或使其趋于定域化的方法来松弛或破坏这种电子系统的存在状态,从而影响层面六角环结构的稳定性。实现这种杂化状态转变的充分条件是激发熔媒d、s和p电子处于 $d^3s$ 或 $sp^3$ 型杂化状态的统计权重增大,从而促使石墨或六方氮化硼邻近层面的电子轨道发生重叠,出现共价结合,进一步使层面皱折,形成金刚石结构或类金刚石结构。

在高压、高温和组元浓度以及其起伏的作用下,熔媒同石墨或六方氮化硼可以形成一种具有特殊价键如配价键或离子-共价键性质的中间高压相。在这种高压相下,熔媒原子处于石墨或六方氮化硼的六角环网的中间,也可以是碳或氮化硼原子处在熔媒 $\{111\}$ 面的间隙位置。它们既可以是初级或次级的填隙式固溶体(或类填隙式固溶体),也可以是简单或复杂的间隙相(或类间隙相)。这种变化过程既可以发生在固相,也可以发生在熔相。在熔相中既可以按原子,也可以按原子集团进行相互作用。在熔相中近程有序的原子集团间的相互作用对这种结构相变及随后的成核和生长过程有着重要

影响。

从上述实验现象和形成机制的讨论中可以得出,碳由六方结构转变为立方结构的途径可以是扩散型相变机制,也可以是无扩散型相变机制。在高压、高温和有熔媒参与条件下,还可以部分地按扩散型和部分地按无扩散型相变机制来实现转变,其中包括石墨 A、B 层面上碳原子按无扩散型相变机制来实现,然后通过它们在熔相中的热运动相互键合成金刚石结构。氮化硼由六方结构转变为立方结构的途径主要是扩散型相变机制,也存在前述类碳结构转变中的合作效应。

#### 四、低压外延转变

低压外延转变法人造金刚石和立方氮化硼是在其亚稳区的压力温度下得到的。这里所指的应力都在平衡线以下,包括常压(一个大气压)和真空压力(低于一个大气压)。具体方法有好几种。

以气态含碳物质如甲烷、乙烷、丙烷和丙酮等气体为碳源,在 1173—1373K 和 0.1—1mm 水银柱高的分压下,当它们通过金刚石晶种时,分解出的碳就沉积在晶种上,并转变为金刚石结构。用这种方法形成金刚石的速度为每小时 2—3 $\mu\text{m}$ 。在形成过程中往往出现石墨,以致中途停止形成金刚石,所以要经常进行处理。有人曾在常压和 800 $^{\circ}\text{C}$  条件下将 5% 氨气和 95% 氮气组成的混合气体通过硼化磷薄膜使发生反应,溢出磷化氢,得到立方氮化硼。但是,这样获得立方氮化硼的实验至今未见有重复的报道。

以液态含碳物质作碳源的外延转变技术,是利用温差和电解原理,把碳质原料在高温区熔进金属和合金的熔体中,并在低温区析出碳,或使含碳的液体电解出碳的离子,在晶种上外延生长金刚石。所用的金属有铅、铜、铝、铋、金、银、铈、锡和锆等以及它们的合金。高温区的温度为 1600 $^{\circ}\text{C}$ ,低温区的温度约为 1250 $^{\circ}\text{C}$ ,生长速度每天约 2.5mm。所用液体有如氟氯烷。电极上覆盖有氟化碳、金刚石粉、硅、锆和

碳化硅等。电解技术中曾采用交流电源或脉冲直流电源。当用脉冲直流电源时,只在正极部位外延生长金刚石,其尺寸为微米数量级。

以气、液态含碳物质作碳源的生长金刚石技术,是用高压氙灯作热源,将稍低于常压的含碳气体(如甲烷)充入灯内,在焦点处置有放晶种的石英容器,热解反应得到的碳,通过熔媒金属(合金)沉淀到晶种表面上进行外延生长。用这种方法得到的金刚石是直径为 10—50 $\mu\text{m}$ 、长为 2mm 的晶须和直径约为 0.1mm 的球状金刚石。生长速度约每小时 10 $\mu\text{m}$ ,最大可达 100—400 $\mu\text{m}$ 。

常压、高温下生长金刚石技术是一种冶炼技术。冶炼是在坩埚中进行的,温度高达 1400—2000 $^{\circ}\text{C}$ ,保温半小时,冷却时间达几个小时,所得金刚石晶体为 0.1—0.5mm,个别超过 0.5mm。

用离子束沉积和离子活化技术,可在基底上形成类金刚石和立方氮化硼的薄膜,曾分别称为 i-C 和 i-BN 薄膜<sup>[9]</sup>。离子束沉积技术,是指用氙离子(或激光)轰击石墨或氮化硼靶子,溅射出来的离子在基底上沉积,形成薄膜,所以又称为离子束溅射沉积技术。有人用大约 40eV 的碳离子直接打到基底上,直接沉积并形成这种薄膜,所以又称为离子束直接沉积技术。离子活化技术是使碳氢化合物气体在外加磁场或电场作用下离解,成为  $10^2$ — $10^3$ eV 能量的离子,在基底上沉积,形成薄膜。

用低压外延转变法能获得金刚石和立方氮化硼是与以下因素有关:(1)在低压、高温下含碳或氮化硼的气体在转变为石墨或六方氮化硼时,其自由能是要下降的,但是仍然存在出现亚稳相——金刚石或立方氮化硼的机会。(2)为了这种机会得以实现,合适的晶种或基底起了重要作用,它们表面层上的晶格动力场迫使沉积的原子及其集团按金刚石或立方氮化硼结构排列。这种晶种和基底可以在反应前加入,也可以在反应过程中形成。用于形成 i-C 膜的晶种或基底是金刚石、碳化硅、钛和石英等;用于形成 i-BN 膜的基底是氯化钠和单晶硅等。(3)

用离子技术产生能量为  $10^2-10^3\text{eV}$  的离子及其集团沉积或射到基底表面,在很小的体积里发生强的局部激发状态,出现瞬时高压高温状态和高速骤冷的淬火效应,这对于外延转变有利。

人造金刚石和类金刚石结构的氮化硼的研制、试产和使用结果表明,这类超硬晶体是现代建设中不可缺少的重要新型材料。然而,不同类型方法(甚至同一类型方法)制备的超硬材料,不仅在粒度和外形的控制、工艺重复性和周期性、成品率和成本方面,而且在综合性能和某个单项性能、使用范围和使用效果等方面往往存在着很大的差异。例如,研制微粉级金刚石的方法可有爆炸法和静压熔媒法,后者优于前者。又如研制大颗粒金刚石的方法有爆炸烧结多晶、静压熔媒生长单晶、静压熔媒生长多晶和静压掺杂烧结多晶等方法,其中以静压掺杂烧结多晶比其余的具有显著的优越性。可是同一类型的静压掺杂烧结多晶方法研制的金刚石,因为所用参数范围宽、原料和掺杂物类型多等,所以存在着相当大的差异。这种状态的存在,除了同高压、高温下观察、测试和分析技术有很大的难度有关外,还同这种研究和试制工作涉及的面广有关。显然,不同的熔媒、掺杂物和工艺参数,就会使得这种金刚石和立方氮化硼具有不同的组分和亚微组织结构,从而也就具有不同的性能和适应工作条件的能力。改变这种状况的根本途径,是认真地、系统地进行有关的应用基础研究。

由人造金刚石带动而形成的高压高温相变

与合成(简称高压合成与相变)研究工作有着丰富的研究内容。这方面的研究对进一步认识物质的键合本质和亚稳相形成机制、揭示新的物理效应和现象、探索合成新物质和新材料等可能提供一条重要途径。可望在高压、高温体系中有关凝聚相的状态、相变和相互作用特征等研究工作的基础上,进一步揭示金刚石等超硬固体形成机理,其中包括形成过程中的熔媒效应和掺杂效应的本质,为探索优质金刚石等特殊材料提供科学依据。

### 参 考 文 献

- [1] T. Hom and W. Kiszewick, *J. Appl. Phys.*, **2**(1975), 457.
- [2] F. P. Bundy and J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **46**(1969), 3437.
- [3] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**(1945), 477.
- [4] H. Lipson, and A. Stokes, *Proc. Roy. Soc. A*, **181**(1942), 101.
- [5] R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.*, **34**(1961), 809.
- [6] A. B. Курдюмов и др., *ДАН СССР*, **229**(1976), 338.
- [7] Pease, R. S., *Acta Cryst.*, **5**(1952), 356.
- [8] F. P. Bundy et al., *Nature*, **176**(1955), 51.
- [9] F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, **38**(1963), 1144.
- [10] M. Wakatsuki, et al., *Mater. Res. Bull.*, **7**(1972), 999.
- [11] Л. В. Альтшулер и др., *ЖЭТФ*, **52**(1967), 400.
- [12] Wentorf, R. H. Jr., *J. Phys. Chem.*, **69**(1965), 3063.
- [13] П. М. Зоркий и др., *Соврем. Пробл. Физ. Химии*, **7**(1973), 451.
- [14] 沈主同, *科学通报*, **10**(1974), 457.
- [15] 沈主同, *物理*, **6**(1977), 243.
- [16] 张克从、张乐溥编, *晶体生长*, 科学出版社, (1981), 562.
- [17] Shen Zhutong et al., *Science Bulletin*, **28**(1983), 24.
- [18] Shen Zhu-tong et al., *Physica*, **139 & 140 B**(1986), 642. North-Holland, Amsterdam.
- [19] 瀨高信雄, *真空*, **26**(1983), 7.