

于是运行在近地轨道上(约 700km) 其时延与在地面光缆系统相近, 误码率为  $10^{-9}$ , 可接通率 99.9%。其峰值负荷可提供 200 万路全双工 16kb/s 通道同时通信, 相当于可为 2000 万用户服务。使用频段为 30/20GHz 的 Ku 波段。

Tele Desc 公司是由 Microsoft 公司的创办人 William gates 和美国最大的移动通信公司 McCaw Cellular Communicationde 的创办人 Craig McCaw 为主合资兴办的, 这项计划估计总共需要 90 亿美元, 计划在 2000 年提供服务, 需要在全世界寻找合作者, 计划在全世界建 20 个发射站。这项计划需要全球各国合作, 不仅有经济问题, 还有很多政治问题。是否能实施还要看发展。

利用这个系统和前面第一部分介绍的手持式个人多媒体终端, 就可方便地实现全球个人多媒体通信。

## 6 结束语

信息高速公路的发展将多媒体通信送到每家每户, 这将改变人类的社会经济生活方式, 使人类进入信息社会。计算机、通信、消费电子及娱乐业将进一步互相融合, 导致产生新的产业, 一场新的产业重组正在进行。中国作为发展中国家, 面对这场信息技术革命既受到强大的压力, 也存在发展的机会。在很多领域我们可以说是从零开始发展, 没有改造旧的基础设施的包袱。如果我们能正确掌握技术发展趋势, 迎头赶上, 有可能达到事半功倍的效果, 如我们发展有线电视业务综合网就有非常有利的条件。在消费电子数字化方面也存在很多发展机遇。抓住机会迎头赶上对我国发展信息技术, 迎接革命性挑战是至关重要的。

## $\beta$ - $C_3N_4$ ——一种新型的超硬材料<sup>1)</sup>

辛火平 林贤 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

**摘要** 对于一种硬度可能超过金刚石的新型超硬材料  $\beta$ - $C_3N_4$  的研究已经成为国际上材料科学研究的一个热点。文章综述了目前国际上研究  $\beta$ - $C_3N_4$  材料的现状及所取得的一些进展。

**关键词**  $\beta$ - $C_3N_4$ , 超硬材料

**Abstract**  $\beta$ - $C_3N_4$ , which has been predicted to have superhard characteristics comparable to or even harder than diamond, has drawn wide interest in the world. Recent progress in the research on  $\beta$ - $C_3N_4$  is reported.

**Key words**  $\beta$ - $C_3N_4$ , superhard materials

### 1 引言

长期以来, 人们一直认为金刚石是最硬的材料, 美国 Case Western 大学的 John Angus 曾经说过, “要想找到比金刚石原子密度更大的材料, 必须找中子星。”现在看来人们应该改变

这种观点。美国 Northwestern 大学由 Dr. W. D. Sproul<sup>[1,2]</sup> 领导的一个研究小组合成了可能包含立方氮化碳结构的薄膜, 测量 52100 钢在该薄膜上的干滑动磨擦系数为 0.16, 可以与金刚石媲美, 且抗屈强度大于 5GPa, 高于合金及

1) 1994 年 6 月 13 日收到第一稿, 1994 年 8 月 22 日收到修改稿。

陶瓷。尽管工作有待进一步深入,但若结果能被重复,数据解释合理,结论就将是“金刚石是人类知道的第二硬物质。”

## 2 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构的预言

上述结论并不使人奇怪, C与N组成的一种超硬相早就被 Berkeley 加州大学的 A. Y. Liu 与 M. L. Cohen<sup>[3,4]</sup> 所预言。材料的硬度特性依赖于材料的微观和宏观结构性质。在宏观领域,材料的硬度由大的缺陷和位错决定;在微观领域,对于理想系统,材料的硬度由体模量决定而体模量又依赖于材料中化学键的特性,正是由于化学键的强度和压缩系数在材料的抗形变中起着决定性的作用。大家知道材料的最大体模量存在于共价键固体中,对于共价键固体的体模量来说, M. L. Cohen 提出了一个以 Phillips-Van Vechten 体系为基础的经验模型,其模量关系式如下:

$$B = \frac{19.71 - 2.20\lambda}{d^{3.5}} \cdot \frac{N_c}{4},$$

其中  $B$  代表体模量,单位为 Mbar,  $d$  代表共价键长,单位为  $\text{\AA}$ ,  $\lambda$  是化合物的离子性,  $N_c$  为配位数(对于四面体系统,  $N_c$  为 4,否则  $N_c$  为平均配位数)。上述公式已经被一系列实验证实是有效的。

对于四面体固体来说,金刚石的  $\lambda = 0$ ,  $d = 1.54 \text{\AA}$ , 上式给出  $B = 4.35 \text{Mbar}$ , 而实验平均值为  $4.43 \text{Mbar}$ ; 立方 BN 的  $\lambda = 1$ ,  $d = 1.56 \text{\AA}$ , 上式给出  $B = 3.69 \text{Mbar}$ , 而实验平均值为  $3.69 \text{Mbar}$ ; 对于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  结构来说,平均配位数  $N_c$  为 3.42,  $\lambda = 0.5$ ,  $d = 1.74 \text{\AA}$ , 上式给出  $B = 2.68 \text{Mbar}$ , 而实验平均值为  $2.5 \text{Mbar}$ 。因此,上述关系式是比较精确的。上式告诉我们,要想得到大的体模量的材料,必须寻找化合物中离子性较小的、共价键键长较短的、原子排列致密的共价键固体材料。小的  $d$  意味着小的原子半径,因此元素周期表中第一行原子成为寻找大  $B$  值的理想候选者。在  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  结构中,若以 C 代替 Si, 形成  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ , 由总能

量关系式计算得平衡态的 C-N 键长等于  $1.47 \text{\AA}$ 。因为  $\lambda < 1$ , 则由上式可估算出  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的体模量为  $4.10\text{--}4.40 \text{Mbar}$ , 金刚石的计算值在此范围内。M. L. Cohen 等认为,一方面  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  与金刚石两种结构原子排列均很致密,另一方面,由于  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  中的 C-N 键长小于金刚石中的 C-C 键长,而且 N 原子的半径小于 C 原子,使得  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  材料原子密度比金刚石的大,从而导致  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的硬度可能比金刚石大。他们<sup>[5]</sup>计算了  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的晶格常数  $a = 7.61 \text{\AA}$ , 与实验值  $7.608 \text{\AA}$  符合相当好。类似计算得到  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的晶格常数  $a$  为  $6.44 \text{\AA}$ 。图 1 为  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  结构的示意图,每个  $sp^3$  杂化的 C 原子(黑色)与四个 N 原子(灰色)键合,形成一个四面体,而每个  $sp^3$  杂化的 N 原子与三个 C 原子键合,形成一个平面三角形,这种原子组合形成一个所有方向都键合牢固的三维共价体系。

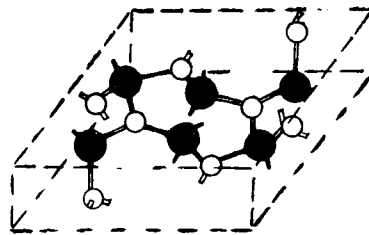


图 1  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  结构示意图

M. L. Cohen<sup>[6]</sup> 解释了为什么在  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  里 C-N 键与金刚石中的 C-C 相似。由赝势理论, Pauli 排斥势使价电子远离原子芯区,原子芯区由原子核和芯态电子组成,对于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , Si 原子芯中的 P 电子排斥 P 价电子,而 N 原子芯中只有 s 电子,对 P 价电子并没有强烈的排斥,结果使得 Si 原子向 N 原子有较大的电荷转移,使得  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  中 Si-N 键有较强的离子性。而在  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  中, C 与 N 原子有相同的原子芯结构, C, N 原子间没有电荷转移,形成很强的 C-N 共价键,类似于金刚石中的 C-C 键。

### 3 $\beta$ - $C_3N_4$ 材料的研究现状

自从 M. L. Cohen 等预言存在比金刚石硬度更大的  $\beta$ - $C_3N_4$  材料以后,  $\beta$ - $C_3N_4$  引起了全世界各国科学家广泛的关注。

由 Sproul<sup>[1,2]</sup> 领导的小组用直流平面磁控溅射系统制备氮化碳薄膜。他们把高纯的石墨靶固定在阴极上, 用氮气或氮气和氩气的混合气体作为溅射气体, 薄膜在不同的条件下沉积: 靶能为 0.5—1.5kW, 总压力为 3—11mtorr,  $N_2$  分压为 10%—100%, 衬底偏压为 0, -50V, -100V, 沉积速率随  $N_2$  浓度的增大从 1.25 $\mu$ m/h 增大到 2.5 $\mu$ m/h。AES 测量发现, 在生成的  $CN_x$  膜中,  $x$  值在膜表面为 0.83, 在膜内为 0.41, IR 吸收谱显示 2216 $cm^{-1}$  位置的峰对应于 C-N 键的伸缩振动, 说明膜中 N 与 C 形成了共价键。考虑到 C 与 N 均能与锆有较强的键合, 故用 0.1 $\mu$ m 厚的氮化碳膜沉积到锆上作耐磨性研究。半径为 6.35mm 的渗碳的 52100 钢球 ( $R_c = 60$ ) 在 3.36N 的垂直压力下以 2mm/min 的速度在 C:N 膜上滑动, 最大的 Hertzian 应力大约为 600MPa, 测量摩擦系数约为 0.16, 而金刚石的摩擦系数依赖于晶相的选取, 一般为 0.05—0.15。尽管 Sproul 小组制成了由 C 与 N 组成的连续膜, 但他们认为其结构不同于 Berkeley 加州大学小组预言的, 更可能是类似立方氮化硼结构, 这种结构类似于金刚石的结构, 不同之处在于金刚石中每一个相间的 C 原子被 B 原子所替代, 从而使得立方氮化硼中一维方向上每一个 C 原子相邻的是一个 B 原子, 要断言其结构还必须作进一步测试。Sproul 小组研究 C:N 膜最初的经费来源于美国自然科学基金, 目前已有十一个大公司支持他们。

Harvard 大学由 M. Lieber<sup>[7]</sup> 领导的研究小组声称合成了包含理论上预测的类似  $\beta$ - $Si_3N_4$  结构的氮化碳成分。他们认为, 实验过程中设法让原子态氮进入薄膜, 对形成 C-N 共价键起着关键性的作用, 因此他们同时采用了两

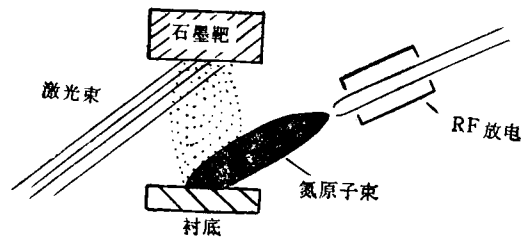


图2 合成  $\beta$ - $C_3N_4$  实验原理图

个分离的高能过程, 脉冲激光剥离和 RF 放电来合成薄膜。图 2 为实验装置示意图。

在实验过程中, 一方面直接用 Nd:YAG 激光束打在石墨靶上, 产生羽状物的碳离子簇团, 另一方面他们不象 Sproul 小组用  $N_2$  作为环境气体, 而用可以控制成分比的  $N_2$  与氩气混合气体通过 150W RF 放电, 然后通过  $Al_2O_3$  喷嘴流出, 形成富含原子态氮的 N:He 流量, 最后羽状的 N 原子簇团以一定的角度在衬底表面交叉碳粒子, 在衬底镍和 Si(100) 面上沉积成氮化碳膜。他们系统地改变原子态氮的流量和衬底温度, 发现随着衬底温度从 165 $^{\circ}C$  到 600 $^{\circ}C$  变化, 薄膜中 N 的含量并没有系统的变化, 但是薄膜中 N 的含量随混合气体中 N 的含量增大而增大, 当混合气体中 N 的含量为 1% 和 12% 时, 生成的膜中 N 的含量分别为 15% 和 41%。大家知道, 用 CVD 在 Ni 上沉积金刚石时存在一个致命的问题, 就是膜与衬底粘附性差, Lieber 说, 他们求助于在激光束产生碳原子流前由 RF 形成的氮原子流, 使得在 Ni 表面出现 C 原子之前已经形成硝酸镍, 从而可能大大提高薄膜与衬底的粘附力。他们用 XPS 测得 C:N 膜中 C-1s 和 N-1s 电子的束缚能分别为 284.6eV 和 399.1eV, 在金刚石中 C-1s 束缚能为 284.3eV, 而在含有 C-N 共价键分子的有机物中, 形成 C-N 键的 N-1s 电子的束缚能也大约为 399.1eV。在 BN 中, 由于存在明显的从 B 原子到 N 原子的电荷转移, 使得其 N-1s 电子束缚能约为 398.1eV, 因此 XPS 数据说明在形成的 C:N 膜中 C 与 N 形成非极性的共价键。电子衍射测量发现, 对应于 (101), (210), (320), (002), (411), (611) 反

射面有六个衍射峰,它们对应的晶面间距  $d$  分别为 2.17, 2.10, 1.24, 1.18, 1.07, 0.81, 单位为  $\text{\AA}$ , 而对应于结构理论计算得到上述六个反射面的晶面间距  $d$  分别为 2.20, 2.11, 1.27, 1.20, 1.09, 0.80, 单位为  $\text{\AA}$ , 因此形成的氮化碳膜晶体结构为  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 。当实验过程中不加 RF 放电, 而直接在 200mTorr 的  $\text{N}_2$  气氛中用激光剥离石墨靶, 结果生成的膜中只含有非晶碳, 可能是 N 原子没有被激活, 因此要形成氮化碳膜, 必须产生原子态氮, 以便能与激光剥离产生的原子态的碳发生反应。他们的文章发表后, 目前已经能得到含 N 量为 50% 的氮化碳薄膜。在 1993 年 MRS 春季会议上, Lieber 因为氮化碳膜的研究而获得 MRS 颁发的“杰出青年学者奖”。

G. L. Doll 对 Harvard 大学的报告很感兴趣, 他们试图用制备立方氮化硼膜的方法<sup>[3]</sup> 制备氮化碳膜。在实验过程中, 他们用准分子激光器剥离石墨靶产生原子态碳, 用 Kauffman 源产生原子态氮, 结果失败。Kauffman 源提供的原子态氮的能量约为 15eV, 而从 Harvard 大学 RF 放电喷嘴流出的原子态氮的能量约为 1eV。Harvard 大学的成功说明制备氮化碳膜的过程中, 氮原子与碳原子的相对能量是很关键的, 只有满足一定条件的能量关系时 C 与 N 才能牢固地键合, 形成  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  结构的材料。

日本 Okayama 大学的 Fuminori Fujimoto<sup>[9]</sup> 用离子束辅助增强沉积方法制备氮化碳膜, 即用电子束蒸发 C 同时用 N 离子束轰击而在衬底上沉积氮化碳膜, 膜结构为非晶, 当氮离子能量为 200eV 和 500eV 时, 膜中 C/N 的比值小于 1, 膜的硬度为 6500kgf/mm。Kyoto 大学的 Noriaki Nakayama<sup>[10]</sup> 用射频磁控溅射方法合成了非晶态氮化碳薄膜, 用 RBS 分析膜中 N 的含量最大为 40%。

法国的 M. Diani<sup>[11]</sup> 采用电子回旋加速器共振等离子体沉积方法, 即用  $\text{N}_2$  等离子体在 Si 衬底附近激发  $\text{CH}_4$  气体制备氮化碳, 结果在室温下生成的  $\text{CN}_x\text{:H}$  膜中氮的含量较大,  $x \geq 1$ 。C-1s 和 N-1s 芯态电子的 XPS 测试

说明氮化碳中存在大量的 C-N 单键和双键, 但在高温下没有  $\text{CN}_x$  膜的形成, 此时 C, N 可能主要与 Si 形成 C-Si, N-Si 键。

Han 和 Feldman<sup>[12]</sup> 用包含  $\text{CH}_4$  与  $\text{N}_2$  的混合气体 RF 放电形成等离子体而沉积非晶氢化  $\text{CN}_x$  膜,  $x$  大约为 1%, 可能是反应中形成稳定的 C-H, N-H 键阻止  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  形成, 而 Tomg<sup>[13]</sup> 等用 RF 产生 Ar 与  $\text{N}_2$  混合气体的等离子体溅射石墨靶而制备  $\text{CN}_x$  膜,  $x$  的值在表面为 0.3, 在膜内为 0.08。A. Hoffman<sup>[14]</sup> 等用低能 N 离子注入石墨的方法合成了氮化碳薄膜, 并用 XPS 分析, 表明膜中存在 C-N 共价键, 而且石墨在 500 $^\circ\text{C}$  下注入时膜中 C-N 共价键含量较大。

国内复旦大学物理系 Reng Zhongmin<sup>[15]</sup> 等利用低能 N 离子束辅助激光溅射石墨的办法在衬底 Si 片上合成了含有  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  结构的薄膜; HEBS 与 AES 测量表明, 膜中 N 的含量沿膜深度方向分布为常数, 最大值为 34%; XPS 测量表明, 膜中存在 C-N 共价键; XRD 测量表明, 在非晶膜中存在着的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米晶体结构。另外, 中国科学院福州物质结构研究所、中国科学院物理研究所、吉林大学化学系都已经开展了合成  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜的研究。

尽管国际上已经广泛开展超硬材料  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  的研究, 但目前工作集中在  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  薄膜的制备上, 生成的薄膜为含有少量  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  纳米晶体结构的非晶态薄膜。

#### 4 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 的应用前景

由于  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  比金刚石的硬度可能更大, 因而其作为一种超硬材料将具有广泛的应用前景, 另一方面由于氮化碳化合物的高德拜温度, 使得这种材料能成为一种极好的热导体, 可用于短波长光电二极管上作散热性良好的衬底材料。Bhart Bhushan 证明当类金刚石的碳膜被 N 离子注入后, 耐磨性有明显的提高, 他们认为性能的改善是由于类金刚石膜中形成了  $\text{CN}_x$ 。若能得到 cm 尺寸的  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  晶体, 则

(下转第 165 页)