

C₃N₄——替代金刚石的新材料?

李建保 孔向阳 范守善

(清华大学)

C₃N₄作为一种被预言其硬度可与金刚石相比拟的新材料已为不少材料科学工作者所关注。这种新材料的发现一开始不是从实验研制中获得的,而是 Marvin L. Cohen 先验地通过设计 β -C₃N₄ 结构的经验模型,计算其具有超过金刚石的体弹模量而预言超硬性提出来的^[1-3]。直到前不久, β -C₃N₄ 材料才由哈佛大学化学系的 C. M. Niu 等人在合成的薄膜中发现,并通过一系列的实验手段证实 β -C₃N₄ 的存在及具有超硬性^[4]。

探究 β -C₃N₄ 的发现经纬,最早可以溯源到 1985 年, M. L. Cohen 在《物理评论》上发表的一篇关于计算金刚石与闪锌矿结构的固体体弹模量的论文^[1]。在这篇文章中, M. L. Cohen 第一次提出了计算体弹模量的经验公式:

$$B = (19.71 - 2.20\lambda) \cdot d^{-3.5} \quad (1)$$

这里 B 代表体弹模量(Mbar), d 是共价键的长度(Å), λ 表征结合键间离子化程度。由此公式计算对于 $\lambda=0, d=1.54 \text{ \AA}$ 的金刚石的体弹模量为 4.35 Mbar; $\lambda=1, d=1.56 \text{ \AA}$ 的 BN 体弹模量为 3.69 Mbar, 这些结果与实验的平均值能取得很好的一致性。M. L. Cohen 由此提出设想, 计算由 C 原子取代 β -Si₃N₄ 中的 Si 原子结构的 C-N 共价键化合物的体弹模量, 估算了 d 在 1.47—1.49 Å 之间, 并取 β -C₃N₄ 结构的 $\lambda=0.5$, 其体弹模量为 4.61—4.83 Mbar, 这比硬度最高的金刚石的体弹模量还要高。继这一发现以后, M. L. Cohen 又作了大量工作, 尔后在 1989 年的《科学》杂志上大胆地提出了 C₃N₄ 是一种新的低可压缩性材料的预言^[2]。这篇论文从固体的硬度入手, 阐述了固体的硬度与体弹模量的关系, 提出了对于理想固体其硬度可以很好地用体弹模量来说明的观点。同时, 还提出固体要达到大的体弹模量必须具备两点: 即共价键的长度短和离子化程度低。从(1)式可以清楚地看到这点。在这篇文章中, M. L. Cohen 还进一步说明 C-N 形成的共价键固体具有比金刚石还高的体弹模量, 并与 BN, 金刚石相比较, 从电子云的电荷密度说明了三种固体的共价键的程度, 提出了 β -C₃N₄ 中 C-N 共价键的程度介于金刚石纯共价键与 BN 有部分离子化的共价键之间的看法。之后, A. Y. Liu 与 M. L. Cohen 一道又在 1990 年的《物理评论》上更深一步从结构性质和电子态结构详细论述了 β -C₃N₄ 具有低可压缩性。在这里, 作者从 β -Si₃N₄ 与 β -C₃N₄ 的相似结构着手, 详细论述了 β -C₃N₄ 的结构, 提出 β -C₃N₄ 是六方晶系的晶胞。每个晶胞含有 2 个原胞。每个 C 原子经 sp^3 杂化后与 4 个 N 原子相连, 形成稍有畸变的四面体结构。每个 N 原子以 sp^2 杂化与 3 个 C 原子相连, 在平面上形成三角形, 每个 CN₄ 四面体以顶角相连, 在空间以强键结合形成三维共价键网络如图 1。这个结构其实是 C 原子取代了 β -Si₃N₄ 中的 Si 原子。利用这个假想 β -C₃N₄ 的结构, 分别计算了

本文于 1993 年 11 月 17 日收到

β - Si_3N_4 与 β - C_3N_4 的晶格常数,体弹模量与键合能(如表1)。

作者还从电子云的结构分析了造成 β - Si_3N_4 与 β - C_3N_4 性质上的关系,着重指出了价电子的转移造成共价键的离子化是导致体弹模量下降的重要原因,并再次预言了其作为一种新的超硬材料可与金刚石相比拟,提出了合成 β - C_3N_4 与C-N共价键的可能性。

表1 β - Si_3N_4 与 β - C_3N_4 材料的结构性能对比

		$a(\text{\AA})$	$B(\text{Mar})$	$E_{\text{coh}}(\text{eV/cell})$
β - Si_3N_4	Calc	7.61	2.65	74.3
	Expt	7.608	2.56	
β - C_3N_4	Calc	6.44	4.27	81.5

M. L. Cohen 在理论上预言了 β - C_3N_4 的性质之后,一些材料科学工作者纷纷从实验的角度去研制这种材料^[5-8,10]。H. X. Han 等试图通过通过甲烷和氮气等离子态化合制备C-N化合物^[5],L. Maye 等想通过聚合物分解来得到^[6],但都失败了,这可能是由于C-H共价键与N-H共价键结合,要比形成 β - C_3N_4 化合物来得稳定的多^[9]。当然,还有用冲击波对C-N-H有机物处理等手段制备的,也都没成功^[9]。M. L. Chen 等与C. J. Torng 等都利用溅射的方法对石墨靶进行溅射,虽然他们的工作都制成了无定形的C:N薄膜^[8,10],证明了C-N共价键在薄膜中存在,但都没有得到 β - C_3N_4 的结构化合物。当然他们还对此种C:N薄膜的性能进行了研究,从磨损的角度,验证了C:N薄膜与金刚石有同样的耐磨性^[8]。

哈佛大学的C. M. Niu 等在总结前人工作的基础上,克服了形成 β - C_3N_4 过程中的一些热力学与动力学的局限性,在较低温下(165°C-900°C),设计了在Si[100]面的基体上生长 C_3N_4 薄膜的工作^[4]。其具体的方案是:

用脉冲激光剥蚀高纯的石墨靶,在真空的不锈钢暗室里,让被剥蚀下的碳碎片落在Si[100]面的基体上,然后用射频放电产生可控强N原子束^[11]与基体上的C原子合成,调节射频放电中的通过 Al_2O_3 喷嘴的高压 N_2 和He气的流量,以及 N_2 和He的比例,在Si基体表面生长C:N薄膜,其装置图如图2。C. M. Niu 等通过XPS,XRD,RBS等实验手段对生成的这种材料进行分析,用X射线和电子衍射都证明了该薄膜确含有理想的纯二元 C_3N_4 固体化合物,电子衍射得到的6个衍射环,测定晶格的面间距分别为:2.17,2.10,1.24,1.18,1.07和0.81 \AA ,这与理论上计算的 β - C_3N_4 晶格常数2.20,2.1,1.27,1.20,1.09和0.8 \AA 非常接近,从而证明了这种化合物就是 β - C_3N_4 。而且,XPS数据表明C-N共价键之间几乎没有电荷转移,这是对M. L. Cohen的预言再一次肯定^[9]。

β - C_3N_4 材料的研制只是一个开始,C. M. Niu 等的成功只是为 β - C_3N_4 的材料设计的预言给予实验的肯定,它的开发研制能替代金刚石还有很长一段距离。这种材料的其他性能还不是很清楚,目前的工作还只是局限于二维的薄膜材料,对块体材料的研制工作还没有报道。当然,从应用的角度,由于 β - C_3N_4 具有超硬性,具有极高的耐磨性,而且导热性也很好^[4],这相对于抗热震性差的陶瓷材料,具有很大优越性。

总之, β - C_3N_4 材料从理论上的设计预言到实验的获得,取得了很大的成功,它作为一种新材料对基础研究和工程应用有很大的前景,为了在新材料研制中作出中国人应作的贡献,清华大学材料系李建保教授和物理系范守善教授的联合课题小组,正开始进行对 β - C_3N_4 材料的

研制工作。

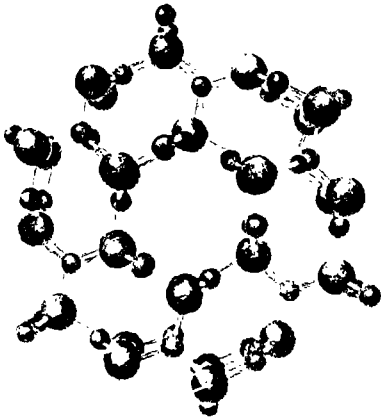


图1 $\beta-C_3N_4$ 的晶体结构模型

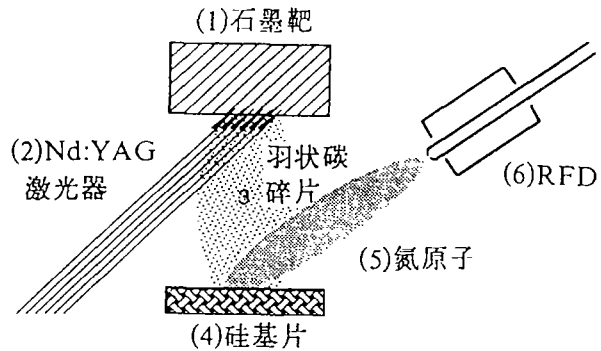


图2 频率发射放电装置(RFD)法制备 $\beta-C_3N_4$ 薄膜装置示意图

参考文献

- [1] M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, B32(1985), 7988.
- [2] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science*, 245(1989), 841.
- [3] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, 1341(1990), 10727.
- [4] C. M. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science*, 260(1993), 334.
- [5] H-X. Han and B. J. Feldman, *Solid state commun.*, 65(1988), 921.
- [6] L. Maya et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1991), 1686.
- [7] M. R. Wirom. *ibid.*, 73(1990), 1973.
- [8] M. Y. Ming et al., *Surf. coating Technol.*, 54/55(1992), 360.
- [9] M. L. Cohen, *Science*, 260(1993), 307.
- [10] C. J. Tong et. al., *J. Mater. Res.*, Vol. 5(1990), 2490.
- [11] J. E. Pollard, *Rev. Sci. Instrum.*, 63(2)(1992), 1771.

C_3N_4 ——A NEW MATERIAL TO REPLACE DIAMOND?

Li Jianbao Kong Xiangyang Fan Shoushan

(Tsinghua University)