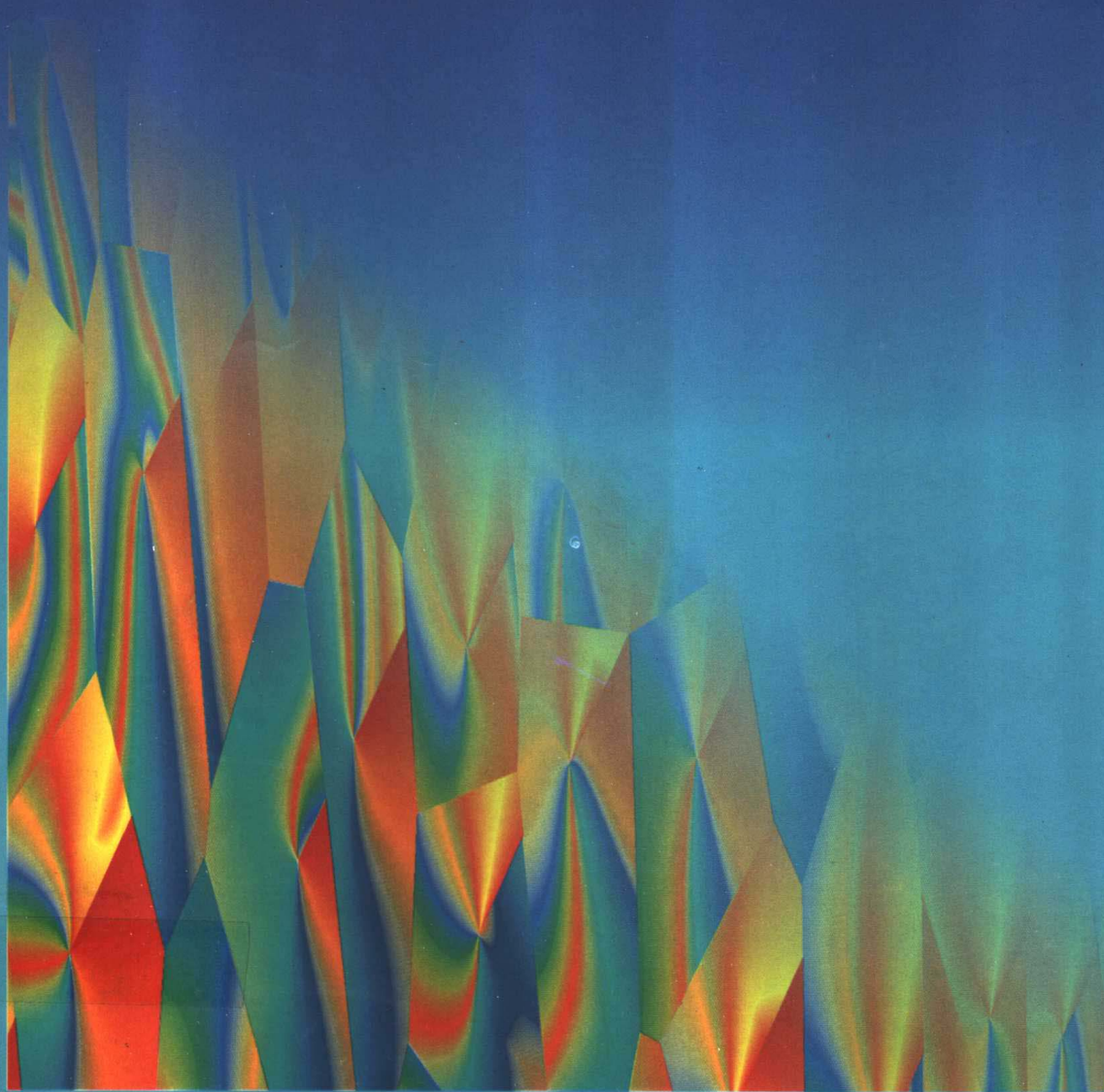


金刚石合成工艺

周东晨 赵国权 编著



机械工业出版社

金刚石合成工艺

周东晨 赵国权 编著



机械工业出版社

近年来,随着工业技术的进步和发展,对超硬材料的需求急剧增长。作为最富代表性的超硬材料之一金刚石,对其进行人工合成的研究也极为活跃,其合成方法也不断完善。为满足科研人员的需求,特编著此书以供参考。全书共分四篇 18 章,其内容包括:高压高温间接静压法、直接爆炸冲击法、低压法(化学气相沉积 CVD 和物理气相沉积 PVD)等技术。

本书可供从事材料研究的技术人员使用,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

金刚石合成工艺 / 周东晨, 赵国权编著. — 北京: 机械工业出版社, 1998.10
ISBN 7-111-06780-0

I. 金… II. ①周… ②赵… III. 金刚石—人工合成 IV. TQ164.8-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 15606 号

出 版 人: 马九荣(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑: 刘彩英 封面设计: 方 芬

责任印制: 王国光

三河市宏达印刷厂印刷 • 新华书店北京发行所发行

1998 年 12 月第 1 版第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16 14 印张 • 321 千字

0001—1000 册

定价: 26.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

前 言

目前, 两种最富代表性的超硬材料, 即金刚石和立方氮化硼 (CBN=Cubic Boron Nitrogen) 已经能够进行人工合成, 其合成方法有高压高温法和低压法。高压高温法又分为间接静压法和直接动态法, 间接静压法是一项成熟的制造技术, 大约有 90% 的工业用金刚石是采用这种方法合成的, 因为这种方法能够保证产品有可重复的尺寸、形状和韧性 (或脆性)。立方氮化硼必须是人工合成的, 因为没有天然的产品。目前, 除能合成立方氮化硼的晶粒外, 已有可能制造结晶区域大于 $1\mu\text{m}$ 的立方氮化硼微晶体薄膜, 这有可能进一步为超硬材料开拓新的应用领域。

本书所要讨论的内容, 包括高压高温间接静压法以及在低压条件下有实用生长速率的各种化学气相沉积方法。在作这种讨论时, 我们不时要涉及到其它超硬材料, 但我们注意力的焦点将集中于金刚石。

在有触媒参与的高压高温条件下, 金刚石以稳态物相合成的间接静压法已经实现了工业化, 并已形成了完善的但又是不断发展的制造工艺。在低压条件下金刚石以亚稳态物相合成的过程, 正在经历从应用研究转向工艺发展的关键时刻, 这也是我们要讨论的重点。

在多种多样的衬底上, 以实用的生长速率成功地沉积金刚石薄膜, 是最近二十年来材料科学重要的技术成就之一。在科学和工业的领域内, 一系列金刚石的研究成果, 为开发这种材料的极限性质 (如弹性模量、硬度、热导率、高击穿电压等) 提供了机会。一些材料科学家指出, 以金刚石为代表的超硬材料的技术经济影响将会超过高温超导技术, 也许这种估计不是夸大其词的。目前, 美国、日本在金刚石和类金刚石的工业化、商品化以及应用开发方面, 一直居于世界的主导地位。

在本书中所涉及的另一类超硬材料是所谓类金刚石固体, 它包括类金刚石碳和类金刚石碳氢, 它们是一种亚稳态的无定形材料, 可通过物理气相沉积制得。这种材料的浓度很大, 一般要超过 $0.19\text{mol}/\text{cm}^3$, 其中氢原子 H 的含量范围从 17~60 摩尔分数, 其性质也因氢的含量而有很大变化, 但其表面一般都能达到光学级的平滑度。浓度是物质的量除以混合物的体积, 它表征固体中原子堆积密实或疏松的状态。物理气相沉积所要求的衬底表面温度可以很低, 如小于 150°C 。所谓类金刚石碳氢, 其中的碳原子 C 和氢原子 H 之间没有“碳氢化合物”中存在的那种键价结构。

类金刚石碳是一种存在着游离氢的碳质薄膜。根据许多研究者的工作结果, 可以把这种材料视为“微晶”金刚石。不论是对于类金刚石碳氢, 还是类金刚石碳, 都还需要做很多研究工作来确定其结构和性质。

在各种衬底上沉积金刚石和类金刚石的可能性, 其中包括塑料等不耐高温的衬底, 极大地扩展了这类技术的应用领域, 并超越了高压高温间接静压法可能提供的领域。虽然, 在实际生产中的真正应用还仅限于切削刀具、高模量高频扬声器线圈 (提高其高频性能) 和仪器窗口等, 但其它应用目前正在积极开发之中。

经过近 20 年研究与开发工作的积累, 金刚石和类金刚石固体技术的重大突破点越来越

越多, 这项高技术对于国防、宇航、计算机以至整个经济、技术发展的影响已经明朗化。它可能成为高温超导技术的竞争对手, 并且有比高温超导技术更广泛的实用领域。可以预见, 在本世纪末和下一个世纪之初, 在半导体、微电子、光学、宇航、计算机等高技术部门, 以及机械加工、矿物采掘等传统工业部门, 会出现一个金刚石化热潮。但也应当指出, 迄今为止, 在金刚石和类金刚石固体的研究方面, 还有很多空白, 未知的领域正召唤着勇敢的探索者。特别在理论研究方面, 还大大落后于实验研究。我国在金刚石和类金刚石的应用开发方面虽有很多成果, 但其产品真正能够进入市场的还为数不多。对于新材料的发展, 我们坚持这样一个认识, 当一种具有独一无二特性的材料出现时, 尽管其应用尚不能完全预见, 但会随之到来。

超硬材料是一个“大家族”, 应当介绍或讨论对象是很多的。但在本书中, 我们将讨论以金刚石为代表的超硬材料。类金刚石固体、立方氮化硼、碳化硅 SiC 等也会在本书中涉及到, 因为它们在结构上与金刚石相似, 在应用领域方面也和金刚石交叉。另一些新近发现的硼 B—氧 O 系列超硬材料, 也要给予注意, 但未作讨论。我们的讨论内容也不包括碳化铍 BeC 、三氧化二铝 Al_2O_3 、磷化硼 BP、四氮化三硅 Si_3N_4 和石榴石 (garnets) 等。毫无疑问, 这些材料与本书所讨论的材料有同样的应用领域, 并相竞长短。虽然我们将按着本书研究的主题, 对所讨论的内容有所取舍, 但本书所介绍的实验方法和基本思想, 对我们未予讨论的其它超硬材料也不乏参考作用。

在本书的写作过程中, 著者得到了旅美女物理学家崔笠晶博士、牡丹江光电技术研究所申家镜研究员、黑龙江科技情报研究所梅士华副研究员、黑龙江图书馆的周蕴博小姐以及黑龙江科委常红小姐和王福成同志的热情帮助。他(她)们对本书的策划以及初稿的形成给著者以决定性的帮助, 特别是梅士华副研究员为本书的撰写几乎查遍了国内近十年的有关文献, 在此对他们表示由衷的感谢。

在本书送交出版社之前, 哈尔滨工业大学袁哲俊教授、北京理工大学吕反修教授阅读了本书的部分原稿, 并提出了宝贵的修改意见。著者对两位专家无私的关怀和他们严谨的学术作风表示钦佩和感谢。

由于得到众多有力的帮助, 本书终于出版了, 但由于著者水平有限, 对书中不尽人意的地方以及可能出现的错误, 请专家和读者给予批评、指正。

目 录

前言

第一篇 关于超硬材料的人工合成.....	1
第一章 导言	1
第二章 关于超硬材料的概述	6
第一节 固体碳.....	6
第二节 金刚石的结构和性能	7
一. 金刚石的结构	7
二. 金刚石的性能	8
第三节 金刚石的分类	10
第四节 类金刚石固体	12
第五节 关于立方氮化硼.....	14
一. 立方氮化硼的发展概况	14
二. 立方氮化硼的结构及特性	17
第六节 低价硼氧化物 B_2O_3 超硬材料	20
第二篇 高压高温间接静压法合成金刚石工艺的研究	22
第三章 金刚石高压高温合成设备之发展.....	23
第一节 布里奇曼 (BRIDGMAN) 和布里奇曼的对顶砧压力机.....	23
第二节 高压高温间接静压法合成金刚石的初期开发工作	24
第三节 高压高温间接静压法合成金刚石的先驱	26
第四节 高压高温间接静压法合成金刚石的现状	28
第四章 高压高温间接静压法合成金刚石的热力学.....	30
第一节 高压高温间接静压法合成金刚石的热力学特征.....	30
第二节 高压高温间接静压法合成金刚石的热力学条件	33
第五章 合成金刚石用六面顶砧压力机之技术改进.....	37
第一节 铰链式六面顶砧压力机简介	37
第二节 六面顶砧压力机之技术改进	38
一. 六面顶砧压力机的技术改进要点	38
二. 改进之六面顶砧压力机的工艺特点	39

第三节 六面顶砧压力机合成腔体之增容	42
第六章 高压高温间接静压法合成金刚石之传压与密封介质	44
第一节 合成金刚石用传压介质之改进	44
一. 合成腔体之白云石传压管的设计	45
二. 合成腔体之白云石传压管的技术效能	45
第二节 合成金刚石用介质传压效果的实验研究方法	47
一. 实验研究方法的基本思想和材料	47
二. 实验研究方法	48
三. 实验结果及其分析	50
四. 讨论与结论	50
第七章 高压高温间接静压法合成金刚石用之石墨片及其处理	52
第一节 合成金刚石用之石墨片	52
第二节 用水溶性多元化合物处理合成金刚石专用石墨片	54
第三节 化学气相沉积预处理之专用石墨片	56
第四节 用天然石墨合成金刚石之尝试	58
一. 特种天然石墨微粉及其特点	58
二. 用特种天然石墨微粉合成金刚石	59
三. 结论	60
第八章 高压高温间接静压法合成金刚石用之触媒	61
第一节 高压高温合成金刚石用之触媒	61
一. 镍锰钴 NiMnCo 合金触媒	62
二. 铁镍锰 FeNiMn 合金触媒	62
三. 铁镍锰钴 (FeNiMnCo) 合金触媒	63
四. 镍 Ni—铜 Cu 基多元触媒	64
五. 国外触媒的研究动态	64
第二节 触媒中氧含量对合成金刚石效果的影响	66
一. 镍锰钴 Ni ₇₀ Mn ₂₅ Co ₅ 触媒的制备	66
二. 利用镍锰钴 Ni ₇₀ Mn ₂₅ Co ₅ 触媒合成金刚石之实验	67
三. 实验结果的分析与讨论	68
第三节 关于高压高温合成金刚石用触媒形状的新构想	69
一. 触媒与石墨的比表面积	70
二. 合成腔体受力的分析	70
三. 触媒模型	71
第九章 高压高温间接静压法合成金刚石的温度与压力之控制	73
第一节 金刚石合成的工艺要素对合成温度的影响及装载方式	73

一. 实验方法	73
二. 影响合成温度的基本规律	73
三. 结论	77
第二节 高压高温间接静压法合成金刚石之非恒功率加热	77
一. 非恒功率加热合成金刚石的理论基础	78
二. 非恒功率加热技术的实现	79
三. 实验结果	79
第三节 高压高温间接静压法合成金刚石的两种典型升压过程	80
一. 再结晶石墨抑制金刚石成核原理	80
二. 实验研究方法	80
三. 结果和讨论	81
第十章 特种金刚石的合成工艺概要	85
第一节 含硼 B 金刚石的合成	85
一. 实验结果	86
二. 对金刚石样品的观察与分析	87
三. 合成含硼 B 金刚石的工艺要素	88
四. 结论	89
第二节 高压高温间接静压法合成金刚石聚晶体	90
一. 一般性评述	90
二. 合成 D—D 型金刚石聚晶体	90
第十一章 高压高温间接静压法合成金刚石与合成体系之关系	97
第一节 实验方法	97
第二节 金刚石晶粒生长与合成系统之特性	97
第三节 稳定金刚石合成体系的重要性及其工艺措施	100
一. 原材料之稳定	100
二. 合成设备应有良好的状态	100
三. 合成设备所处之环境是组成合成体系的一部分	101
四. 操作技艺的影响	101
五. 合成腔体热容的影响	101
六. 时间延续效应	101
第三篇 化学气相沉积金刚石薄膜之实验研究	102
第十二章 关于化学气相沉积金刚石研究之发展	102
第十三章 关于化学气相沉积金刚石薄膜的经验规律	107
第一节 化学气相沉积金刚石的经验规律	107
第二节 氢原子 H 在化学气相沉积金刚石过程中的作用及核化过程	109

一. 形成悬空键, 稳定沉积碳原子 C 的表面	109
二. 碳原子 C 的迁移	109
三. 蚀除非金刚石碳相, 保存金刚石碳相	110
第十四章 热丝法化学气相沉积金刚石薄膜之研究	111
第一节 电子辅助的热丝法化学气相沉积合成金刚石薄膜之实验研究	112
一. 实验研究的原理、装置	112
二. 研究方法	112
三. 合成机理的分析	118
第二节 采用热丝法在难熔金属衬底上生长金刚石薄膜的实验研究	119
一. 在难熔金属衬底上沉积的工艺参数	119
二. 在难熔金属衬底上的沉积过程	119
三. 实验结果的整理	122
四. 关于实验结果的讨论	123
五. 实验结果及评价	127
第十五章 等离子体增强的化学气相沉积金刚石薄膜之研究	129
第一节 一般性评述	129
第二节 微波等离子体增强的化学气相沉积之研究	131
一. 一般性评述	131
二. 微波等离子体增强的化学气相沉积金刚石薄膜的方法	131
第三节 磁场辅助的微波等离子体增强的化学气相沉积金刚石薄膜	141
一. 磁场辅助的、微波等离子体增强的化学气相沉积装置	141
二. 电子回旋技术 (ECR) 简述	142
三. 磁场微波等离子体化学气相沉积金刚石的实验研究	143
第四节 低压射频辉光放电等离子体增强的化学气相沉积之研究	145
第五节 直流弧光放电等离子体增强的化学气相沉积之研究	148
一. 以甲烷 CH_4 为碳源的衬底非电极式直流弧光放电等离子体化学气相沉积	148
二. 衬底电极式直流弧光放电等离子体化学气相沉积之研究	150
第六节 直流电弧放电等离子体喷射化学气相沉积金刚石薄膜之研究	153
一. 直流电弧放电等离子体喷射化学气相沉积金刚石工艺之讨论	153
二. 直流电弧放电等离子体喷射化学气相沉积金刚石薄膜生长特性之研究	158
三. 不同碳源混合气体的直流等离子体喷射沉积金刚石薄膜之比较	160
四. 大口径等离子体喷射沉积金刚石薄膜工艺之研究	163
第十六章 燃烧火焰法合成金刚石薄膜之研究	167
第一节 乙炔 C_2H_2 —氧 O_2 火焰的构造和机理	167
第二节 燃烧火焰法生长高质量金刚石薄膜之研究	171
一. 实验方法及实验工具	171

二. 实验结果及讨论	171
第三节 燃烧火焰法合成金刚石薄膜的形貌	175
一. 实验方法和结果	175
二. 讨论与分析	178
三. 结论	180
第四篇 人工合成超硬材料之综论	181
第十七章 关于高压高温间接静压法合成金刚石	181
第一节 晶粒大小的控制	182
第二节 晶粒形态的控制	183
一. 金刚石晶粒形态的控制	183
二. 立方氮化硼晶粒形态的控制	184
第三节 化学性质、掺杂过程及杂质的控制	184
一. 金刚石的颜色和杂质的控制	184
二. 立方氮化硼的颜色和杂质的控制	184
第四节 超硬材料的聚(多)晶体之合成	184
第十八章 关于化学气相沉积	186
第一节 氢原子 H 的迁移方程	186
第二节 氢原子 H 的再复合长度、寿命、和漂移距离	187
第三节 氢原子 H 风	189
第四节 热扩散	190
第五节 化学气相沉积过程的一般性问题	190
第六节 非等离子体化学气相沉积过程	193
一. 关于热丝法化学气相沉积	194
二. 关于电子辅助的热丝法化学气相沉积	197
第七节 等离子体增强的化学气相沉积过程	198
一. 微波等离子体增强的化学气相沉积	199
二. 低压强辉光放电等离子体增强的化学气相沉积	200
三. 低压强射频放电等离子体增强的化学气相沉积	200
四. 高压强直流弧光放电法	201
第八节 化学气相沉积金刚石薄膜的临界参数	201
一. 衬底及其制备	201
二. 衬底表面温度	202
三. 碳源混合气体的组分	202
四. 碳源混合气体压强和注入速率	202
五. 注入碳源混合气体的添加剂	202
六. 衬底的位置	203

七. 衬底的大小	203
八. 电场和磁场的影响	203
第九节 关于化学气相沉积基础理论问题的评述	203
一. 核化过程	204
二. 金刚石表面上的生长物样	205
三. 杂 质	207
四. 金刚石薄膜表面的形貌	208
参考文献	210

第一篇 关于超硬材料的人工合成

第一章 导 言

进入 80 年代以来,人工合成金刚石和类金刚石固体的研究极为活跃,其合成方法也不断改进和完善。这是因为工业的进步和高技术的发展,对超硬材料的需求急剧增长。根据统计资料,1901 年全世界天然金刚石的产量仅有 200kg (100 万 Carat)。1977 年世界达到 8400kg (4200 万 Carat)。1987 年全世界出产天然金刚石毛料为 18800kg (9400 万 Carat),其中 80%用于工业生产。这就是说,在 70 年代至 80 年代 10 年的时间内,金刚石的总产量便增长了一倍。这个数量还远远满足不了市场对工业级金刚石的需求。目前,全世界合成金刚石的产量达到 66000kg (33000 万 Carat),为天然金刚石的 3 倍,仅美国每年进口合成金刚石约 10000kg (5000 万 Carat)。

最近发现,采用化学气相沉积的方法,可生长具有结晶结构的金刚石薄膜。这项发现极大地推动了超硬材料的人工合成。化学气相沉积金刚石具有巨大的技术应用领域,如用于电子学、光学、外科植入、磨料、切削刀具、轴承表面处理、热沉等特殊用途。就目前的情况而言,全世界金刚石薄膜的市场约为 20 多亿美元,大约在本世纪内,完全有可能超过 40 亿美元。

金刚石和类金刚石固体具有的许多令人想往的应用均来自这种物质的极限物理特性。虽然我们把这一类材料称为超硬材料,但有时硬度就不那么重要,或变为次要的特性。

超硬材料的学科领域正在迅速发展,其界限正在变化和扩大。可以毫不夸张地说,这项技术正在成为全世界科技界关注的热点。图 1-1 示出了从 1968~1990 年 20 多年中发表的有关低压生长金刚石和类金刚石的科技论文在数量上的增长情况。这说明,在这个领域里已经投入了大量的人力和资金,我们可以有把握地预计,在世纪之交的关键时刻与此有关的技术会产生重大突破。

人工合成超硬材料是一个正在迅速发展的学科,研究者从不同的角度表述有关内容时,出现了大量的未经规范的术语,这是不足为怪的。研究者采用不同的术语各有自己的道理。目前在合成金刚石的研究领域里,一种混乱的、前后矛盾的专业术语已经出现。例如在高压高温间接静压法合成金刚石的工艺中,有的研究者把溶解石墨的金属或合金称为催化剂,有的研究者称为触媒,而有的研究者就干脆称为金属或合金。在低压法以亚稳态物相合成金刚石的研究领域中,专业术语的分歧就更为严重。同一种方法,从不同的角度来观察,或者强调和其它方法对比,或者强调某一方面的特点,而有多种命名方法,如把热丝法化学气相沉积(HF CVD)和等离子体增强的化学气相沉积作对比时,就又把它称为非等离子体化学气相沉积。一个新兴学科处在发展阶段,出现这种情况也许是在所难免的。我们在本书中使用的术语力求统一,但术语的选用难免主观。我们希望在不久的将来,

能够对超硬材料的术语进行规范。

在上面,我们已经谈到了超硬材料的技术经济意义,也指出了超硬材料研究的科学价值。以金刚石为代表的超硬材料的应用已经开始渗入到国民经济的各个领域,它的应用方法,也已经融汇到许多技术部门。要深入而全面地阐述超硬材料的技术经济意义和价值,就应当全面的介绍超硬材料的应用及应用效益,但这是相当困难的,而且超越了本书的主题。我们不可能在本书中实现这个目的,但在这里,我们也要依据超硬材料的某些特性指出以金刚石为代表的超硬材料的应用方向和应用前景,以使我们更好地认识超硬材料的重要性以及未来的发展。

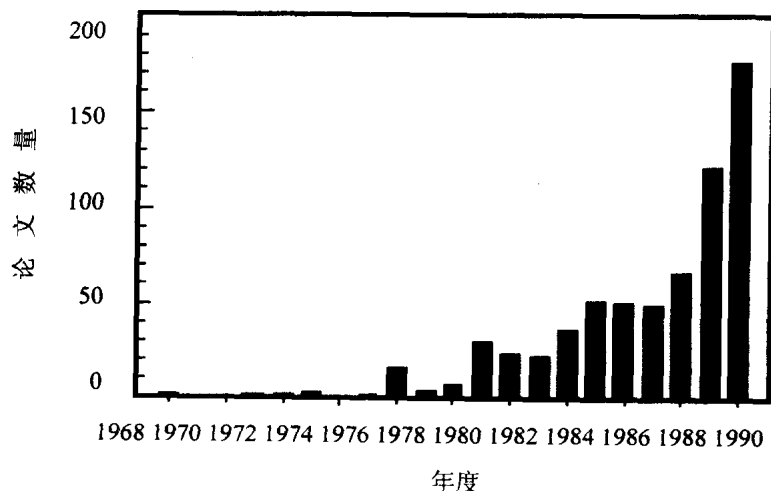


图 1-1 1968~1990 年发表的有关低压合成金刚石和类金刚石论文数量的增长情况

金刚石的应用渊源于它的极限物理特性。金刚石具有最高的原子数密度、最大的硬度,在 298K 时,其热导率以及弹性模量也是已知物质中最大的。它是所知最不能压缩的物质,其膨胀系数低于殷钢。金刚石对光还具有高折射和高散射的能力。如无氮杂质金刚石的透光范围从波长 230nm 至少可延至波长 40 μm 的红外线,其本征吸收带是很窄的,仅存在于波长 2.5~6.0 μm 之间。

金刚石作为磨料或者作为切削刀具来源于它的极限硬度和高热导率。大面积沉积的金刚石薄膜可以扩大其应用范围,可作为拔丝模的耐磨层和钻头的外膜、轴承表面层,也有可能采用金刚石薄膜作为紧密性的防雨和防尘保护层。

金刚石的高热导率、低膨胀系数和高强度,使它具有抵抗热冲击的性能。这些综合性能适用于超大功率激光器的窗口材料。例如,在美国直径 6mm 的 X 射线窗口已经面市。金刚石的高热导率可使它作为电子器件的热沉。这一类应用会随着大面积金刚石薄膜沉积技术的发展而不断扩大。

天然以及合成的金刚石已经用作特种仪器的窗口材料。这是目前气相生长金刚石最合理的应用领域。金刚石薄膜光学及其光学元件也是极有前景的应用领域。但这些应用领域,则要求大大降低薄膜表面的粗糙度和对光的吸收。

金刚石电子学也是极有前景的应用领域。金刚石是一种宽禁带的半导体（禁带宽度为 5.5eV ），而且具有很高的击穿电压（约为 107V/cm ）和高饱和迁移率 [$2.7 \times 10^7 \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]，高于硅 Si、砷化镓 GaAs 或磷化铟 InP 等半导体材料。电子和空穴的迁移率分别为 1900 和 $1200\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。但是，气相生长之金刚石用作有源电子器件时，则要求它具有比目前所能达到的更高的晶格完美性。电子学领域的其它应用还要求要异质外延的金刚石薄膜，而要实现这一要求目前还存在许多困难。

六方氮化硼经高压高温的相变就能制得立方氮化硼，其硬度仅次于金刚石，在它的应用中不存在与铁 Fe、镍 Ni、钴 Co 基合金发生反应，这个特性使它成为重要的磨料和切削刀具。立方氮化硼还有一个尚未开发的应用领域，这就是作为有源半导体器件材料（通过掺杂成为 N 型和 P 型半导体）和热沉材料。

硅的碳化物称为碳化硅 SiC，是一种重要的磨料，商业上又称它为金刚砂，它可在常压下，在电阻炉内于 2000°C 温度下成吨级地制造，这就是所谓阿齐逊（Acheson）法。纯净的碳化硅 SiC 为无色的共价键原子晶体，约在 2700°C 升华分解。

碳化硅 SiC 也被认为是一种超硬材料，它的硬度约为金刚石的 $1/3$ 至 $1/2$ 。碳化硅 SiC 有两个稳定的物相，即 α -SiC 和 β -SiC。 α -SiC 的正常形态为六方晶系。多年来，我国已按着阿齐逊方法进行着大规模的生产。我国的生产厂家采用这种方法生产的碳化硅 SiC 基本上是 α -SiC。一般说来，这样制造的晶体是暗黑色的小片，纯度很低，是一种初级产品。

纯净的碳化硅 SiC 是一种本征半导体。目前在碳化硅 SiC 的单晶研究方面取得的最新进展，有理由使人们相信，碳化硅 SiC 有望成为有源电子器件和特殊的热沉材料，并可能成为气相异质外延金刚石薄膜的衬底。碳化硅 SiC 的耐高温性能，使我们希望能够用这种材料制造高温电子器件。近年来碳化硅 SiC 半导体研究进展很快，尽管前面的困难还很多，但取得重大突破的时日已经不远。

碳化硼是共价键原子晶体，也是一种超硬材料，它的化学式为 B_4C ，是一种有黑色光泽的晶体，可用于研磨金刚石，但它作为超硬材料一直没有达到人们的期望，也许它不能成为超硬材料。碳化硼 B_4C 不溶于水和酸，熔点为 2350°C ，由硼 B 或三氧化二硼 B_2O_3 在电炉中合成制得（温度为 $1400\sim 2300^\circ\text{C}$ ）。这种材料之所以受到重视，是因为它可作为能量吸收的防护材料及核反应堆的中子减速剂。目前这方面还正在进行着一系列研究工作，并展现出良好的前景。

与金刚石一样，类金刚石固体的应用也来源于它们的极限性质，特别重要的是它们的硬度、化学稳定性、光滑度及明显的对水的不浸润性。类金刚石薄膜可能沉积在冷的或对温度敏感的衬底上。这一特性有助于打开它在其它方面有价值的应用领域。

类金刚石碳氢的性质可因调整氢组分和填加其它功能组分而改变，因此有可能对此加以利用，使其性质更适合于特殊的应用领域。

类金刚石固体的主要应用领域是作为耐磨、抗扩散和抗腐蚀的涂层。从这一材料的发展水平上来看，在磁学和光学材料上沉积类金刚石薄膜的实现即在眼前。保护光纤和高温超导体的密封涂层是另一种更有前途的应用领域。这类材料因其硬度以及可能通过改变碳与氢的比例而控制其折射率，使它用作光学器件的抗反射层。

目前,正在积极开发的亚微米级的光刻技术,也正在利用类金刚石碳。使用波长更短的光源已能把集成电路的线条宽度刻蚀到 $0.13\ \mu\text{m}$ 。类金刚石可于作为多层光刻区域之间的阻挡层。类金刚石固体薄膜其它有前途的应用领域还包括紫外吸收、光热能量转换和光子俘获器的涂层。

正因为超硬材料是如此重要,世界上许多国家投入大量的力量开展研究与开发工作,但要对世界上许多国家进行的关于超硬材料的研究工作,给出准确的评价、排出先后顺序,是很困难的。据知,在高压高温间接静压法合成晶粒金刚石方面,美国、日本、南非、俄罗斯等国一直走在这项技术的前面,他们的产品占据着世界市场。在低压合成超硬材料方面,日本的几个研究小组正在领导着这项新技术的应用领域。出于经济利益的考虑,日本把这项技术的研究置于严格的保密状态之下,目前对他们在金刚石和类金刚石核化和生长等基础问题的研究,是否或者还没有取得进展,都是不甚清楚的。美国专家认为,日本在化学气相沉积金刚石技术方面居于世界的主导地位,在化学气相沉积金刚石的研究中,一些具有经典意义的实验都是由日本材料科学家完成的。日本国家无机材料研究所和一些大学造就了一大批优秀的研究人员。来源于工业的统计资料提供了一个比较。在 1985 年到 1990 年五年中,日本在金刚石技术方面批准了 573 件专利,有 488 件转让给日本企业,同期美国仅有 28 件转让给企业。俄罗斯的工作人员,尤其是迪里雅古因(Derjiaguin)小组,长期从事低压合成金刚石的研究。但是,我们不知道这项技术在前苏联的应用情况。当然,这或许是因为俄罗斯的研究人员不愿意泄露他们工作的内容。不久前,英国和南非开始支持金刚石生长的化学气相沉积技术,显然他们尚未达到日本的支持强度和研究水平。

主导类金刚石固体研究工作的国家正在多起来,起领导作用的研究小组分布于日本、德国、英国和美国等国家。

超硬材料正在突破传统材料学科的界限。在这一领域里,基础研究要求有机化学、表面化学、等离子体物理学和化学、理论量子化学、薄膜力学和固体物理学的结合,但大量的工程问题属于应用研究工作。

从气体中生长晶体的过程,当然包括从气体中生长金刚石和类金刚石,可以分为三个阶段。这些阶段是:

- 1) 气体运动到或被加速运送到晶体表面;
- 2) 在晶体表面上核化和生长新层;
- 3) 放出气化热。

从本质上说,对这三个阶段的认识和技术处理方法的差异,是从气体中生长金刚石和类金刚石固体不同技术路线和实验路线的出发点。

从气相中生长金刚石和类金刚石,不论是化学气相沉积,亦或是物理气相沉积,在其生长参数中最重要的是生长物质的气体压强和衬底表面温度。衬底是晶体核化和生长的物理空间。现在,我们已经有了多种手段来控制生长物质的气体压强。在以下的篇章中,我们会介绍几种主要控制生长物质气体压强的技术。生长物质气体的温度与衬底表面间的温差决定了晶体生长气体的过饱和度。对于某一确定气相生长方法和设备系统,金刚石或类金刚石的核化过程和生长速率依赖于生长物质气体的过饱和度。

包括金刚石核化和生长在内的最基本的分子机制尚不是很清楚的。大量研究工作者把注意力集中到发光光谱方面,发光光谱分析能够使我们探知生长中晶体表面的过程和特征。如果不能很好的理解金刚石核化与生长过程的分子机制,我们便不可能高速率地生长光学和半导体级金刚石薄膜。

目前,气相沉积金刚石的研究工作正在顺利推进。但另外其它的低压生长过程如液相生长技术也应当开展研究工作,并把它作为另一个生长大颗粒、高质量金刚石晶体的方向。

现在气相沉积金刚石技术受到了两个因素的困扰:

- 1) 在生长过程中无法控制多个独立的金刚石核化中心;
- 2) 在晶格的发育过程中出现排列错误。

第一点导致了聚晶体薄膜的形成,其中单晶区域的典型线性尺寸为 $1\sim 10\mu\text{m}$,并形成众多的晶面。第二点在金刚石的晶格内形成了带状的缺陷结构。

在金刚石上外延金刚石的同质外延已经获得成功,其外延层的质量一般低于电子级的水平。有关生长参数和产生缺陷的关系仍待进一步澄清。据我们所知,研究工作者极力想在硅 Si、碳化硅 SiC 或者其它衬底上进行金刚石的异质外延,但至今并未获得成功。在金刚石中进行取代结晶点阵的 N 型掺杂也一直是一个悬而未决的问题。

有关分子结构的基础理论研究,使我们认识了硬度。关于非弹性形变原子行为的研究可能产生新的超硬材料,并可能对已知的超硬材料进行定向的改进。

金刚石和类金刚石薄膜气相沉积技术的规模化和工程化,对推动超硬材料的大规模应用是至关重要的。对于多方面的应用需求,要求快速生长高质量的大面积薄膜,而且对衬底应有良好的附着力。等离子体化学和物理学的基础研究将有助于解决这些问题。在低温 ($<300^\circ\text{C}$) 下沉积金刚石薄膜将允许使用包括一大类对温度敏感的衬底。在钢或其它材料上沉积的金刚石薄膜,应当是强附着力的薄膜,目前在解决沉积于工具上的金刚石薄膜的附着力方面已经取得了一定成绩,但根本问题还没有解决。假如能够解决附着力问题,类金刚石固体的最大应用将是作为摩擦层和抗扩散势垒。但是,关于添加元素、功能组分、摩擦环境的气体影响以及疲劳特性都是不清楚的。类金刚石碳氢具有很低的磁导率,然而,至今尚无人进行精确的测量,我们可以期望,随着这个研究方向的深入和发展,有可能以磁导率作为了解薄膜组分和加工条件的有效手段。

类金刚石固体作为一种新的物质已经被承认。但这类物质在获得充分的应用之前,从事这项研究工作的材料科学家们,都致力于控制其基本组成和过程,以改变其结构和性质。目前类金刚石碳氢薄膜还是一种高应力材料,在温度超过 400°C 时便失去热稳定性。关于类金刚石碳的结构和性质,仍然在研究之中。

第二章 关于超硬材料的概述

第一节 固体碳

传统观念中的无定形碳，其存在范围是相当广泛的，这包括烟炱、木炭、碳纤维和碳玻璃等。制造这类无定形碳的方法承袭久远，它是一种古老的生产技术。这类碳基本上是由碳原子 C 之价电子的 SP^2 杂化轨道键合形成的。

碳原子 C 的价电子可能呈现三种不同的杂化轨道，即 SP^3 、 SP^2 、 SP^1 （简称为 SP ），请参见图 2-1。当碳原子 C 形成金刚石结构时，它的四个价电子中的每一个分配给与之相邻的四个碳原子 C，形成四面体形的 SP^3 杂化轨道，并与相邻的碳原子 C 形成很强的 σ 键。当碳原子 C 形成石墨时，其价电子形成三重配位的 SP^2 结构，即四个价电子中的三个分配给三角形的 SP^2 杂化轨道，它们形成很强的内层 δ 键，而第四个电子位于一个 $p\pi$ 轨道上，它存在于该键平面的常位。 $p\pi$ 轨道和相邻碳原子 C 的 π 轨道形成一个很弱的 π 键。 π 键也称为不饱和键。在 SP^1 键的结构（如乙烯 C_2H_2 ）中，两个价电子排列成线性，形成 δ 键，而另两个电子则分别位于 P_x 和 P_y 。

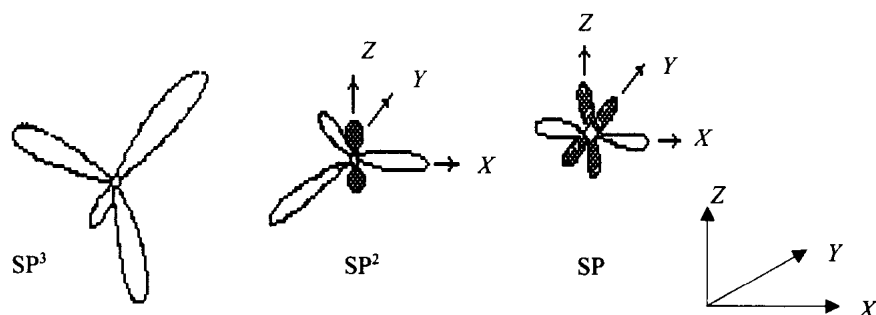


图 2-1 碳原子 C 之价电子 SP^3 、 SP^2 和 SP 杂化轨道示意图

表 2-1 中列出了各种非晶碳和金刚石、石墨、富勒烯 C_{60} 性质的比较。在金刚石中存在着方向性很强的 σ 键，有 5.5eV 的带宽、极高的硬度、高弹性模量和高热导率。石墨由 SP^2 键的六角形层片组成，由很弱的范德瓦尔斯（Van der Waals）力键合，并沿晶轴 C 按 ABAB 排列堆积而成，其化学键的各向异性使它在基本平面内具有很高的电导率和强度，但沿 C 方向二者都很低。

各种非晶碳都可以认为是金刚石向石墨和碳氢高分子化合物转化的过渡形态，它们可能含有不等量的 SP^2 、 SP^3 键的碳原子 C 和氢原子 H。很早以前就认识到非晶碳，如烟炱、碳玻璃等几乎都是由 SP^2 键组成的。化学气相沉积和物理气相沉积过程的本质都在于企望利用化学和物理的手段形成碳的 SP^3 键，以产生亚稳态的超硬材料。