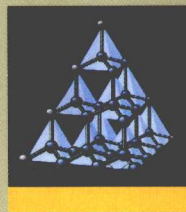


纳米金刚石

纳米 金刚石

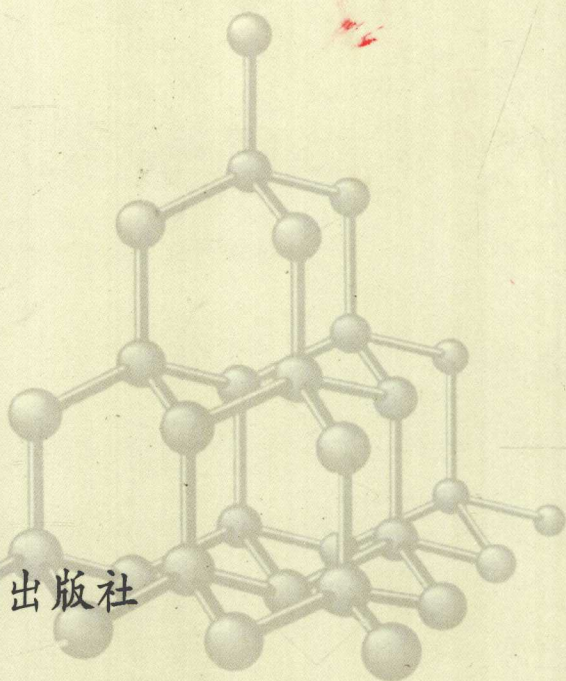
Nami Jingangshi



■ 主编 || 王光祖

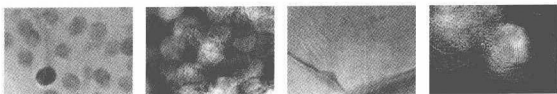
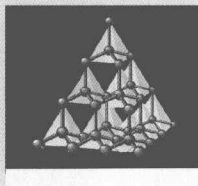


郑州大学出版社



纳米 金刚石

Nami Jingangshi



■ 主编 || 王光祖



郑州大学出版社

内 容 提 要

本书共分 10 章,包括金刚石的基本性能、纳米材料的测试技术概述、纳米金刚石的性质、爆炸与爆轰技术的基础、冲击压缩法合成超硬材料、爆轰产物法金刚石合成技术、纳米金刚石的团聚与分散、纳米金刚石的应用、纳米金刚石薄膜和纤锌矿氮化硼的冲击合成。全书比较全面、系统地介绍了当今纳米金刚石制备技术、物性研究与应用开发的技术成果与理论探讨,反映了当今纳米金刚石研究、生产与应用技术的发展水平。

本书可供从事纳米金刚石开发与应用的科研技术人员和管理人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米金刚石/王光祖主编. —郑州:郑州大学出版社,2009. 7

ISBN 978 - 7 - 81106 - 994 - 5

I. 纳… II. 王… III. 纳米材料 - 金刚石 - 研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 099396 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:王 锋

全国新华书店经销

河南省中景印务有限公司印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:21.75

字数:551 千字

版次:2009 年 7 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371 - 66966070

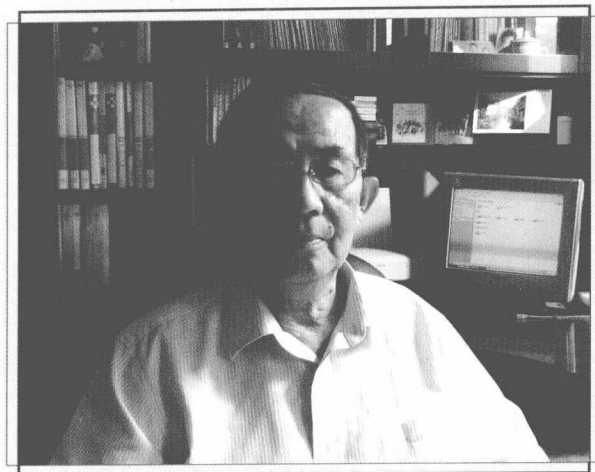
1/16

彩页:1

印次:2009 年 7 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978 - 7 - 81106 - 994 - 5 定价:56.00 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换



主 编 简 介

王光祖教授，男，汉族，籍贯江西波阳，1933年生。1956年毕业于武汉大学化学系，分配到第一机械工业部工具科学研究院工作。1957~1959年在苏联车里雅宾斯克和查波罗什学习电刚玉和碳化硅冶炼及其制粒技术。1960年至今在郑州磨料磨具磨削研究所工作，享受国务院特殊津贴。

主要工作：长期从事超硬材料研究和人才培养工作，是中国第一颗人造金刚石创始人之一，第一台铰链式六面顶压机合成工艺的开拓者之一，创造性地解决了该压机的高压密封技术难题，为中国人造金刚石的产业化奠定了技术基石。他是中国第一家金刚石生产厂(第六砂轮厂)工艺设计建设的主要参与者，是我国首家设置超硬材料课程高校的第一任授课者。分别获1978年全国科学大会、全国机械工业科学大会和河南省科学大会奖，1988年机械电子工业部科技进步一等奖，1989年国家科技进步二等奖。进入21世纪后又指导组建起了河南第一条纳米金刚石生产线，填补了河南这个静态高压高温法生产大省没有纳米金刚石生产企业的空白。

主要著作：《超硬材料制造工艺学》、《超硬材料》、《立方氮化硼合成与应用》、《金刚石合成系统工程问与答》、《人造金刚石探秘王光祖论文集》。参与编写《磨料磨具技术手册》和《机械工程手册》等大型工具书，主编《超硬材料译文集》共11期，近百万字。在行业期刊上发表文章超百篇，其中有的为EI和CA收录。

主要兼职：国家超硬材料及制品工程技术中心技术顾问，国家郑州高新技术产业开发区顾问，中国超硬材料网顾问、杭州高发集团公司总工程师、中南金刚石公司技术顾问，深圳金刚源科技有限公司技术顾问，《矿冶工程》、《金刚石与磨料磨具工程》、《超硬材料工程》等行业核心期刊的编委。

编委名单

主 编 王光祖

副主编 鲁占灵

编 委 (以姓氏笔画排序)

王光祖 王柏春 文 潮

左宏森 李 颖 何伟春

崔仲鸣 鲁占灵

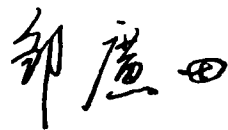
序

王光祖教授主编的《纳米金刚石》一书即将出版,我非常高兴地为这本书作序。王光祖教授自 20 世纪 60 年代初期就开始了人造金刚石的研究工作,是我国第一颗人造金刚石的研制者之一。此后,他一直奋战在超硬材料研究领域,在人造金刚石合成机理、金刚石和立方氮化硼的合成装置与合成工艺、纳米金刚石等广阔领域都有所建树,著述颇丰。他善于解决生产实际的科学和技术问题,致力于人造金刚石生产技术的应用和推广,为我国人造金刚石产业的建立和发展作出了杰出贡献。

纳米金刚石是一种新型超硬材料,具有很多优异性质,在广阔的领域有着重要的应用前景。《纳米金刚石》一书在总结了大量文献资料的基础上,结合我国研究和生产的实际需要,详尽地介绍了颗粒状纳米金刚石的结构与性质、合成方法与技术、测量与表征、纳米金刚石的团聚与分散以及在抛光、润滑、表面工程和医疗等领域的重要应用;同时,还介绍了纳米金刚石薄膜的制备、性质和应用。这是国际上纳米金刚石领域的第一部专著。

我国纳米金刚石的研究和批量生产已经有 10 多年的历史,现正处在进入大规模生产的关键时期。《纳米金刚石》一书的出版恰逢其时,必将对我国纳米金刚石的深入研究、生产和应用领域的开拓起到重要作用。

经过 40 多年的发展,我国已经成为世界上最大的人造金刚石生产国。纳米金刚石生产技术的突破对我国超硬材料工业既提出了新的挑战,也提供了十分难得的发展机遇。我真诚地希望超硬材料领域的朋友们,特别是年轻的朋友们,能够从《纳米金刚石》这本书中受到教益和启迪;更希望朋友们不失时机,珍惜这一历史机遇,积极从事纳米超硬材料的研究、生产和应用,为使我国成为超硬材料工业的世界强国,作出新的更大的贡献。



中国科学院院士
于吉林大学超硬材料国家重点实验室
2008 年 8 月

前 言

纳米结构是一个令科学家们充满幻想的神奇领域。吸引着你,吸引着我,自然也吸引着有志于从事这门高技术探索的人们。

纳米科学技术(Nano-ST)是20世纪80年代末期诞生并正在崛起的新科技,它的基本含义是在纳米尺寸 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m范围内认识和改造自然,通过直接操作和安排原子、分子创制新的物质。

材料是现代文明的三大支柱之一,新材料是新技术革命的基础与先导。纵观人类利用材料的历史,可以清楚地看到,每一新材料的发现与应用,都把人类改造自然的能力提高到一个新的水平,材料科学每一次重大突破,都会引起生产技术的革命,给社会生产和人们生活带来巨大的变化。在21世纪,世界各国的具有开拓创新、勇于挑战自我的科技工作者都不约而同地把目光投向一种新型材料——纳米材料。

纳米在物理学中虽然是一个长度单位,但是在纳米科技中却具有更深层次的意义,它不仅意味着其空间尺度,而且提供了一种全新的认识方法和实践方法。与以往的科技领域不同的是,纳米科学技术几乎涉及了现有的所有的科学技术领域。

随着微米时代的结束,纳米时代开始将黎明第一束曙光投向世界,未来世界文明的中心将会出现在什么地方呢?有一点可以肯定的是,在纳米时代,谁掌握了最先进的纳米技术,谁能够最先将纳米技术应用于生产,谁能够最先从纳米材料中获益,谁就有可能成为新一代的世界文明中心。可见,对于任何经营材料的企业,如果现在还不采取措施研究开发纳米技术,在今后的竞争中势必处于劣势。

从历史发展来看,在每一个文明的时代,哪一个国家或地区首先掌握了这个时代的标志性技术,就能够在国际竞争中一马当先,大幅度地提高自己的生产发展水平;哪一个国家率先掌握了先进技术,就能在当时的国际竞争格局中取得优势地位,进而成为这种文明中心的国家。

纳米材料标志着人们对材料的发掘到了新的高度,这项技术大范围地改造了传统材料,又源源不断地创造出新的材料,开辟了广阔的应用领域。总之,纳米时代将是一个全新的、美妙的时代。纳米技术将成为21世纪前20年的主导技术,成为下次工业革命的核心。审视纳米技术的应用与发展,可以分为三种情况:第一种情况是目前已经是实用化的纳米技术;第二种是数年内将会实用的纳米技术;第三种是尚需多年的研究才能实现的未来型技术。但是现在说纳米技术已经从遥远的未来型技术,进入实际生产或逐步开始应用的第二种情况也不过分。可是人们在谈及纳米的时候,却似乎并不那么看,或许纳米技术给人们的感觉是遥不可及的事情。有了这种先入之见,所以才没有认识到自己熟悉和应用的很多技术其实就是纳米技术。

纳米结构金刚石是纳米材料家族中的一个非常珍贵的成员,为什么要发展纳米结构金刚石(包括纳米金刚石单晶、多晶、纳米金刚石薄膜)?金刚石是由碳原子所构成的世界已知物质中硬度最高的,然而金刚石在热、电、光、声等其他方面的优越性能则鲜为人知。任何一种物质如果有某种极端性质已经难能可贵,但金刚石不仅硬度远远超过其他物质,更有许多另外的第一,包括抗压强度、散热速率、传声速率、电洞速率、电流阻力、防腐能力等,除此之外,金刚石的透光区域、滑溜程度、低热胀率、负阴电性,乃至人体相容度也是材料之最。由于具有这些无与伦比的冠军特质,金刚石在每一运用领域都可能成为不可替代的极品。上述这些特性是纳米结构金刚石具有潜在发展的最重要的,也是最基本的特性。

立方氮化硼(cBN)是一种自然界没有的晶体材料,它是1957年由美国的R. H. Wentorf在静态超高压高温条件下合成出来的,与金刚石同属“超硬材料”大家族。cBN具有仅次于金刚石的硬度,同时还具有高耐磨性、良好的耐热性和化学稳定性,作为超级磨料被制成磨具和切削工具广泛用于各种黑色金属材料与合金等。用动态法同样可以制得纳米量级的cBN和wBN,为此本书用了一章的篇幅对用动态法合成cBN与wBN的技术及其晶体特性均作了简要阐述。

近些年来,随着纳米技术和纳米材料的蓬勃发展,有关纳米科学技术的专著不断推出,而关于纳米金刚石制备、性质与应用的专著尚属空白。为此,我们在参阅有关纳米结构金刚石制备技术、物性研究和应用开发方面的大量国内外科技文献与资料的基础上,总结国内外的最新进展,探索性地编写了这本关于纳米结构金刚石的专著,相信无论是从事纳米结构金刚石研究与开发的科技工作者,还是对纳米结构金刚石有兴趣的企业家、管理工作、大学生和研究生等各类人士,通过阅读本书,都会对纳米结构金刚石有一个比较系统、深入的了解,从本书中获得有益的知识和启示,从而推进纳米结构金刚石这一新材料的研究与应用,对我国知识创新和技术创新体系的建设和我国纳米科学技术的发展具有促进作用。

本书共分10章,由王光祖教授任主编并统稿,由郑州大学鲁占灵博士任副主编并协助统稿定稿。其中,第一章由河南工业大学崔仲鸣教授编写,第二、五章由河南工业大学何伟春副教授编写,第三章由河南工业大学李颖教授编写,第四章由王光祖教授编写,第六章由西北核技术研究所文潮研究员编写,第七章由长沙矿冶研究院王柏春教授编写,第八章由河南工业大学左宏森副教授编写,第九、十章由郑州大学鲁占灵副教授编写。本书由中国科学院院士邹广田作序。北京国瑞升科技有限公司葛丙恒博士对本书提供资助,在编写过程中还得到刘金昌高级工程师的支持,书中插图由周艳玲扫描,谨在此一并感谢。

作者于郑州
2008年12月

目 录

第一章 金刚石的基本性能	1
第一节 概述	1
第二节 金刚石的原子结构、晶格空间群、晶体结构和能带结构	2
第三节 碳的同素异形体	5
第四节 金刚石的化学组成	6
第五节 金刚石的晶体形态	7
第六节 金刚石的光学性质	12
第七节 金刚石的力学性质	19
第八节 金刚石的热学性质	26
第九节 金刚石的电学性质	32
第十节 金刚石的磁学性质	35
第二章 纳米材料的测试技术概述	37
第一节 纳米材料的形貌分析	37
第二节 纳米材料的粒度分析	40
第三节 纳米材料表面与界面分析	45
第四节 成分分析	51
第五节 物相结构分析	54
第三章 纳米金刚石的性质	58
第一节 纳米粉体的特性	58
第二节 纳米金刚石粉体主要技术指标	63
第三节 纳米金刚石的 X 衍射分析	64
第四节 纳米金刚石颗粒度	69
第五节 纳米金刚石的比表面积	70
第六节 纳米金刚石的德拜特征温度与熔点	73
第七节 纳米金刚石的 Raman 光谱	76
第八节 纳米金刚石的红外光谱	76
第九节 纳米金刚石的表面性质	78
第十节 纳米金刚石的热稳定性	86
第十一节 纳米金刚石的磁性性质	89
第十二节 纳米金刚石的破碎特性	92

第四章 爆炸与爆轰技术的基础	100
第一节 炸药的爆炸及其特征	100
第二节 炸药的爆炸性能	102
第三节 爆炸波流体理论简述	107
第四节 影响凝聚炸药爆轰传播的因素	109
第五节 高速爆轰与低速爆轰	115
第六节 爆轰波模型及冲击波概念	116
第七节 爆轰波形状的控制	119
第八节 冲击波高压技术	122
第九节 一维平面爆轰波的周期推进模型	125
第五章 冲击压缩法合成超硬材料	131
第一节 概述	131
第二节 爆炸合成用各种原材料	135
第三节 爆炸合成装置及工艺概述	139
第四节 动态合成超硬材料特性及组织结构	151
第五节 爆炸合成机理	153
第六节 强激波作用下石墨转变金刚石的相变动力学	161
第六章 爆轰产物法金刚石合成技术	167
第一节 纳米金刚石爆轰合成技术	167
第二节 爆轰合成的生产工艺过程及技术要求	171
第三节 纳米金刚石粉体的技术指标	177
第四节 爆轰合成效果的一般规律	179
第五节 爆轰合成纳米金刚石的理论研究	186
第六节 纳米金刚石的合成机制	194
第七章 纳米金刚石的团聚与分散	202
第一节 纳米粉体颗粒的形态和团聚机理	202
第二节 悬浮液的特征和分散原理	204
第三节 固体颗粒的表面特性及其与液体的作用	206
第四节 固体颗粒的表面改性	209
第五节 纳米金刚石的分散原理与技术	211
第六节 纳米金刚石的解团聚与分散	215
第八章 纳米金刚石的应用	239
第一节 纳米金刚石在润滑技术中的应用	239
第二节 纳米金刚石在生物医学中的应用	248
第三节 纳米金刚石在化工行业中的应用	252
第四节 纳米金刚石在复合镀层中的应用	255
第五节 纳米金刚石在材料抛光中的应用	262
第六节 用纳米金刚石生产金刚石聚晶	271

第七节 纳米金刚石在其他方面的应用.....	274
第九章 纳米金刚石薄膜	279
第一节 概述.....	279
第二节 金刚石薄膜生长的一般规律.....	281
第三节 纳米金刚石薄膜的制备.....	287
第四节 纳米金刚石膜质量表征.....	298
第五节 纳米金刚石薄膜的性能及应用.....	302
第十章 纤锌矿氮化硼的冲击合成	315
第一节 概述.....	315
第二节 氮化硼晶相的结构及表征.....	316
第三节 冲击压缩合成 wBN	322
第四节 wBN 的相转变	332

第一章 金刚石的基本性能

第一节 概 述

碳元素广泛存在于茫茫苍穹的宇宙间,其奇异独特的物性和多种多样的形态随人类文明的进步而逐渐被发现、认识和利用。20 世纪是人类科学技术发展最迅猛的 100 年,碳科学也不例外。

金刚石是一种极其稀有的矿物,大约在 3000 年前首先在印度被发现,关于金刚石的结构、组成和性质,在很长的时间内都是一个谜。直到 18 世纪后,人们才确定金刚石是由碳元素构成的。此后,开始了人造金刚石的探索工作,提出了关于天然金刚石形成的各种假设,在实验室进行了合成金刚石的尝试。虽然许多尝试都失败了,可是这些研究工作却为 20 世纪 50 年初顺利解决人造金刚石晶体生长的技术问题指明了方向。由石墨转变为金刚石的过程只有在超高压高温同时存在的条件下才能实现。

人工合成金刚石需要满足超高压高温这样一个特定的技术条件,那么产生超高压高温装置的设计与制造就成为解决这一问题的关键。美国杰出的物理学家 P. W. Bridgman 创建的大质量支撑的超高压高温装置为超高压高温技术奠定了技术基础。1953 年美国通用电气公司的 H. T. Hall 成功地设计出能维持 1 h 以上的可产生 2.1×10^5 MPa 压力和 2 000 °C 以上高温的“Belt”装置,使超高压高温装置达到了很高水平。在这种装置上实现了用人工方法合成金刚石的愿望。从而拉开了深入研究金刚石的生长机制及其特异性能的序幕,开创了工业大规模应用金刚石的新纪元。可以说人造金刚石的研制成功是超高压高温技术发展的重大成就。

超高压高温技术的发展,促进了金刚石晶体生长水平的进步。世界人造金刚石工业经过半个多世纪的发展,不仅在产量上远远超过天然金刚石,而且在某些性能(如抗冲击韧性、耐热性、透光性等)上已达到或超过天然金刚石。当今,人造金刚石品种已形成完整的系列,完全可以满足各工业应用领域对金刚石的需求。但就金刚石的应用而言,目前仅仅应用了它的高硬度特性,这只是应用金刚石特性的初级阶段。金刚石晶体除了高的硬度外,还具有其他许多优异性能,如最快的声速、最高的热导率、最大的杨氏模量、最宽的透光波段……人们正在开发这些特性的应用。可见,金刚石晶体材料不仅是工业方面重要的结构材料,也是应用前景很美好的功能材料。

早在 19 世纪,人们就了解到金刚石是极其坚硬的。因此,将它制成工具,通过近百年的研究,人们认识到,金刚石具有一系列极其优异的物理性质,其中一些则是已知材料中之最,列举如下。

- (1) 硬度最高 金刚石的硬度约为 90 GPa。
- (2) 杨氏模量最大 金刚石的杨氏模量约为 1 100 GPa, Al_2O_3 约为 500 GPa。
- (3) 热导率最高 室温下,Ⅱa 型天然金刚石的热导率为 $20 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$,人造金刚石

的热导率可达 $19 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 甚至超过 II a 型。同位素纯的(C^{12} 为 99.9%) 人造单晶金刚石的热导率可达 $33 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 。

(4) 摩尔密度(或称数量密度)最大 金刚石的摩尔密度为 $0.293 \text{ mol}/\text{cm}^3$ 。

(5) 声速最快 金刚石的声速约为 18.2 m/s , Al_2O_3 约为 11.6 m/s 。

(6) 透波波段最宽 II a 型天然金刚石的透波波段从 200 nm 的紫外光、可见光、红外光($2.5 \sim 7.8 \mu\text{m}$ 除外)、远红外光直到微波;此外,对软 X 射线光也透明,宝石级人造金刚石与 II a 型天然金刚石类似。

(7) 折射率大 金刚石的折射率为 2.41726 (在 589.29 nm 处)。

(8) 电阻大 金刚石电阻率大于 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, Si 为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(9) 对紫外线的反射率高 金刚石对 200 nm 紫外光的反射率为 100%。

(10) 禁带宽度大 金刚石禁带宽度为 5.4 eV , GaAs 为 1.42 eV , Si 为 1.12 eV 。

(11) 最耐磨 比陶瓷材料耐磨数十倍。

(12) 空穴迁移率大 金刚石为 $1600 \text{ cm}^2/\text{V}$, GaAs 为 $400 \text{ cm}^2/\text{V}$, Si 为 $600 \text{ cm}^2/\text{V}$ 等。

由于金刚石具有上述无与伦比的特质,所以金刚石在每一应用领域都会成为不可替代的极品。于是,宋健民博士对其作了有趣的描述,“如果有个人具有阿诺的体型,爱因斯坦的智慧,毕加索的灵感,马友友的琴艺,杰克森的舞术,阿里的拳风及乔丹的球技,你一定会说即便是上帝也难创造这样的完人。的确在人间没有这种奇迹,但在物质世界上帝却赐给人类一个更好的梦幻组合——钻石”。

第二节 金刚石的原子结构、晶格空间群、晶体结构和能带结构

一、金刚石的原子结构

金刚石的晶体结构是 1913 年 W. L. Bragg 等测定的,是 X 射线晶体结构分析的第一批成果。

由原子结构理论得知,碳原子的基态电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。量子力学的研究结果指出,2s 态电子的电子云对原子核是球形对称的。2p 态电子的电子云呈哑铃形状,按角动量量子化条件可以在空间取三个相互垂直的方向(即 x, y, z 的方向)。因此,2p 态电子有三个取向不同的轨道,可分别记为 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 。由于两个 2p 态电子之间存在排斥作用,它们要尽可能占据在两个不同轨道上。当碳原子对外发生作用时,往往要发生一个 2s 电子激发到 2p 态的情况,这时碳原子的电子层结构可变为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,从而有 4 个未成对的电子都可以对外成键。根据杂化轨道理论,这些电子对外成键时,不一定按原有的轨道对外成键,而往往把它们的轨道“混合”起来,重新组合成新的所谓“杂化”轨道。

二、金刚石晶格空间群

金刚石晶格的空间群是 $\text{Fd}3\text{m}(\text{O}_h^7)$,是非点式空间群,此种空间群的点群是 $\text{m}3\text{m}$,金刚石结构每个晶胞有 8 个碳原子,占有 8a 位置(这里 8a 是乌科夫符号),将原点取在 $4-3\text{m}$ 位置,则 8 个原子的坐标是 $(0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0), (1/4,1/4,$

$1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4)$ 。

金刚石结构中的非点式对称要素有 4l 及 d, 对 4l 螺旋轴, 例如, 通过 $(1/2, 0, 1/2)$ 再变到 $(3/4, 1/4, 3/4)$, 又转换到 $(1/2, 1/2, 1)$, 最后变到 $(1/4, 1/4, 5/4)$ 完成 c 方向上的一个周期平移。这是 $Fd3m$ 中第一特征方向上的对称要素。对 d 滑移面, 例如, 垂直 c 轴轨迹为 $(x, y, 1/8)$ 的平面就是一个 d 滑移面, 它使 $(0, 0, 0)$ 依次变换到 $(1/4, 1/4, 1/4), (1/2, 1/2, 0), (3/4, 3/4, 1/4), (1, 1, 0)$, 这也是第一特征方向的对称要素; 在第二特征方向上的 3 次轴, 由于通过反演中心, 实际上是 2 次轴; 在第三特征方向上, 还有轨迹为 $(x, x, -1/4, 0)$ 的 2 次轴, 所以, $Fd3m$ 的完全国际符号为 $F4l/d32/m$, 金刚石结构的布喇菲晶胞是面心立方晶胞, 每个晶胞含有四个格点。

当碳原子构成金刚石时, 碳原子的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 四个轨道将形成四个 sp^3 杂化轨道, 它们的对称轴指向四面体的四个角。每个碳原子用这种杂化轨道与相邻的四个碳原子形成的共价键是饱和键, 键长均为 0.154 nm , 方向性很强, 分别指向以碳原子为中心的四面体的四个顶角, 键间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。单位晶胞尺寸 $a_0 = 0.356688 \text{ nm}$ 。金刚石晶体结构见图 1-1。

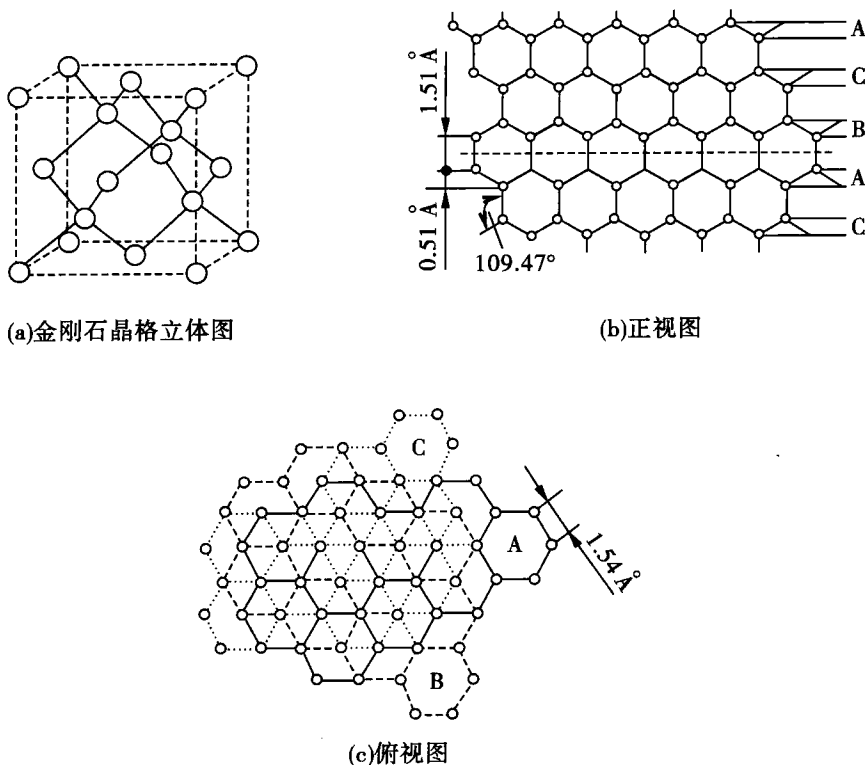


图 1-1 金刚石晶体结构及其空间格子的正射投影图
(A 层实线表示第一层, B 层虚线表示第二层, C 层点线表示第三层)

三、金刚石的晶体结构

单晶金刚石有两种晶体结构, 一种为立方结构(又称闪锌矿型); 另一种为六方结构(又

称纤锌矿型)。绝大多数天然金刚石和静压法制得的人造金刚石具有立方结构。天然六方结构金刚石又称 Lonsdalite, 这是为纪念著名结晶学家 K. Lonsdalite 而命名的。

六方金刚石首先在陨石中发现。后来, 人们在冲击波合成金刚石中发现有较多的六方金刚石。在很高的静态压力和温度下, 也能合成出六方金刚石。立方金刚石和六方金刚石的比较见表 1-1。

表 1-1 立方金刚石和六方金刚石的比较

性质	立方金刚石	六方金刚石
原子点群	Td	Td
空间群	$O_h^7; Fd3m$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$
单位晶胞常数	$a = 0.357 \text{ nm}$	$a = 0.252 \text{ nm}; c = 0.412 \text{ nm}$
单位晶胞原子数	8	4
配位数	4	4
单位体积原子数	176 个/nm^3	176 个/nm^3
C—C 最邻近的距离	0.154 nm	0.154 nm
键	sp^3	sp^3
一般结构描述	四面体立方密堆列阵	四面体六方密堆列阵
矿物学描述	闪锌矿	纤锌矿
密度	$3.52 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$	$3.52 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
折射率	2.417	$2.41 \sim 2.42$; 双折射

四、金刚石的能带结构

金刚石是第一批人们计算能带结构的晶体之一, 即计算电子能量与其波向量(准冲量)之间的关系, 晶体中波向量的所有值, 都在波向量空间布里渊区的某一体积内, 金刚石的布里渊区如图 1-2 所示。有几个对称点标有字母, 波向量空间中布里渊区的轴, 与结晶学的轴相一致, 例如 $\Gamma-X$ 方向与晶体 $[100]$ 的方向一致, 而 $\Gamma-L$ 方向与晶体 $[111]$ 方向一致。

F. Herman 等人用正交平面波的方法, 完成了金刚石区域结构的最初计算。对布里渊区几个方向的计算结果如图 1-3 所示。 Γ 点相应于布里渊区的中心, 即相当于等于零的波向量值, X 点相应于在 $[100]$ 方向中的布里渊区的边缘, L 点相当于 $[111]$ 方向的边缘。从图 1-3 可见, 碳原子的价电子构成一个带(价带), 该带中的能量为波向量的平稳函数。图 1-3 中的金刚石价带是两个分支(次带), 它们相交于 Γ_{25} 点。价带中的电子能量在该点上最大(区边)。价带分支中的电子状态退化 4 倍, 次带退化 2 倍。但在图 1-2 所列的结果中, 在计算时并没有估计到电子作轨道运动时自旋与磁矩之间的相互作用。实际上, 分支按自旋分裂成两个二次退化的次带, 即所谓“轻”和“重”空穴带, 只是在能带中心上, 即点 Γ_{25} 退化作用才不消除。由于自旋轨道的相互作用, 下分支向下移动到较低能带。这样一来, 在点 Γ_{25} 下次带就分离出去(带的自旋轨道裂变)。金刚石价带裂变的实验数值总共才

为0.006 eV。

从图 1-3 可以看出,在价带与导带之间存在很大的能隙——禁带。金刚石中的禁带宽度要比锗与硅中的禁带宽度大得多,因此,金刚石是一种良好的绝缘体。图 1-3 中 m 点相当于导带中电子最小能量或能带最小值。

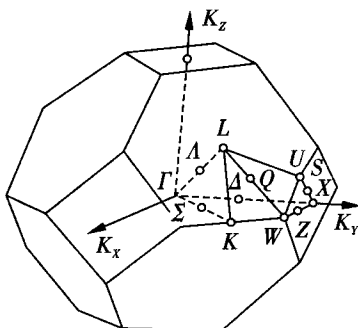


图 1-2 具有金刚石结构的晶体布里渊区

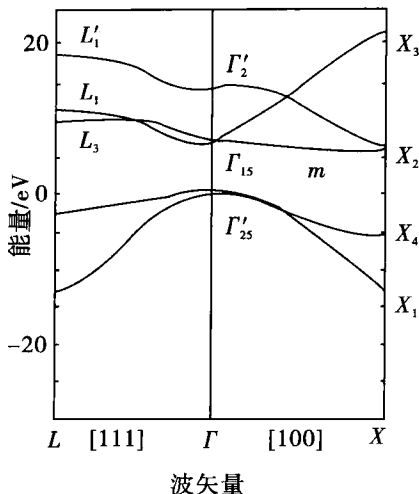


图 1-3 金刚石的能带

第三节 碳的同素异形体

碳原子有 sp^3 (正四面体)、 sp^2 (正三角或层片形)、 sp^1 (直线形) 三种典型的杂化形式 (图 1-4), 因此可以形成多种晶态和非晶态结构。

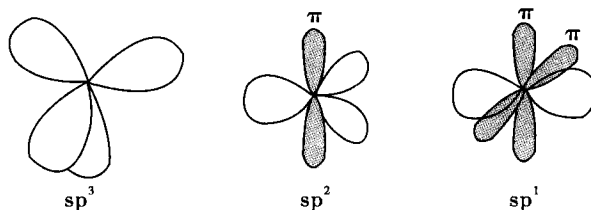


图 1-4 碳原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp^1 杂化结构

碳原子在 sp^3 杂化时,四个 σ 键形成一个规则的四面体,成为三维的金刚石原子型晶体。由于每一个碳原子都有化学键中最强的四个 σ 键,因而金刚石有极高的硬度。

价电子发生 sp^2 杂化时(如石墨),每个碳原子的三个 sp^2 杂化轨道分别与另外三个碳原子的 sp^2 杂化轨道形成 σ 键,第四个价电子位于 $p\pi$ 轨道,和相邻原子 $p\pi$ 轨道上的电子形成较弱的 π 键,形成二维的平面结构。价电子发生 sp^1 型杂化时(如卡宾),两个价电子进入 σ 轨道,分别沿 x 轴形成 σ 键,另外两个价电子进入 y 和 z 方向的 $p\pi$ 轨道,形成一维的链状结构。

碳除了以上三种晶态单质形式外,还可以以其他形式存在,如非晶碳、玻璃碳、碳纳米

管、富勒烯、石墨烯及碳氢化合物等。

R. Heimann 将各种已被证实、假设和推理可能存在的各类碳的同素异形体进行了分类,并将它们总包在一平面三角形的碳键杂化“相”图中,如图 1-5 所示。

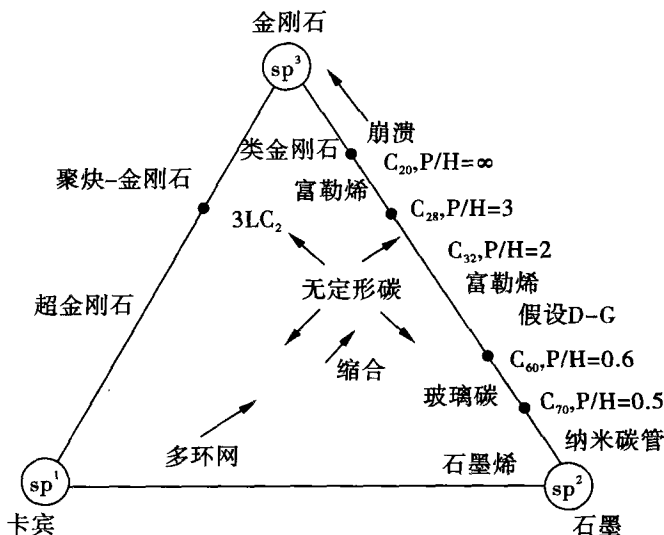


图 1-5 碳同素异形体的平面三角“相”图

没有任何元素能像碳这样,作为单一元素却可形成许许多多结构和性质完全不同的物质。各种类型碳物质所具有的性质几乎能包括地球上所有物质的性质,有的甚至是完全对立的性质。例如,最硬(金刚石) - 最软(石墨);绝缘体(金刚石) - 良导体(石墨);全吸光(石墨) - 全透光(金刚石)。鉴于纳米尺度金刚石的性质与天然(或静压合成金刚石)金刚石具有基本的共性,因此,在讲述纳米尺度金刚石的奇异特点之前,对金刚石的一些主要特性有个初步的了解是非常必要的。

第四节 金刚石的化学组成

通过对各种金刚石单晶体和多晶体中碳的同位素组成所进行的研究,可得出下列结论:在各类金刚石晶体和粗晶博特中,碳的同位素组成是相近的。在金刚石单晶体中 C^{12}/C^{13} 值变动在 89.24 ~ 89.78 的很窄范围内。在巴西的卡邦纳多中碳的组成与其他所有种类很不相同,它们中的 C^{12}/C^{13} 在 91.54 ~ 91.56 的范围内变化。

金刚石中主要杂质是氮,它对金刚石的物理性质和晶体结构有很大影响。金刚石分为 I 型和 II 型,两种类型金刚石的差别就在于氮杂质的浓度。在 I 型金刚石中氮的含量达 4×10^{20} 原子/ cm^3 (约 0.25%),被称为含氮的金刚石。在 II 型金刚石中,氮含量小于 0.001% ($10^{15} \sim 10^{18}$ 原子/ cm^3),被称为无氮金刚石。此外,氮含量在 0.001% ~ 0.01% 范围内变动的金刚石被称为中间型金刚石。

在 Ia 型金刚石中,氮是以小片状体存在其晶体中的,这些小片状体影响了紫外线和红外光谱的吸收光,降低了导热率等物理性质。Ib 型金刚石中也含有氮,但量少,且以分散