文章编号:1000-5773(2010)06-0231-06

hBN-LiH/hBN-Li_3N-B 体系合成 cBN 的赋色过程研究*

吉晓瑞[1],杨大鹏[2],杨晓红[1],张铁臣[3]

(1.沈阳工程学院基础教学部,辽宁沈阳 110136;
2.吉林大学仪器科学与电气工程学院,吉林长春 130026;
3.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:在高温高压条件下,用 hBN-LiH 和 hBN-Li_3N-B 为初始材料均可以合成出黑色 cBN 晶体。拉曼光谱测试结果表明,cBN 晶体颜色变黑的原因是晶体中多余 B 原子的存在造成的。在 hBN-Li_3N-B 体系中,晶体内部有明显的三角形阴影形成,表明从晶体表面的中心到顶角间 B 原子的含量较多,从表面中心到棱边 B 原子的含量逐渐减少。而在 hBN-LiH 体系中所得到的晶体颜色从黑色透明直接变成黑色不透明状态,晶体内部没有出现三角形阴影,表明晶体中作为杂质的 B 原子分布比较均匀。此两种情况说明,B 作为杂质原子进入 cBN 晶体中可以有两种分布情况,一是居中对称分布,二是均匀分布,从晶体的生长环境和自身的排杂能力方面分析了晶体为什么会出现上述现象。

关键词:高温高压;立方氮化硼;赋色过程
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

立方氮化硼单晶(cBN)是在超高压高温条件下纯人工合成的多功能材料,它的硬度仅次于金刚石,作为超硬材料,cBN 在机械加工领域已经得到了广泛的应用。cBN 是典型的Ⅲ-Ⅴ族化合物,具有 6.4 eV最宽的直接带隙,热导率为 1 300 W/(m·K),电阻率 10^8 Ω·m,可以耐受 1 200 ℃高温,是一种十分重要的半导体材料,在微电子学领域高温高功率器件方面有着广泛的应用前景[1-2]。

由于触媒材料选择的不同,在晶体合成过程中会引入不同的杂质和缺陷,所以也就能够出现不同颜色和不同物理以及化学等方面性质的晶体。目前,人们已经合成出如白色、黑色、淡黄色、桔红色等颜色的 cBN 晶体[3-5],但是最大尺寸的 cBN 单晶不超过 3 mm[1,4],而且由于 cBN 单晶是由 B 和 N 两种原子组成,不像金刚石那样由单一的 C 原子组成,所以 cBN 单晶体大都没有规则的几何外形,由于体积太小,也不容易进行打磨,大大限制了人们对 cBN 晶体各方面性质的研究,Liu 等人用吉林大学超硬材料国家重点实验室所合成的片状 cBN 单晶测量了 cBN 的紫外吸收光谱[6]。尤其是直到目前为止,还没有文献对 cBN 晶体内杂质和缺陷的进入过程和分布情况,也可以说成是 cBN 的赋色过程进行深入研究的报道。揭示 cBN 晶体的赋色过程,无疑可以从微观领域解释 cBN 晶体的生长过程,有助于解释为什么不同颜色晶体的物理和化学性质的不同,从而对 cBN 晶体进行可控调节,合成出符合不同生产需要的晶体。本研究在用 hBN-Li_3N-B 体系来合成黑色 cBN 时,通过拉曼光谱计算出此种含大量 B 原子的 cBN 单晶体具有低残余应力,适合作为超硬材料应用。在合成中发现,随着 B 添加量的逐渐增多,晶体的颜色除了从黄色透明逐渐过渡到黑色不透明状态之外,在过渡的中间状态,晶体内出现了对称的三角

* **收稿日期**:2009-05-11;**修回日期**:2009-12-25
基金项目:吉林省科技发展计划项目基金(20090126);吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题(201002)
作者简介:吉晓瑞(1980—),男,博士研究生,讲师,主要从事高温高压下的材料合成研究. E-mail:xiaoruiji@yahoo.cn

形阴影[7]。用另一种含 B 体系(hBN-LiH 体系)来合成黑色 cBN 时,却没有出现上述现象。针对上述两体系中晶体的赋色过程进行一些分析,希望能够对其它颜色 cBN 晶体赋色过程的研究起到抛砖引玉的作用。

2 实验方法

实验是在国产 DS029-B 型六面顶压机上进行的,实验分两种体系合成黑色 cBN 晶体:(1) hBN-LiH 体系。此体系反应过程中在反应腔内有被 LiH 中的 H 置换出来的 B 原子。(2) hBN-Li_3N-B 体系。此体系是人为加入 B 原子。在 hBN-LiH 体系中,由于 LiH 在高温高压下与 hBN 相互作用能够产生气相(液体)[8],如果原料中 LiH 的量过多会造成"放炮"而损坏实验设备,若用 LiH 粉末与 hBN 均匀混合,实验现象又不够明显,所以在实验过程中,我们将 3 块共计 0.1 g 的 LiH 以块状形式放入 hBN 粉末中。这样做的另一个目的是保证了在局部 LiH 是过量的,这样在合成过程中,这些地方被置换出来的 B 也可以保证是过量的,这就能够与 hBN-Li_3N-B 体系外加足量的 B 来合成晶体具有了可比性。在 hBN-Li_3N-B 体系中,各种原料以质量比范围在 hBN∶Li_3N∶B=(8.5%～7.0%)∶1.0%∶(0.5%～2.0%)之间进行混合。两种体系的初始原料均预压成直径为 15.3 mm、高 8.0 mm 的柱体放入石墨加热管内,然后放入高压腔中在 4.4～5.0 GPa 和 1 500～1 700 ℃条件下来合成 cBN。实验组装如图 1 所示,温度和压力定标参照文献[9]。

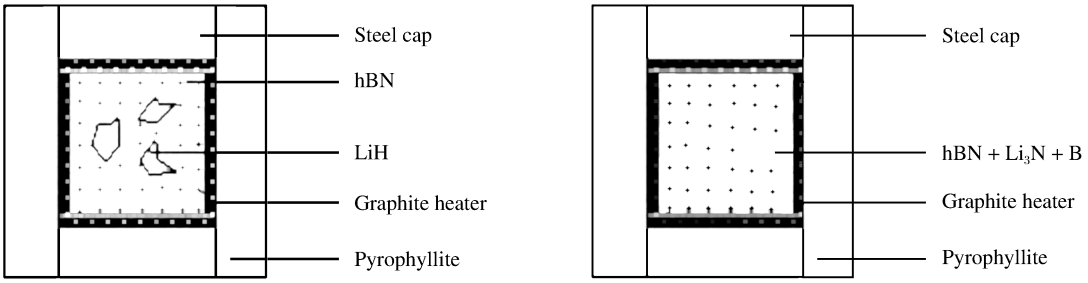


图 1 样品组装图

Fig. 1 Sample assembly of experiments

3 结果与分析

图 2 中左图为普通 hBN-Li_3N 体系不掺杂 B 所合成出的桔黄色透明 cBN 晶体,另外两幅图为 hBN-Li_3N-B 体系中掺杂质量分数为 0.5%的单质 B 所得的半透明和掺杂质量分数为 2.0%的单质 B 所得的黑色不透明的晶体光学照片,此 3 种 cBN 的合成条件均为 5.0 GPa、1 600 ℃,合成时间为 7 min。

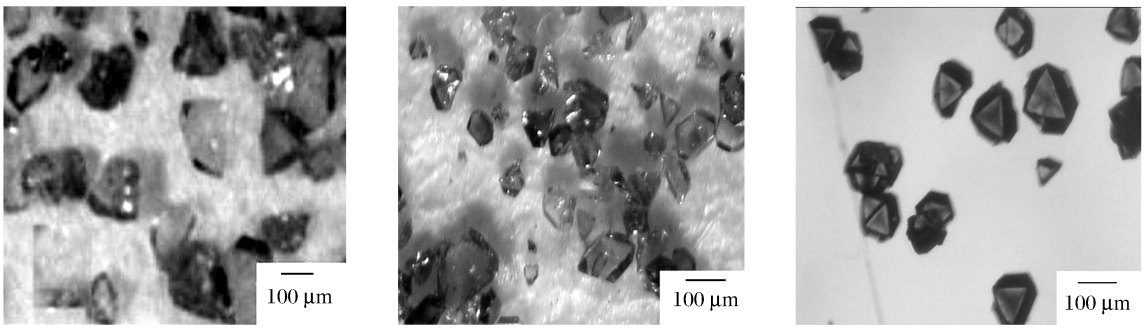


图 2 hBN-Li_3N 体系和 hBN-Li_3N-B 体系所得的透明和不透明晶体的光学照片

Fig. 2 Optical photographs of transparent and opaque cBN in hBN-Li_3N and hBN-Li_3N-B systems

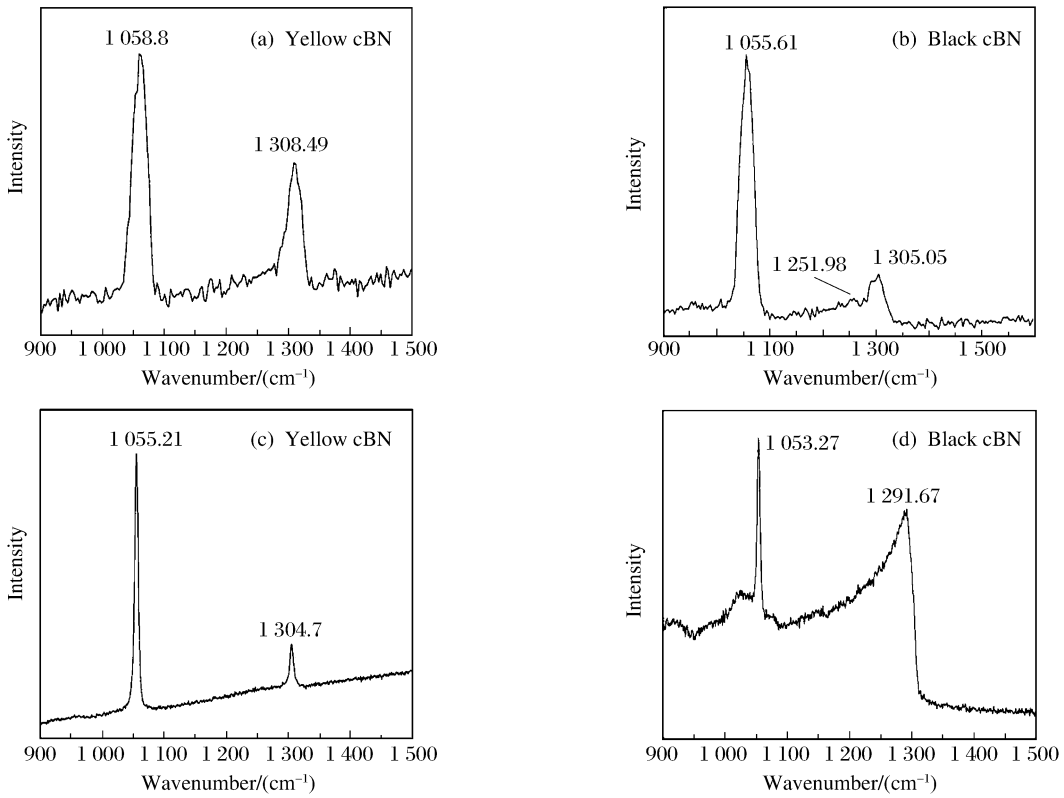


图 3　桔黄色和黑色不透明晶体的拉曼光谱:(a)、(b)的激发光波长为 514 nm;(c)、(d)的激发光波长为 830 nm

Fig. 3　Raman spectrums of yellow and black cBN crystals with different excitation wavelengths (a) and (b) with wavelength of 514 nm, (c) and (d) with wavelength of 830 nm

图 3 为图 2 中桔黄色透明晶体和黑色不透明晶体的拉曼光谱测试结果。当激发光波长为 514 nm 时,桔黄色 cBN 晶体谱图中只有 cBN 的横纵光学模,分别出现在 1 308.49 cm^{-1} 和 1 058.80 cm^{-1} 处,如图 3(a);而黑色 cBN 晶体谱图中除了 cBN 的横纵光学模外,在 1 251.98 cm^{-1} 处还出现了额外的拉曼峰,如图 3(b)。经确定,此峰为 B 的特征峰[10]。当激发光的波长为 830 nm 时,桔黄色 cBN 的谱图几乎没有变化,如图 3(c);而黑色 cBN 的谱图则发生了较大变化,纵光学模消失了,在 1 291.67 cm^{-1} 处出现了一个额外峰,如图 3(d),并且这个峰呈现出明显的不对称性,它可以看作是 B 的特征峰和 cBN 的纵光学模共同作用的结果。无论是用哪种波长的光,黑色 cBN 晶体的谱图中在 1 251.98 cm^{-1} 处的峰或在 1 291.67 cm^{-1} 处的不对称峰都说明有额外的 B 进入晶体。因此,B 进入晶体是晶体颜色变化的主要原因。图 4 为 hBN-LiH 体系所得黑色晶体的光学照片,图 5 为该种晶体的拉曼光谱。从图 5 与图 3 的两种体系所得晶体的拉曼光谱对比和 hBN-LiH 体系的反应过程中有游离的 B 出现可知,hBN-LiH 体系所得晶体为黑色,也是由于 B 原子进入晶体所导致的。

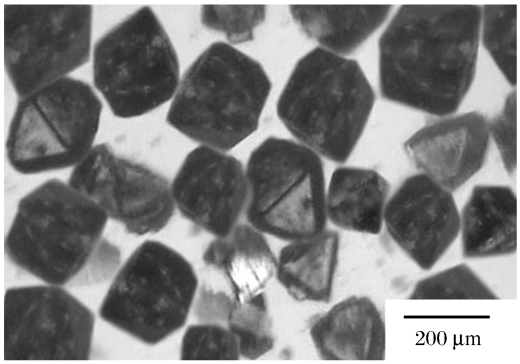
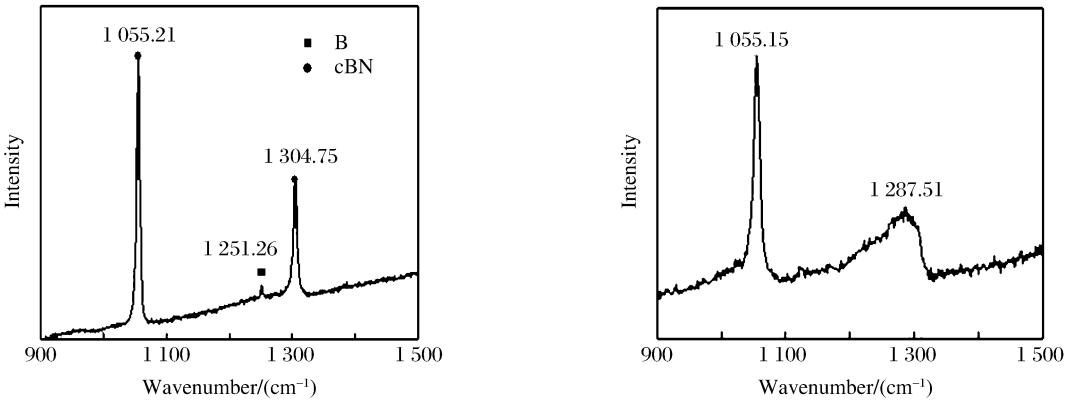


图 4　hBN-LiH 体系所得黑色晶体的光学照片

Fig. 4　Optical photograph of black cBN in hBN-LiH system



(a) Excitation laser wavelength:514 nm (b) Excitation laser wavelength:830 nm

图 5 hBN-LiH 体系中所得黑色晶体的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrums of black cBN crystals in hBN-LiH system with different excitation laser

下面比较两种体系中晶体生长环境的差异,以 LiH 为触媒与 hBN 在高温高压条件下合成 cBN 时,回收的实验样品块中散发着强烈的氨气味,所以在反应中一定有 NH_3 的存在,反应过程可以近似表示为

$$LiH+h\text{-}BN \longrightarrow Li_3BN_2+NH_3+B$$

$$Li_3BN_2 \longrightarrow c\text{-}BN+Li_3N$$

$$h\text{-}BN+Li_3N \rightleftharpoons Li_3BN_2 \rightleftharpoons c\text{-}BN+Li_3N$$

在高温高压环境下,实验腔体中的各种物质呈熔融状,生成物 NH_3(液体)的存在能够增加腔体内部的压力,而且气相的存在能提高溶液的流动性,活化了扩散和对流的过程,改善了压力和温度场的均匀性。

在 hBN-Li_3N-B 体系中反应过程可描写为[11]

$$h\text{-}BN+Li_3N \rightleftharpoons Li_3BN_2 \rightleftharpoons c\text{-}BN+Li_3N$$

在此反应过程中反应腔内仅为熔融的液体,溶液的流动性差。如图 2 所示,当原料中的 B 添加量为 0.5%(质量分数)时所得的晶体颜色稍稍呈现黑色而且透明,当 B 的添加量为 2.0%时晶体颜色为黑色,当 B 的添加量在 1.0%左右时,所得晶体中出现了明显的三角形阴影,如图 6 所示。

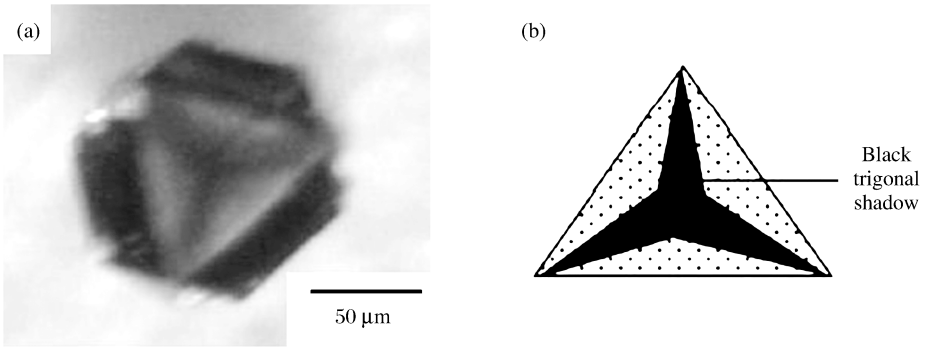


图 6 cBN 晶体中的三角形阴影及其示意图

Fig. 6 The image of cBN crystal and its sketch map

从微观上解释 cBN 晶体是怎样由于 B 原子的进入而出现三角形阴影的。图 7 为 cBN 晶体的生长示意图,根据 W. Kossel 提出的完整晶面生长模型,三面角 1 的位置受到的引力最强,放出的能量最多,处在此位置的质点最稳定;其次是二面角 2;再次是一面角 3 位置。外来的原子即便先落到一面角 3 的位置(任意一个面上),由于在高温高压条件下,晶体的生长呈熔融状态,而且晶体中的原子存在着表面扩散现象,最终也会结合到三面角 1 位置[12]。因为进入晶体中的杂质原子会造成晶体中局部的晶格不匹配,那么这些地方就会积攒一定的能量而变得相对不稳定。随着反应的进行继续落入晶体表面的原

子就会由于扩散作用而占据了这些杂质原子的位置，而使得晶格重新排列整齐，使晶体内部的能量最低，这样杂质原子就会被推动。由于晶体顶角对原子的束缚能力最弱，所以，大量的杂质原子就会易于从晶体的顶角脱落，其次是从晶体的棱边脱落。大量的杂质原子在涌向顶角的同时，有些已经在棱边上脱落，就会造成从晶体表面的中心到顶角的杂质含量最大，从表面中心到棱边的杂质含量逐渐减少的现象。这样，如果是 B 原子进入到 cBN 晶体时，从 cBN 晶体的中心到顶角 B 原子含量大，这些地方就会显现出黑色，从晶体中心到棱边 B 原子含量逐渐减少，那么这些地方的颜色就会随着 B 原子含量的减少而逐渐变浅，这就使得 cBN 晶体内部由于不同位置 B 含量的不同而出现三角形阴影。

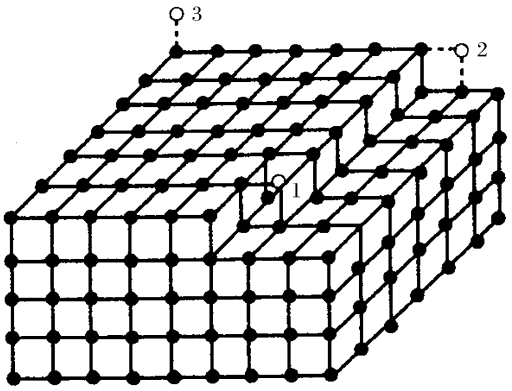


图 7　cBN 晶体的生长示意图

Fig. 7　The growth sketch map of cBN

从晶体的生长环境方面讨论一下为什么在 hBN-LiH 体系所合成出的晶体颜色从黑色透明直接过渡到黑色不透明，而不像 hBN-Li_3N-B 体系所合成出的晶体那样出现三角形阴影。前面提到 B 原子作为杂质原子进入正在生长的 cBN 晶体时，晶体可以通过自身生长时所具有的表面扩散能力将部分 B 原子向外排出，如果晶体周围的环境能够有效地将这些排出的 B 原子进行输运而远离晶体，这样晶体就能够继续向外界排出 B 原子，而使得晶体内部各处的 B 原子分布相对均匀。

在 hBN-LiH 体系中，由于在反应过程中 NH_3（液体）的存在能够提高溶液的流动性，活化了扩散和对流的过程，提高了 B 的输运能力，使得此体系的 cBN 晶体在生长过程中能够有效地进行排杂 B 原子，使晶体内部的 B 原子分布相对均匀，而不会出现局部 B 原子聚集所表现出的阴影情况。在同一合成块中，由于合成腔体内部各处的温度和压力场的分布不完全相同，所以腔体内部各处溶液的扩散和对流程度也就不完全相同，不能完全保证所有晶体周围的 B 原子浓度都相同。扩散和对流程度大的地方晶体周围 B 原子浓度就会相对小，比如 LiH 块的边缘位置处，晶体会显现出透明状态，反之，晶体的颜色就会越发的发黑甚至不透明。在 hBN-Li_3N-B 体系中，反应腔内仅为熔融的液体，溶液的流动性差，晶体所排出的 B 原子就会聚集在晶体周围，不易被输运而远离晶体，造成晶体周围的 B 原子浓度过高，不利于晶体排杂，至使最终此体系合成出的 cBN 晶体具有了黑色的三角形阴影。

4　结　论

在 cBN 晶体生长的过程中存在着表面扩散现象，这样晶体就会对混入的杂质原子有一定的排杂能力。由于晶体生长环境不同，排杂能力也不同，结果存留在晶体中的杂质数量及其分布也不同。在 hBN-LiH 体系反应过程中有液相 NH_3 产生，使得反应腔中溶液的流动性高，多余的 B 原子不易聚积在晶体附近，晶体的排杂能力强，因此合成出的晶体颜色从 B 原子含量较少时的黑色透明逐渐变成 B 原子含量较多时的黑色不透明体。在 hBN-Li_3N-B 体系中没有气相产生，溶液的流动性差，致使 hBN-Li_3N-B 体系中晶体的排杂能力弱，晶体中多余的 B 原子不易被及时排出，使得在该体系中所合成出来的晶体出现了明显的三角形阴影。

References：

[1] Dou Q P, Ma H T, Jia G, et al. Light Emission from cBN Crystal Synthesized at High Pressure and High Temperature [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 154102(1)-154102(3).

[2] Lian G, Zhang X, Zhu L L, et al. Inducing Effect of Halide Species in the Hydrothermal Synthesis of Cubic Boron Nitride [J]. Cryst Growth, 2009, 311: 1600-1606.

[3] Zhang T C, Xu X W, Guo W L, et al. Studies on Synthesis and Heat Resistant Chatacter of cBN Crystals with Different Colors [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(4): 270-275. (in Chinese)
张铁臣, 徐晓伟, 郭伟力, 等. 不同颜色立方氮化硼的合成及耐热性的研究 [J]. 高压物理学报, 1990, 4(4): 270-275.
[4] Taniguchi T, Yamaoka S. Spontaneous Nucleation of Cubic Boron Nitride Single Crystal by Temperature Gradient Method under High Pressure [J]. Cryst Growth, 2001, 222: 549-557.
[5] Taniguchi T, Watanabe K. Synthesis of High-Purity Boron Nitride Single Crystals under High Pressure by Using Ba-BN Solvent [J]. Cryst Growth, 2007, 303: 525-529.
[6] Liu H B, Jia G, Chen G, et al. Study of Cubic Boron Nitride Crystal UV Absorption Spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(7): 1569-1572. (in Chinese)
刘海波, 贾 刚, 陈 岗, 等. 立方氮化硼单晶紫外吸收光谱的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1569-1572.
[7] Du Y H, Su Z P, Yang D P, et al. Synthesis of Black cBN Single Crystal in hBN-Li_3N-B System [J]. Mater Lett, 2007, 61: 3409-3412.
[8] Wang G Z. Synthesis of cBN with Various Catalyst and System [J]. Superhard Material Engneering, 2005, 17: 44-47. (in Chinese)
王光祖. 在不同触媒-hBN 体系中 cBN 的合成 [J]. 超硬材料工程, 2005, 17: 44-47.
[9] Singhal S K, Park J K. Synthesis of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride Containing Oxide Impurity Using Mg-Al Alloy Catalyst Solvent [J]. Cryst Growth, 2004, 260: 217-222.
[10] Sachdev H. Influence of Impurities on the Morphology and Raman Spectra of Cubic Boron Nitride [J]. Diamond Relat Mater, 2003, 12: 1275-1286.
[11] Sachdev H, Strauss M. Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of c-BNP [J]. Diamond Relat Mater, 1999, 8(2): 319-324.
[12] Luo G F. Introduce of Crystallography [M]. Zhangjiakou: Geological Press, 1985: 14. (in Chinese)
罗谷风. 结晶学导论 [M]. 张家口: 地质出版社, 1985: 14.

The Coloration Process Study on the Synthesis of cBN by hBN-LiH/hBN-Li_3N-B System

JI Xiao-Rui[1], YANG Da-Peng[2], YANG Xiao-Hong[1], ZHANG Tie-Chen[3]

(1. *Department of Preparatory Course, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang* 110136, *China*;
2. *College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun* 130026, *China*;
3. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Using hBN-LiH or hBN-Li_3N-B as starting materials, we synthesied black cBN crystals under high pressure and high temperature. The results of Raman spectrum show that the reason why cBN crystals become black is that the redundant B atoms get into them. The cBN crystal is synthesized in hBN-Li_3N-B system, and then we observe a trigonal shadow is formed clearly. This phenomenon indicates that there are more B atoms from center to apex in cBN crystal, and the B atoms content gradually decrease from center to edge. However, the color of cBN crystal which is synthesized in hBN-LiH system was from transparent black to opaque black directly, and the trigonal shadow does not be formed. This phenomenon indicates that the B atoms as impurity diffuse equably in cBN crystals. The two circumstances illustrate that as an impurity atom, B has two kinds of distributions when it enter into cBN crystal: one is centeral symmetric distribution, the other is uniform distribution. In this paper, we analyze the reason why cBN crystals have different phenomenon above according to its growth environment and its ability of excluding impurity.

Key words: high pressure and high temperature; cBN; coloration process