文章编号：1000-5773(2008)01-0067-05

cBN 晶体的 Raman 光谱测量*

陈立学，朱品文，马红安，郭伟力，陈洪亮，宋艳丽，贾晓鹏，邹广田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：用 R1000 激光共聚焦 Raman 光谱仪研究了高温高压合成棒中的立方氮化硼(cBN)晶体、原材料六方氮化硼(hBN)和催化剂。Raman 光谱测量结果表明：伴随 cBN 晶体生长的散射峰，出现了两条全新的 Raman 散射峰(约 1088 cm^{-1} 和约 1368 cm^{-1})。该散射峰所对应的物质可能是在高温高压条件下 hBN 向 cBN 转变时生成的不完全产物——BN 的一种新相。这一结果将有助于进一步讨论 cBN 的生长机理。

关键词：立方氮化硼(cBN)；六方氮化硼(hBN)；Raman 光谱

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

目前，国内用 hBN 混合催化剂在高温高压条件下合成 cBN 的技术已经十分成熟，常用的催化剂主要有 Mg、Ca 等元素或者它们的化合物。黑色和琥珀色的完整 cBN 晶体的市场价已经很便宜，但是到目前为止，关于 cBN 的生长机理还没有完整的论述[1]。

hBN 晶体的结构与石墨类似，是典型的层状材料，每个层内的结构是六角环状，与石墨的差别是，在 hBN 六角环状中的原子是 B 和 N 交替排列；六角原子层状之间的堆积与石墨也有不同，在石墨晶体的层之间的排列中，某一层的一个 C 原子正对下面一层由 C 原子组成的六角环状的中心，而 hBN 的层之间的排列是某一层的六角环状中一个 B 原子与上下两层的六角环状中的 N 原子正对，hBN 的结构如图 1 所示。

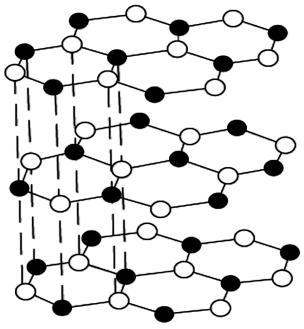


图 1 hBN 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of hBN

hBN 的 Raman 散射峰为 1366.2 和 51.8 cm^{-1}[2]，这是由于在 hBN 层状结构的平面内和平面之间，在原子之间的键上有很大的各向异性，从而导致模的频率有如此大的差别。低频模是由于整体平面互相滑移的结果，称为刚性层的切变模。高频模是由于在六角平面内的 B 原子和 N 原子之间的相对运动的结果，即一个平面中的所有 B 原子形成的格子像刚体一样整体振动，所有 N 原子形成的另一个格子也像刚体一样振动，这两种格子的振动方向完全相反，振动过程中质量的重心不变。石墨的 Raman 散射峰为 1581 和 42 cm^{-1}。石墨与 hBN 的 Raman 散射峰数值的差异表明：对于层内原子之间的引力，石墨大于 hBN；而层之间的原子间的引力，石墨则小于 hBN。

cBN 晶体的 Raman 散射峰分别是 1057 cm^{-1}(横光学模)和 1309 cm^{-1}(纵光学模)[3]。金刚石晶体

* **收稿日期**：2007-3-09；**修回日期**：2007-06-04

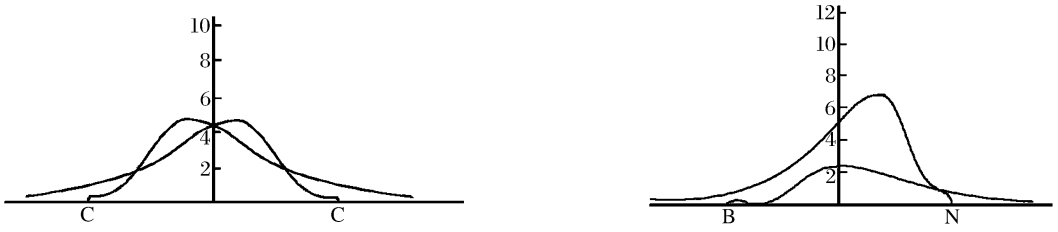
基金项目：吉林省科技厅基础项目(20070517)

作者简介：陈立学(1962—)，男，博士，教授，主要从事高压合成研究. E-mail：chenlx@jlu.edu.cn

通讯作者：朱品文(1972—)，男，博士，副教授，主要从事高压物理研究. E-mail：zhupw@jlu.edu.cn

的 Raman 光谱只有一条散射峰(1 333 cm^{-1}),主要是由于原子之间电子密度分布的差异而引起的。在 cBN 晶体中,B 原子和 N 原子之间的径向电子密度分布不对称,而金刚石中 C—C 原子之间是对称的,如图 2 所示。通常可以利用长光学纵波与横波频率的方差($\omega_{LO}^2-\omega_{TO}^2$)来计算这种差别。

本工作利用 Raman 光谱,研究了以 hBN 和触媒为原料,在高温高压条件下合成的 cBN 棒料,得到了不同区域、不同颜色 cBN 的 Raman 衍射谱。本工作的开展将对进一步讨论 cBN 的形成机理提供有力的实验数据。



(a) Diamond (b) cBN

图 2 金刚石与 cBN 晶体的径向电子密度分布

Fig. 2 Distribution of electronic density along the radial direction for diamond and cBN respectively

2 实 验

Raman 光谱技术是表征材料结构的有效手段之一,本工作使用的 Raman 光谱仪器是英国 RINSHAW公司生产的 R1000 激光共聚焦 Raman 光谱仪,采用的激光波长为 514.5 nm,激光斑点直径约 2 μm。该 Raman 光谱仪有一个 X、Y、Z 3 个方向的螺旋微调节平台,可以任意移动样品,以选择不同的部位进行测量。该样品台上方有一个放大镜,可以对样品的局部进行放大后做细微的观测,以便选择适当的位置进行测量。

将在高温高压条件下合成的、含有 cBN 晶体的合成棒压碎,在显微镜下观察 cBN 晶体及其周围的区域,并分别进行 Raman 光谱测量,为了进行比较,同时还测量了原材料 hBN 和催化剂的 Raman 光谱。

3 实验结果与讨论

为了对实验结果进行有效地对比分析,首先对在本实验中使用的原材料 hBN 和触媒进行了Raman 光谱测试,其中图 3 对应 hBN、图 4 为催化剂的 Raman 光谱。从图 3 可以看出,只有 1 363.7 cm^{-1}一条散射峰存在,该散射峰对应 hBN 的 E_{2g}模,表明实验原材料为纯的 hBN。在本实验条件下,没有检测到 hBN 在约 52 cm^{-1}处的散射峰。从图 4 可以看出,本实验中使用的触媒一共有 3 条散射峰,分别位于 405.6、869.2 和 1 121.7 cm^{-1}。该结果表明,催化剂的结构与 hBN 的结构完全不同。由于本工作使用的催化剂是利用 hBN 同 Mg、Ca 等的化合物反应后得到的,因此这几个散射峰是否对应于通常认定的催化剂$(M)_3B_2N_4$(M 代表 Mg、Ca 等)结构,还需要进一步的实验数据来确认。此外,该结果还表明,本工作中使用的催化剂的制作工艺达到了预期的目的,实现了 hBN 与 Mg、Ca 等的化合物的反应,产生了新的具有催化作用的材料。

对在显微镜下观察为深红色的 cBN 进行了测量,其 Raman 散射光谱如图 5 所示。在该图中存在两个明锐的散射峰,位置分别为 1055.5 和 1304.4 cm^{-1},它们分别对应 cBN 的横光学模和纵光学模[3]。该结果表明,所测量的该部位的晶体是纯的 cBN 晶体。

在显微镜下还观测到了琥珀色晶体,其 Raman 散射光谱结果见图 6。从图 6 中可以看到,一共有 5 条散射峰。其中 1059 和 1 304 cm^{-1}为 cBN 晶体的两条标志性的散射峰。散射峰的形状尖锐,表明 cBN 的结晶性很好。其中,1 059 cm^{-1}散射峰比深红色 cBN 的 1 055.5 cm^{-1}散射峰要大几个波数。这可能是由于在 cBN 中存在残余应力引起的。值得注意的是:除 cBN 的散射峰外还有几个微弱的散射峰(959、1 088、1 368 cm^{-1})存在。表明该样品中还有其它相存在。从前面的结果可知,这几个微弱的散

射峰所对应的结构既不是原材料 hBN,也不是催化剂。

对 cBN 晶体表面的白色斑点进行了 Raman 光谱测试,得到了 5 条光谱线,分别为 761.4、1 055.5、1 088、1 304 和 1 367.5 cm^{-1},见图 7。与图 6 相比,尽管散射峰的位置没有太大的变化,但散射峰的强度却差别很大。在该测量点,1367.5 cm^{-1} 处的散射峰强度最强,与 cBN 晶体有关的散射峰 1 055、1 304 cm^{-1} 的强度相对较弱。而 1 088、1 367.5 cm^{-1} 散射峰的出现表示该斑点的结构除 cBN 之外,还有未知结构的晶体。

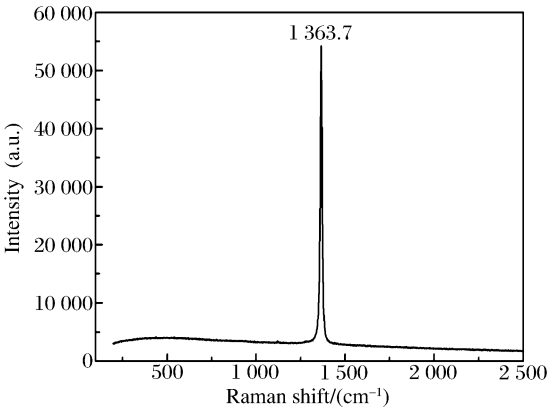


图 3　hBN 的 Raman 散射光谱

Fig. 3　Raman spectra of hBN

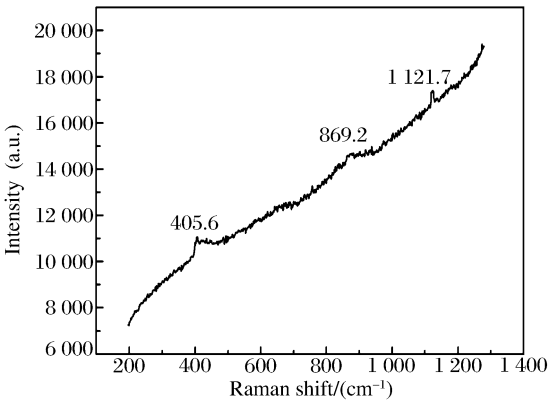


图 4　催化剂的 Raman 散射光谱

Fig. 4　Raman spectra of catalyst

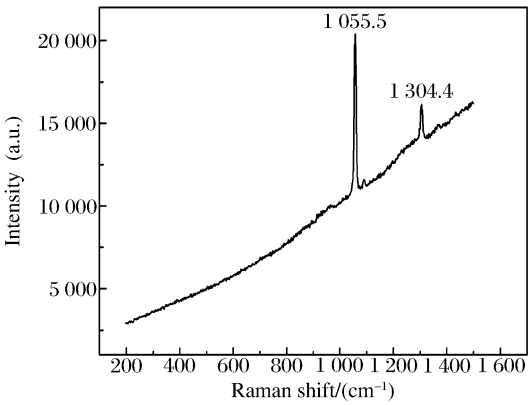


图 5　深红色 cBN 晶体的 Raman 光谱

Fig. 5　Raman spectra of crimson cBN crystal

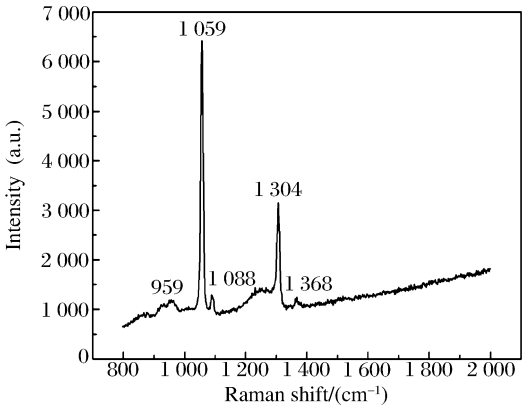


图 6　琥珀色 cBN 晶体的 Raman 光谱

Fig. 6　Raman spectra of amber cBN crystal

在显微镜下观察到,在没有 cBN 晶体的区域分别有两种情况,其中一种为亮点,另外一种为黑色。对亮点区域进行 Raman 光谱测试,其结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,只有一个散射峰(1 364 cm^{-1})存在。该散射峰与图 3 的结果完全一致,表明经过高温高压处理后,在高压合成棒中还保留有纯的 hBN 材料。这一结果也证实了在图 6 与图 7 中得到的 1 368 cm^{-1} 散射峰所对应的物质不是 hBN,而是一种新的物质结构。

在没有 cBN 晶体的黑色区域,可以观察到形状规则的接近六角形状的黑色斑点,其 Raman 散射谱如图 9 所示。从图 9 中可以看到有两条散射峰,分别是 1 087.1 和 1 367.6 cm^{-1}。该散射峰对应的物

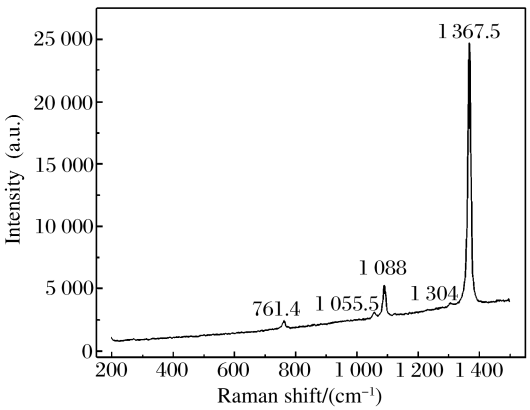


图 7　cBN 晶体表面的白色斑点的 Raman 光谱

Fig. 7　Raman spectra of the white fleck on the surface of cBN crystal

质既不是 cBN,也不是原材料。

将前面在不同区域测量到的 Raman 散射谱线的结果列于表 1 中,可以更方便地得到一些规律性的结果。从表 1 可见,cBN 晶体的 Raman 散射峰的数值和 hBN 散射峰的数值与文献[2-3]的数值完全一致。在琥珀色晶体及晶体表面的白色斑点的 Raman 散射谱中均得到了 cBN 晶体的散射特征峰,表明这些晶体是 cBN 晶体。但值得注意的是,在这些 cBN 晶体的 Raman 散射峰中还同时存在其它结构的散射峰。在没有 cBN 晶体存在的明亮区域,得到的却是单一原材料 hBN 结构的 Raman 散射谱线;而在黑色区域得到的散射谱线所对应的物质则既不是 cBN,也不是原材料中的 hBN 和催化剂。

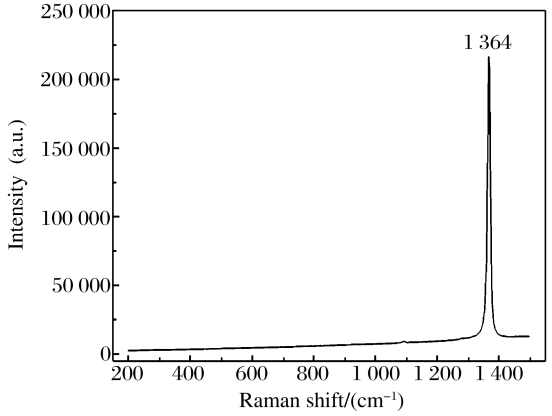


图 8 没有 cBN 晶体存在的一般区域中亮点处 Raman 光谱

Fig. 8 Raman spectra of the bright spot in the area without cBN crystal

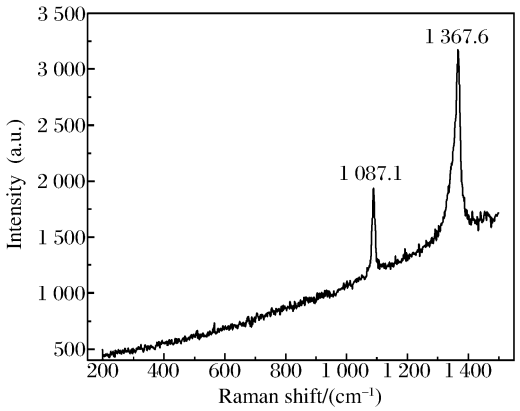


图 9 没有 cBN 晶体存在的黑色斑点区域处 Raman 光谱

Fig. 9 Raman spectra of the black speckle in the area without cBN crystal

表 1 不同区域测量的 Raman 光谱数据

Table 1 Peak position of Raman spectra measured at different places (cm^{-1})

hBN	Catalyst	Crimson cBN	Surface of amber cBN crystal	White speckle on cBN crystal	Bright spot in the area without cBN crystal	Black speckle in the area without cBN crystal
	405.6					
				761		
	869.2					
			959			
		1 055	1 059	1 055		
			1 088	1 088		1 087.1
	1 121.7					
		1 304.4	1 304			
1 363.7					1 364	
			1 368	1 368		1 367.6

需要特别提到的是位于约 1 088 和约 1 368 cm^{-1} 这两条散射峰。在琥珀色 cBN 晶体的表面、cBN 晶体的表面,以及没有 cBN 晶体区域的黑色斑点等处的 Raman 谱中都得到了这两条散射峰。而在没有 cBN 区域中的明亮处的 Raman 谱中则没有发现这两个散射峰。这一结果表明,约 1 088 cm^{-1} 和约 1 368 cm^{-1} 散射峰所对应的物质与 cBN 晶体的生长有十分密切的关系,即这两条谱线所对应的物质可能是在高温高压条件下,从 hBN 相变到 cBN 的中间产物。进一步研究这两条谱线所对应的物质结构,将对弄清楚高温高压条件下 hBN 向 cBN 转化的机理提供有力的实验数据。

4 总　结

通过激光共聚焦 Raman 光谱仪,研究了以 hBN 为原料、在高温高压条件下制备 的 cBN 样品的合成棒料。结果表明:利用我们制备的新型触媒,合成出了琥珀色、深红色 cBN 晶体;在伴随 cBN 晶体生长的样品中,得到了两条新的 Raman 散射峰 (约 1088 和 约 1368 cm^{-1})。该散射峰对应的物质可能是高温高压条件下 hBN 向 cBN 转变的不完全产物——BN 的一种新相。这一结果为高温高压下从 hBN 向 cBN 转化提供了新的实验数据,将有助于进一步讨论 cBN 转化的生长机理。

References:

[1] Taniguchi T, Yamaoka S. Spontaneous Nucleation of Cubic Boron Nitride Single Crystal by Temperature Gradient Method under High Pressure [J]. J Crystal Growth, 2001, 222: 549-557.

[2] Nemanich R J, Solin S A, Martin R M. Light Scattering Study of Boron Nitride Microcrystals [J]. Phys Rew B, 1981, 23: 6348-6356.

[3] Werninghaus T, Hahn J, Richter F, et al. Raman Spectroscopy Investigation of Size Effects in Cubic Boron Nitride [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70: 958-960.

[4] Leung K M, Li H, Zou Y S, et al. Structural Analysis of Cubic Boron Nitride Films by Ultraviolet Raman Spectroscopy [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88: 241922-241924.

[5] Reich S, Ferrari A C, Arenal R, et al. Resonant Raman Scattering in Cubic and Hexagonal Boron Nitride [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 205201.

[6] Arutyunyan N R, Obraztsova E D, Silly M, et al. Thermal Effects in Raman Spectra of Hexagonal Boron Nitride and Nanotube-Containing Boron Nitride Soot [J]. Phys Stat Sol B, 2006, 2243: 3316-3319.

Study on Raman Spectrum of Synthesized cBN Crystal Block

CHEN Li-Xue, ZHU Pin-Wen, MA Hong-An, GUO Wei-Li, CHEN Hong-Liang, SONG Yan-Li, JIA Xiao-Peng, ZOU Guang-Tian

(*National Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin Univerisity, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: cBN crystals, hBN and catalyst were used as raw material, to synthesize cBN crystal block, and the synthesized cBN crystal block was characterized using confocal Raman spectroscopy. Raman spectra show that Raman peak positions, ≈1088 cm^{-1} and ≈1368 cm^{-1}, might be induced by a new phase of BN which is an intermediate phase between hBN and cBN. This phase may be an incomplete production of the phase transition from hBN to cBN under high pressure and high temperature (HPHT). These results may be helpful to understand the mechanism of cBN formation under HPHT.

Key words: cBN; hBN; Raman spectrum