

纳米纤锌矿氮化硼的同步辐射真空 紫外反射光谱与光学性质*

苏夷希¹⁾ 巨新²⁾ 魏坤¹⁾ 池元斌³⁾ 韩正甫⁴⁾ 石军岩⁴⁾ 邓杰¹⁾ 施朝淑¹⁾⁴⁾

1) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

3) (吉林大学超硬材料国家实验室, 长春 130023)

4) (中国科学技术大学合肥国家同步辐射实验室, 合肥 230027)

(1993 年 9 月 8 日收到)

对冲击波法合成的纳米纤锌矿氮化硼(wBN)进行了同步辐射真空紫外区的反射光谱测量,得到波长范围 100—240nm 区间的反射光谱. 利用 Kramers-Kronig 关系计算获得了它的光学常数和介电函数谱,并导出了光电导谱. 获得了纳米 wBN 的光学禁带宽度实验值,为 $8.7 \pm 0.5\text{eV}$. 将以上结果和最新的理论计算进行了比较. 观察到了经不同退火温度处理的纳米 wBN 样品结构及尺寸变化对反射光谱和光学性质的影响.

PACC: 7820D;8140

1 引言

氮化硼是一种用途日益广泛,现代工业和国防中不可缺少的特种陶瓷材料.它具有许多引人注目的性质,例如:高硬度、高熔点以及低介电常数、宽禁带、高绝缘性、强的化学惰性和耐热性等.使得它能成为一种在微电子器件和掩膜材料上有广泛应用前景的功能陶瓷材料;另外,它的耐热性和化学惰性比金刚石好,硬度也可与之比拟,在高温机械加工领域比金刚石和碳化硅有更好的发展价值.因此,近年来,发达国家在实验和理论上对其进行了大量的物性基础研究^[1].早在 60 年代初期,Bundy 和 Wentorf 等人^[2]用六角氮化硼 hBN 在 2500K 以下和 11.5GPa 以上的静态高温高压下首次成功地合成了 wBN,几年后,以 hBN 为原料,又用动态高温高压的冲击波法合成了 wBN,但是,还远未达到工业化生产的程度^[3].目前,关于立方氮化硼 cBN 和 hBN 的物理研究比较深入和系统.但是,由于 wBN 超微粉制备工艺要求很高,难以获得高纯度的样品,导致在对物理化学性质的实验研究中有许多空白点,例如各种光谱和能谱研究.对其能带结构和光学性质的理论计算则当然无法对比和验证.本文报道对冲击波法合成的 wBN 进行同步辐射真空紫外区反射光谱研究的结果,并比较了不同退火温度处理的纳米 wBN 的

* 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

2.1 样品制备

wBN 样品用斜冲击波法合成^[9]。其过程是将 hBN 和 Fe 粉的混合物压装进介于铜管和钢棒的空间中,铜管周围的炸药爆炸可产生斜冲击波传入混合物中,使之受到瞬态高温高压的作用,由 hBN 转变为 wBN。冲击波法合成的 wBN 具有纳米数量级,是构成纳米固体的基元。本研究所用的三个 wBN 纳米固体样品是在 8MPa 下压制成薄片状,于管式炉中,在 100 和 500℃ 下,经过 10h 退火处理。对其进行了粉末 X 射线衍射和透射电子显微镜观察,发现所有样品均为具有纤锌矿型晶体结构的纳米微晶材料,随着退火温度的增加,晶粒尺寸逐渐长大。

2.2 反射光谱测量

本实验在合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 的时间分辨光谱站完成。实验系统的

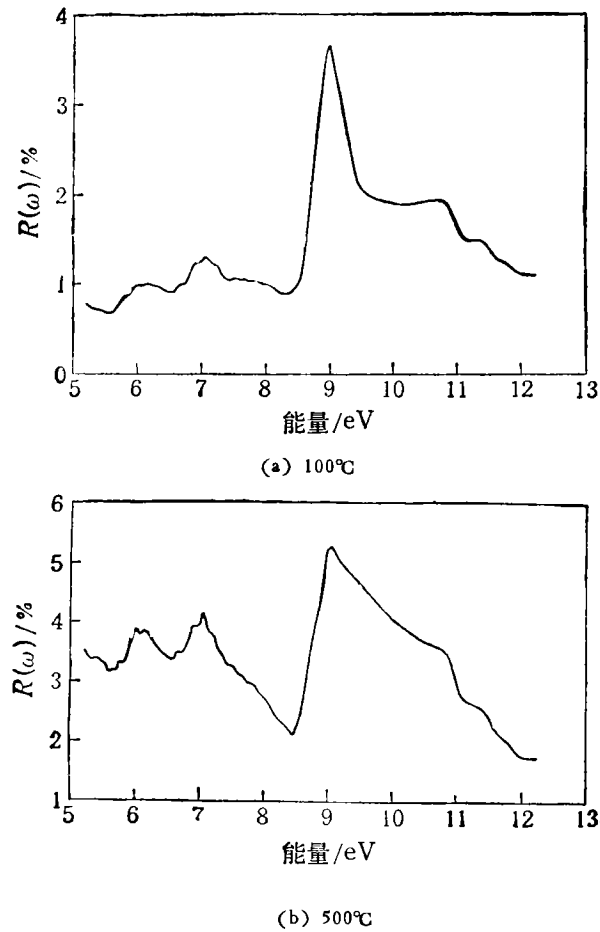
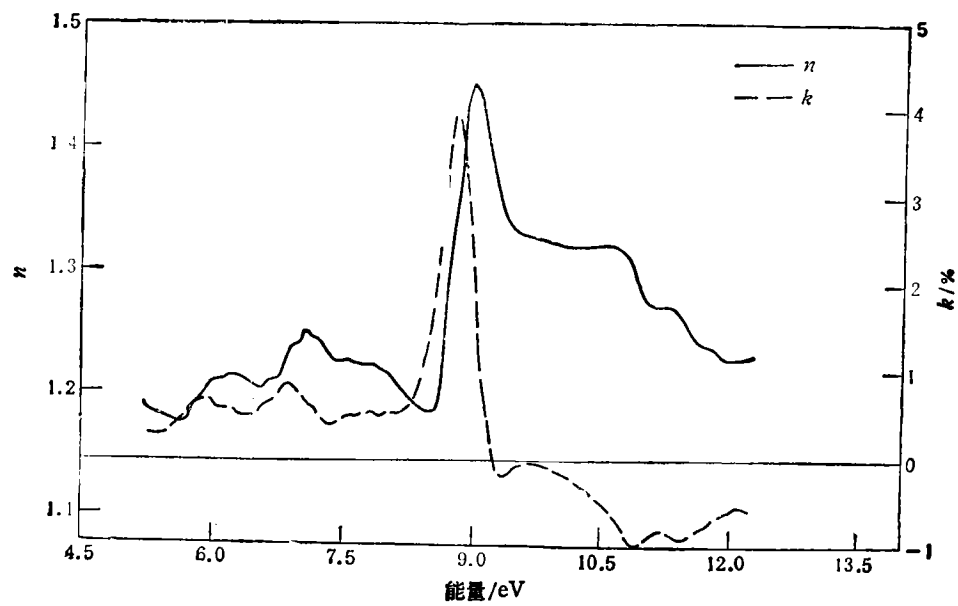
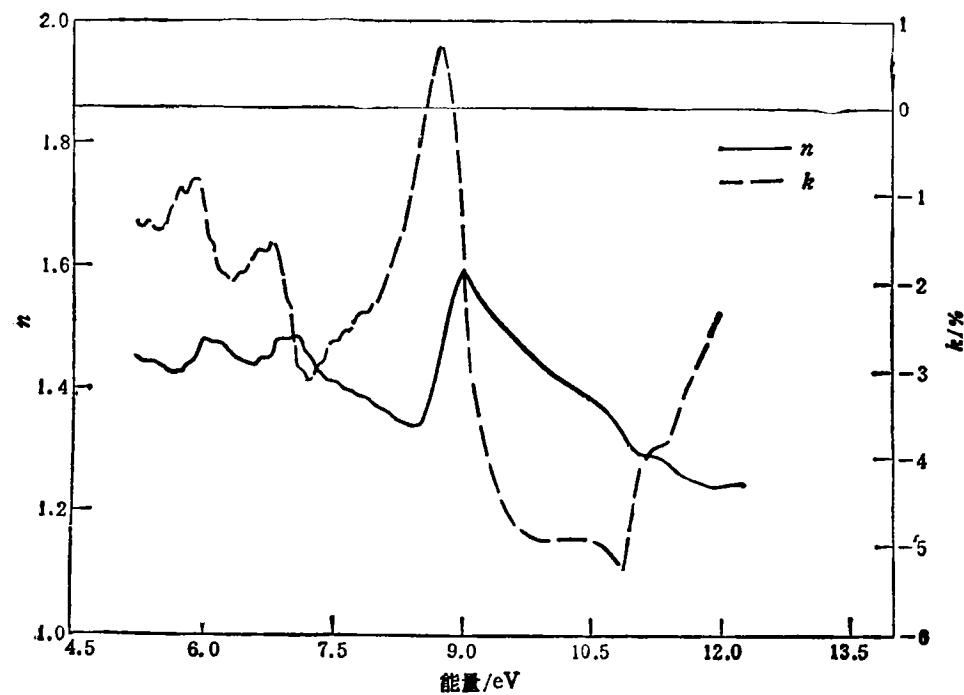


图 1 在不同温度下退火处理 wBN 的真空紫外反射光谱

主要装置有用于同步辐射光单色化的真空紫外单色仪、多功能超高真空样品室、高通量高灵敏度的光电倍增管、用于记录反射光谱信号的自动记录仪、单色仪扫描控制的计算机控制系统及整个光路系统的真空辅助控制系统。测量中采用 1200L/mm 的光栅单色仪，入



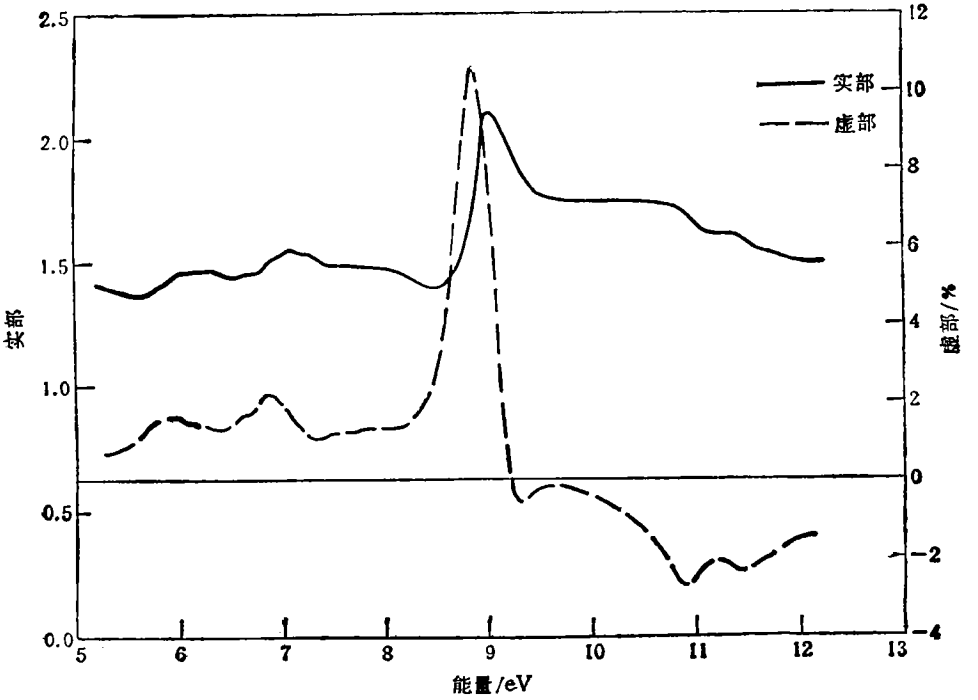
(a) 100°C



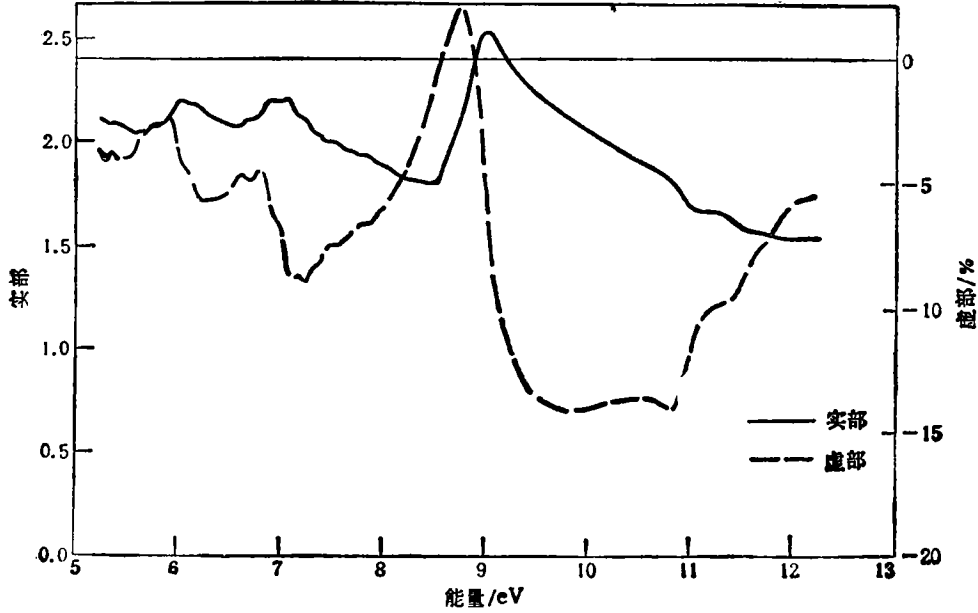
(b) 500°C

图 2 不同温度下退火处理 wBN 的光学常数 n 和 k

射波长扫描范围为 100—240nm，分辨率为 0.1nm，同步辐射光束流强度为 69—73mA，样品室真空度大约为 1.5×10^{-6} Pa。



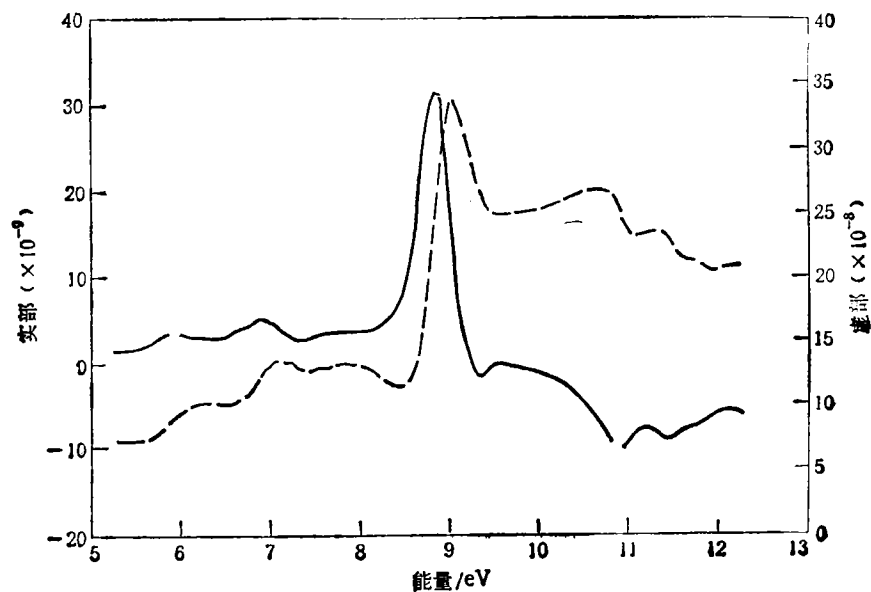
(a) 100°C



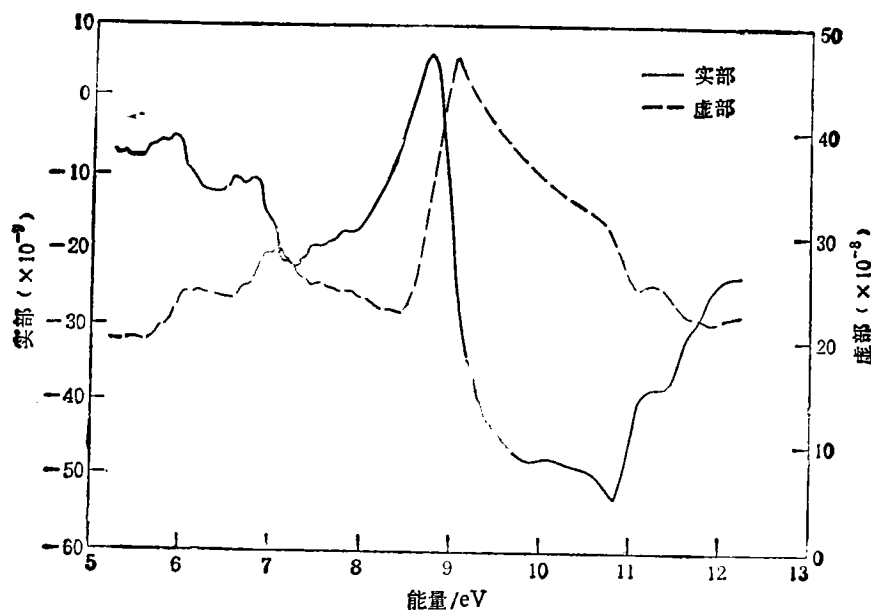
(b) 500°C

图 3 不同温度下退火处理 wBN 的介电函数谱

选取经 100℃ 和 500℃ 退火处理的两种样品和标准金膜样品放入样品室, 并进行光路调整, 然后, 分别测试标样和样品反射光的积分强度 I_R , 经过束流和量程修正后, 可依据 $R(\omega) = I_R/I_A$ 关系获得样品的反射光谱, 其中, I_A 为入射光强度, 在经过量程修正后, 可认为它在实验光学系统中是不变的, 乃是通过标准样品金膜已知的 $R(\omega)^{[9]}$ 获得



(a) 100℃



(b) 500℃

图 4 不同温度下退火处理 wBN 的光电导谱

的。实验测得的两种 wBN 样品的反射光谱如图 1。

3 数 据 处 理

表征反射率 $R(\omega)$ 和相因子 $\theta(\omega)$ 相关方式的 Kramers-Kronig (K-K) 关系^[6]及光学常数的表达式如下:

$$\theta(\omega) = -(\omega/\pi) \int_0^{\infty} \ln R(s)(s^2 - \omega^2)^{-1} ds, \quad (1)$$

$$n = (1 - R)/(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta), \quad (2)$$

$$k = 2\sqrt{R} \sin \theta / (1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta). \quad (3)$$

依据(1)式,从实验的反射光谱可获得相因子,进而根据(2)和(3)式求出所有的光学常数。由于 K-K 关系是在整个频率范围内积分,而实验的反射光谱只能在一定的频率范围内获得,我们采用 Stern 方法近似^[7],不必知道整个频谱的反射光谱,只需在反射率伴随波长变化明显的范围之内变换获得相因子。在本实验中,我们选取了 100—240nm 之间的反射光谱计算相因子,其余波长范围被认为反射率基本不随波长发生变化。具体的计算公式如下:

$$\theta(\omega) = \theta_1(\omega) + \theta_2(\omega) + \theta_3(\omega), \quad (4)$$

$$\theta_1(\omega) = (2\pi)^{-1} \ln [R_1/R(\omega)] \ln [(\omega_1 + \omega)/|\omega_1 - \omega|], \quad (5)$$

$$\theta_2(\omega) = (\omega/\pi) \int_{\omega_1}^{\omega_2} \ln R(\omega')(\omega^2 - \omega'^2)^{-1} d\omega', \quad (6)$$

$$\theta_3(\omega) = (2\pi)^{-1} \ln [R_2/R(\omega)] \ln [(\omega_2 - \omega)/|\omega_2 + \omega|]. \quad (7)$$

我们用此种方法对反射光谱已知的 CdS 计算它的光学常数,结果与文献值^[6]完全符合。经计算获得了两种 wBN 光学常数 n 和 k 值(图 2)。

通过以下两式可由光学常数导出 wBN 的介电函数谱(图 3):

$$\epsilon_r = n^2 - k^2, \quad (8)$$

$$\epsilon_i = 2nk. \quad (9)$$

由下列光电导公式还可导出 wBN 的光电导谱(图 4):

$$\sigma_r = 2\omega\epsilon_0 nk, \quad (10)$$

$$\sigma_i = \omega\epsilon_0(n^2 - k^2). \quad (11)$$

4 讨 论

从图 1 可见,两种 wBN 样品的反射峰形状和位置基本一致,在 9.0eV 左右的主峰反映了 wBN 带间跃迁的信息,说明 wBN 是宽禁带材料;另外,在 5.5—8.0eV 之间的结构则反映了带内缺陷态和激子的吸收,主要表现在 6.1 和 7.1eV 附近较弱的反射峰。对于经 500℃ 退火处理的样品,由于界面弛豫及晶粒长大,使得晶界浓度降低,晶形也发育完全,量子效应减弱,可认为这种样品更接近于完整晶体,表现在反射光谱上是反射率比经 100℃ 退火处理的样品有明显增加。

从图 2 和图 3 的光学常数和介电函数谱的色散关系发现, 两种 wBN 样品的光学吸收边基本都在 8.5-9.0eV 之间, 即该种材料的光学禁带宽度为 $8.7 \pm 0.5\text{eV}$, 而最新的理论计算结果为 8.9eV^[1], 两者比较是基本符合的。图 5 为理论计算的 wBN 的光电导谱^[1]。与图 4 对比, 两者基本上是符合的, 尤其是经 500℃ 退火处理的样品。这种现象表明: 本实验采用冲击波法合成的纳米 wBN 与体材料的反射光谱特征比较相近; 经 100℃ 退火处理的样品与晶体材料有可分辨的差异可能源于纳米材料的特性, 因此, 在纳米材料结构向体材料结构过渡过程中, 材料的光学性质可能出现某种过渡性质。

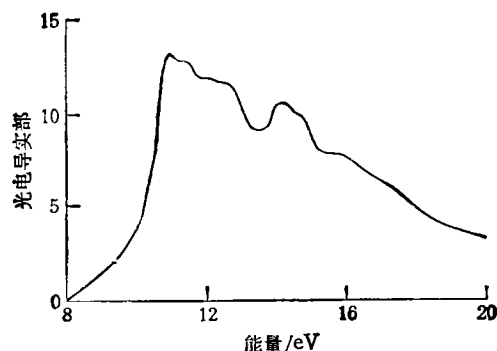


图 5 理论计算获得的 wBN 的光电导谱

- [1] Yongnian Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev.*, **B44** (1991), 7787
- [2] F. P. Bundy, R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963), 1144.
- [3] N. L. Coleburn, J. W. Forbes, *J. Chem. Phys.*, **42** (1967), 173.
- [4] 池元斌等, 高压物理学报, **5**(1991), 275.
- [5] A. N. Zaidel' and E. Y. Shreider, *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Ann Arbor., 1970, AHSP.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 1976, Wiley.
- [7] F. Stern, *Solid State Physics*, eds. by F. Seitz and D. Turnbull, 1963, Academia Press, p.15.

REFLECTANCE SPECTRUM AND OPTICAL PROPERTIES OF NANO-wBN IN THE VUV REGION OF SYNCHROTRON RADIATION

SU YI-XI¹⁾ JU XIN²⁾ WEI KUN¹⁾ CHI YUAN-BIN³⁾ HAN ZHENG-FU⁴⁾

SHI JUN-YAN⁴⁾ DENG JIE¹⁾ SHI CHAO-SHU¹⁾¹⁾

1) (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

2) (*Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

3) (*Superhard Material National Laboratory, Jilin University, Changchun 130023*)

4) (*National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei 230027*)

(Received 8 September 1993)

ABSTRACT

The reflectance spectrum of different wBN was measured. The sample were prepared by shock-wave method and heat-treated at 100°C and 500°C. The measurement was performed in the wavelength range of 100—240nm at the time-resolved spectroscopy station of National Synchrotron Radiation Laboratory in Hefei. The optical constants of wBN have been determined in the VUV region by applying the Kramers-Kronig relation to normal incidence reflectance data. It was found that the average value of optical band gap determined from these constants is $8.7 \pm 0.5\text{eV}$. The dielectric constants, optical conductivity of wBN were also obtained. The effect of the charges of particle size and structure of the nanometer-sized wBN on the optical reflectance spectrum were further studied.

PACC: 7820D; 8140