

爆轰合成纳米超微金刚石的 Raman 光谱表征^x

陈鹏万 恽寿榕 黄风雷 陈权 马峰

(北京理工大学机电工程系,北京 100081)

摘要 用炸药爆轰的方法制备了纳米超微金刚石,对纳米超微金刚石进行了激光 Raman 光谱分析。研究发现,在 1321cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 附近观察到了对应于 sp^3 金刚石和 sp^2 石墨的特征峰,金刚石的 Raman 峰向低波数方向移动了约 10cm^{-1} ,其半高宽约 30cm^{-1} ,同时在低波数方向出现尾巴,呈现非对称的 Raman 波谱。Raman 光谱分析的结果与 X 射线衍射分析的结果符合。

关键词 爆轰 纳米金刚石 Raman 光谱

中图法分类号 O383.3 O521.2

纳米超微金刚石 (Ultrafine Diamond, 简称 UFD) 的爆轰合成是近十几年发展起来的新技术。它是利用炸药爆轰产生的瞬间高温 ($2000 \sim 3000\text{K}$)、高压 ($20 \sim 30\text{GPa}$) 使炸药中的碳转变成纳米金刚石。UFD 平均粒径 $4 \sim 8\text{nm}$, 是目前所有方法中得到的最细的金刚石超微粉。UFD 兼具金刚石和纳米颗粒的双重特性, 在电镀、润滑和精抛光等领域具有广阔的应用前景, 对它的合成机理、性质表征和应用的研究正在深入。本文报道了对这种纳米金刚石微粉的激光 Raman 散射光谱的分析结果。

Raman 散射是物质的一种非弹性光散射, 其散射频率和强度取决于分子振动过程中极化率的变化且对应于分子或晶格特定的振动模式。Raman 光谱是研究碳材料的晶体结构和成键方式的一种有效手段。不同结构的碳材料, 如晶体金刚石、晶体石墨及晶体 C_{60} 等都具有不同的 Raman 光谱。Raman 光谱已被广泛用于金刚石膜沉积质量的评估。

近年来有关微结晶的 Raman 光谱的研究逐渐增多, 在硅和锗的研究中都观察到了由于纳米尺寸效应引起的 Raman 峰的宽化和峰移等新的物理现象^[1,2]。对于金刚石, 由于得到平均粒径几个纳米的超微金刚石粉比较困难, 在这方面的研究还不多见。Yoshikawa^[3] 在对 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 不同粒径的天然金刚石微粉的 Raman 光谱研究中, 观察到了由于尺寸效应引起的轻微的峰的宽化和峰移。

1 样品制备和测量

爆炸合成装置采用 1.6m^3 的高强度的钢容器, 采用注装 TNIPRDX (50P50) 混合装药。爆炸前, 在爆炸容器中充惰性保护气体或者在药柱外包裹有保压和吸热作用的水或热分解盐类。收集爆炸后得到的黑粉 (称爆轰灰), 用强氧化剂除去其中的石墨、无定型碳等非金刚石相杂

x 国家自然科学基金 (59572025) 和国防科工委基金资助项目。

陈鹏万:男,1972年10月生,博士。

1998208217 收到原稿,1998209228 收到修改稿。

质,清洗、烘干后便可得到浅灰色 UFD 粉末。

在清华大学分析测试中心,用 Renishaw21000 共聚焦 Raman 谱仪对不同合成条件下得到的 UFD 样品进行了激光 Raman 散射光谱分析,室温下采用背散射方式,用 Ar^+ 激光器的 514.5nm 线激发,探测器扫描范围 $100 \sim 1900\text{cm}^{-1}$,步长 1cm^{-1} ,入射光功率 5mW ,单色仪狭缝宽 $24\mu\text{m}$,光斑直径 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 。

为了对 UFD 的 Raman 光谱进行分析和比较,对 UFD 进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析。X 射线衍射分析采用日本理学 Rigaku Dmax22400 型 X 光多晶粉末衍射仪, Cu 靶,电压 40kV ,电流 100mA ,采用连续和阶梯式扫描方式,测量范围 $5^\circ \sim 120^\circ$,速度 $4^\circ/\text{min}$,步长 0.01° 。

2 测量结果与分析

图 1 是在爆炸容器中充惰性保护气体或在炸药外包装有吸热和保压作用的水或热分解盐类得到的 UFD 的 XRD 图谱。三个宽化的衍射峰分别对应于立方金刚石的三个主面 (111)、(220) 和 (311),说明得到的是立方金刚石晶体。表 1 是在样品中加 Si 标样用线宽法测得的晶粒尺寸和点阵畸变结果。

图 2 是上述不同条件下得到的 UFD 的 Raman 光谱。作为比较,在图中给出了静压合成金刚石的 Raman 光谱。

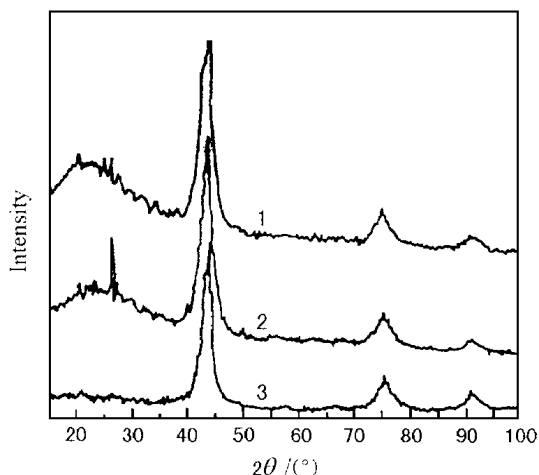


图 1 不同条件下得到的 UFD 的 XRD 谱

1. 充惰性保护气;2. 包裹盐;3. 包裹水

Fig. 1 XRD spectra of UFD synthesized under different preserving conditions

1. Inert gas;2. Pyrolytic salt;3. Water

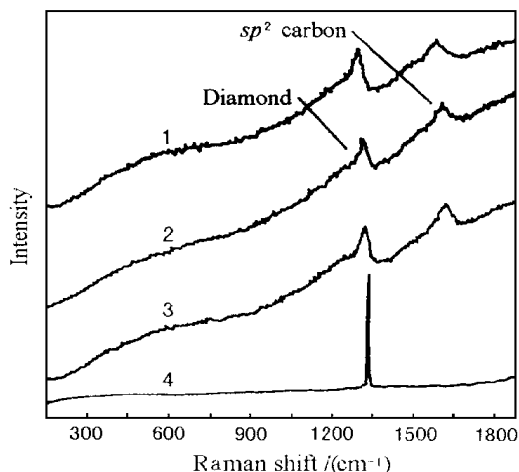


图 2 不同条件得到的 UFD 的激光 Raman 散射光谱

1. 充保护气体;2. 包裹盐;

3. 包裹水;4. 静压合成金刚石

Fig. 2 Raman spectra of UFD synthesized under different preserving conditions

1. Inert gas;2. Pyrolytic salt;3. Water;

4. Diamond synthesized by static pressure

对于宏观尺寸的金金刚石和石墨晶体通常在 1332cm^{-1} 和 1581cm^{-1} 处观察到对应于金金刚石 sp^3 和石墨 sp^2 十分细锐的特征峰。图中可以看出,UFD 的 Raman 光谱在 1321cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 附近有两个宽化的 Raman 峰,它们在低波数一侧出现尾巴,形成非对称的 Raman 波谱。同时在约 $500 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 有一宽大的 Raman 波谱带。

表 1 不同条件下得到的 UFD 的晶粒尺寸和点阵畸变
 Table 1 Crystalline size and microstrain of UFD synthesized
 under different preserving conditions

Preserving conditions	Mean deviation of lattice constant (%)	Mean size of crystalline (Wilson method)P(nm)	Microstrain (%)
Inert gas	+ 0.25	4.2	0.6381
Pyrolytic salt	+ 0.09	3.7	0.410
Water	+ 0.24	6.6	1.004

在 1321cm^{-1} 附近的宽化的 Raman 峰是 sp^3 结构的纳米金刚石的特征峰, 在 1600cm^{-1} 附近观察到的较弱的 Raman 峰对应于 sp^2 结构的纳米石墨。由于金刚石的 Raman 散射截面为石墨的 $1/60$ ^[4], 这说明在 UFD 内仍有微量的 sp^2 石墨残留。这一点也可以从 XRD 谱中 $2\theta = 26^\circ$ 附近的对应于石墨 (002) 面的小峰可以看出。虽然对于包裹水条件下得到的 UFD 的 XRD 谱上已基本看不见石墨的特征峰, 但在 Raman 谱上仍有 sp^2 石墨的表现, 说明对 UFD 进行提纯处理时虽然进行了深度的处理, UFD 中仍有微量的纳米石墨杂质。通过对提纯前后石墨化程度的分析发现^[5], 在爆轰过程中有两种结构的石墨生成。初步认为, 一种是由液碳经结晶成核而成, 结晶程度较好; 另一种来源于生成的金刚石在爆轰产物膨胀过程中的石墨化, 结晶程度较差。作者认为, 金刚石石墨化而来的这部分结晶较差的石墨中有的被金刚石的晶格所截留, 去除比较困难。对 UFD 的光电子能谱分析也发现^[6], UFD 表面碳原子中约 5% 是以 sp^2 键结合的。

非晶材料的 Raman 光谱反映了类似于晶体的状态振动密度, 通过比较状态振动密度, 可以判断 $500 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间宽大的 Raman 波谱带产生于样品中的 sp^2 结构的非晶态碳, 说明经提纯处理后仍有无定形碳残留, 在 XRD 谱线中 $20^\circ \sim 30^\circ$ 之间的鼓包和整个谱线较高的背底也证实了这一点。非晶态碳的产生主要是由爆轰这种极端非平衡条件下爆轰产物的快速骤冷过程所决定的, 爆轰产物在膨胀过程中冷却速度达到 10^9 K/s, 这样高的冷却速度必然会导致非晶态的生成。

Yashikawa^[3] 在对 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 的天然金刚石微粉 Raman 光谱分析中, 在 600cm^{-1} 附近也观察到了宽大的 Raman 的波谱带, 并认为是由于布里渊区边界附近的 TA 声子所产生, 由于前述 sp^2 和 sp^3 结构的碳的 Raman 散射截面的差异, 可以认为 TA 声子引起的 600cm^{-1} 附近的波谱带被 sp^2 结构的碳产生的波谱带所掩盖, 在 $600 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间的波谱带主要是由于 sp^2 非晶态碳所产生的。

在 UFD 的 Raman 谱中, 观察到的在低波数方向上带有尾巴的非对称宽化的 Raman 光谱可以用声子限制模型来解释^[2,7]。在无限晶体中, 由于声子和入射光的动量守恒, 只有布里渊区中心点 ($q=0$) 附近的声子才对 Raman 光谱有贡献。而对于有限晶体, 声子被限制在晶界和缺陷的空间内, 这样导致声子动量的不确定性, 使得布里渊区中心点以外 ($q \neq 0$) 的声子对 Raman 光谱也有贡献。所以在微结晶的 Raman 波谱里, 峰值位置向低波数方向移动, 在低波数一侧出现尾巴, 形成非对称的 Raman 波谱。Yashikawa^[8] 根据声子限制模型计算了纳米金刚石晶体的 Raman 光谱。结果表明, 对于 5.5nm 的金刚石, 其非对称的 Raman 光谱峰移为 -10cm^{-1} , 半高宽 32cm^{-1} 。这与我们实测的结果是一致的。

UFD 的晶粒尺寸可以由 Raman 峰半高宽或峰移近似估计。Nemanich^[9] 在计算金刚石膜中

晶粒大小时采用了如下的近似关系

$$L = 70(\text{cm}^{-1})$$

L 为晶粒大小 (nm), Δ 为半高宽 (cm^{-1})。文献 [10] 采用了如下的近似关系

$$L = 2 \left(\frac{B}{\Delta} \right)^{1/2}$$

为 Raman 峰移 (cm^{-1}); B 为常数, 取 $B = 2.0 \text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^2$ 。表 2 是对谱线用 Lorentz 函数进行拟合得到的 Raman 峰位、峰移、半高宽以及计算得到的晶粒尺寸。

表 2 UFD 的 Raman 峰移、半高宽及晶粒尺寸
Table 2 Raman shift, half2peak width and mean size of UFD

Preserving conditions	Peak position / (cm^{-1})	Peak shift / (cm^{-1})	Half2peak width / (cm^{-1})	Crystalline sizeP(nm)	
				From half2peak width ^[9]	From shift ^[10]
Inert gas	1321.5	- 10.5	32.8	2.13	2.74
Pyrolytic salt	1320.7	- 11.3	34.5	2.02	2.64
Water	1323.1	- 8.9	30.4	2.30	2.98

从中可以看出,各种条件得到的 UFD 的 Raman 峰移和半高宽在 10cm^{-1} 和 30cm^{-1} 水平上。这与声子限制模型计算得到的结果及文献 [8] 报道的结果相近。由于爆炸过程持续时间很短,金刚石晶粒来不及充分生长而呈现纳米小尺寸。根据半高宽和峰移计算的粒径为 $2 \sim 3\text{nm}$, 比 X 射线衍射分析和电镜观察到的粒径稍小,如果考虑到晶粒的内应力和应变对峰移和峰的宽化的贡献,实际的晶粒尺寸应比 $2 \sim 3\text{nm}$ 大。变形效应对 UFD Raman 光谱的影响不能忽略。从表 1 可以看出,各种条件下得到的 UFD 的晶格常数都比宏观金刚石的晶格常数大,呈现晶格膨胀的趋势,晶粒内具有较大的微应力,这主要与爆轰这种极端非平衡过程有关。在各种保护条件中,包裹水对爆轰产物起到了有效的保压作用,金刚石晶粒生长较为充分,并能够有效抑制金刚石的氧化和石墨化,故得到的粒径更大,这与 XRD 分析得到的结果是一致的。

3 结 论

(1) 爆轰法合成的 UFD 的 Raman 光谱,在 1321cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 附近观察到了对应于 sp^3 金刚石和 sp^2 石墨的特征峰,在 $500 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 之间的宽大的波谱带对应于 sp^2 无定性碳,说明 UFD 经提纯后仍有石墨和无定型碳残存。

(2) UFD 的 Raman 光谱中观察到了尺寸效应和变形效应的影响,金刚石的 Raman 峰向低波数方向移动了约 10cm^{-1} ,其半高宽约 30cm^{-1} ,在低波数方向上有一条尾巴,呈现非对称的 Raman 线形,观察到的波形与声子限制模型计算的结果一致。

(3) UFD 的 Raman 光谱分析的结果与 X 射线衍射分析的结果符合。

参 考 文 献

- 1 Campbell I H, Fauchet P M. Solid State Commun, 1986, 58 :739
- 2 Fauchet P M, Campbell I H. Crit Rev Solid State Mater Sci, 1988, 14 :s79
- 3 Yōshikawa M, Mori Y, et al. Appl Phys Lett, 1993, 62(24) :14
- 4 Wada N, Solin S A. Physica B, 1981, 105 :353
- 5 陈权. 炸药爆轰合成超微金刚石的理论及应用问题研究:[博士论文]. 北京:北京理工大学, 1998
- 6 周刚. 利用炸药中的碳爆轰合成超细金刚石的研究:[博士论文]. 北京:北京理工大学, 1995
- 7 Ager J W, Veirs D K, et al. Phys Rev B, 1991, 43 :6491
- 8 Yōshikawa M, Mori Y, et al. Appl Phys Lett, 1995, 67(5) :31
- 9 Nemanich R J. Annu Rev Mater Sci, 1994, 9 :2839
- 10 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1994

RAMAN SCATTERING OF ULTRAFINE DIAMOND OBTAINED FROM DETONATION

Chen Pengwan, Yun Shourong, Huang Fenglei, Chen Quan, Ma Feng

(Department of Engineering Mechanics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT Raman spectra of ultrafine diamond obtained from detonation are measured. The characteristic Raman bands assigned to sp^3 diamond and sp^2 graphite have been observed at around 1321cm^{-1} and 1600cm^{-1} , respectively, in which the sp^3 diamond band is asymmetric with the half peak width of about 30cm^{-1} , with a tail towards lower Raman frequency and a shift of about -10cm^{-1} . The results obtained from Raman spectrum agree with that from X-ray diffraction.

KEY WORDS detonation, ultrafine diamond, Raman spectroscopy.