

六角相硼碳氮化合物的合成研究^{*}

李雪飞^{1,2}, 张 剑¹, 沈龙海^{1,3}, 杨大鹏¹, 崔启良¹, 邹广田¹

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林长春 130012;

2. 吉林师范大学, 吉林四平 136000; 3. 沈阳理工大学, 辽宁沈阳 110168)

摘要:以三聚氰胺和氧化硼为原料, 利用真空热处理和高温高压技术, 对 BCN 化合物的形成及结构进行了研究。在真空条件下, 原料经 1100 K 热处理得到非晶 BCN 的前驱物, 将前驱物在 5.0 GPa、1500 K 条件下高温高压热处理 30 min, 合成出了单晶的六角 BCN 晶体。采用 Materials Studio 软件的 Reflex 模块对样品的 X 射线衍射图谱进行分析, 结果表明, 得到的样品为纯的六角相, 晶格常数为 $a=0.2505\text{ nm}$, $c=0.6659\text{ nm}$ 。对样品进行了透射电镜(TEM)分析, 得到了样品的形貌和电子衍射, 同样证实了样品为六角 BCN 晶体, 晶粒尺寸约 200 nm。对样品进行了 XPS 表征, 确定了样品中存在 C—C、C—N、C—B、N—B 键, 表明 B、C、N 三元素之间达到了原子级化合, 样品的组分含量通过 EDX 进行标定。

关键词: 高温高压; h-BCN; 前驱物

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

1 引 言

金刚石和立方氮化硼是两种被广泛应用的超硬材料。金刚石虽然表现出极大的硬度, 但是它作为研磨切削工具的应用也是有限的, 它在热稳定性和加工铁合金方面受到限制。立方氮化硼具有好的热稳定性, 但是它的硬度只是金刚石的一半。这样人们就要找到一种同时具备金刚石的硬度和立方氮化硼热稳定性的材料。1989 年 Liu 等人^[1]采用第一原理赝势法进行理论计算, 预测出 3 种可能的 BCN 结构模型。其中立方 BCN 正是理论上预测的具备这些特性的新一代超硬材料。立方 BCN 与金刚石和立方氮化硼一样, 可在高温高压条件下由六角结构 BCN 转变而成。

制备六角结构 BCN 的方法很多。早期多采用“氮化法”和“热解法”^[2-3], 这些方法对于成分的控制较为困难。近期研究较多的是用“CVD”法制备 BCN 薄膜^[4], 这种方法能获得较理想的 BCN 化合物, 但对设备要求较高, 样品沉积慢, 获得的产物量少。采用超高温固相熔融方法, 也取得了一定进展。还有采用“球磨法”研究的报导^[5-6]。

2 实 验

采用 B_2O_3 (99.99%, 国药集团药业股份有限公司) 作为合成 BCN 化合物的 B 源, $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ (99%, 北京国元兴业化工有限公司) 作为 C 和 N 源。将 B_2O_3 和 $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ 用球磨机充分混合, 压块后放入真空炉中进行高温热处理, 升温到 1100 K 使二者充分反应, 加热温度远远超过二者的熔点 (B_2O_3 , 730 K; $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, 620 K), 这样在二者反应的同时也除去了多余的 H 和 O, 从而得到纯度较高的 BCN 前驱物。

^{*} 收稿日期: 2006-10-09; 修回日期: 2007-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(50334030); 国家重点基础研究发展计划(2001CB711201); 教育部科学技术研究重点项目(03057)

作者简介: 李雪飞(1973—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高压物理. E-mail: lixuefei_zr@163.com

通讯作者: 张 剑, 主要研究方向为高压物理. E-mail: zhangjianlord@yahoo.com.cn

邹广田, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为高压物理. E-mail: gtzou@jlu.edu.cn

将这种前驱物在国产 DS-029B 型六面顶压机上进行 5.0 GPa、1 500 K 的高温高压热处理。利用 X 射线衍射仪对样品进行了物相分析,利用透射电镜分析了样品的形貌和电子衍射,利用 X 射线电子能谱确定了样品的结合能,利用场发射环境扫描电子显微镜对样品进行了 EDX 分析。

3 结果与讨论

XRD 测试采用日本理学 Rigaku-Dmax-rA 型 X 射线衍射仪,图 1(a)为 B_2O_3 和 $C_3N_6H_6$ 充分混合后在真空炉中加温到 1 100 K 后的 XRD 谱,前驱物分别在 26.5° 、 42.4° 、 77.2° 出现特征衍射带,但是仍然表现为具有弥散特性的宽峰,说明前驱物仍处在无序的非晶状态。图 1(b)为前驱物在 5.0 GPa、1 500 K 的条件下进行高温高压热处理的 XRD 谱,从中可见,经过高压热处理后,BCN 前驱物的非晶相消失,取而代之的是结晶很好的晶体,采用 Materials Studio 软件的 Reflex 模块对衍射图谱进行分析(图 2),表明样品的特征峰分别在 26.6° 、 41.5° 、 43.9° 、 50.3° 、 55.4° 、 75.98° 、 82.18° ,晶格常数 $a=0.2505\text{ nm}$, $c=0.6659\text{ nm}$,为六角相晶体,这些衍射峰的 d 值与已报道的具有六角结构的 BCN 化合物的 d 值十分吻合^[7-8],说明这种 BCN 前驱物在高温高压的作用下,由非晶转化为六角结构的单相 BCN 晶体。

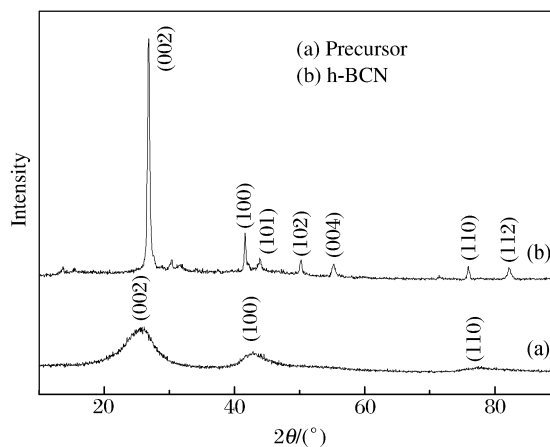


图 1 合成样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of the sample

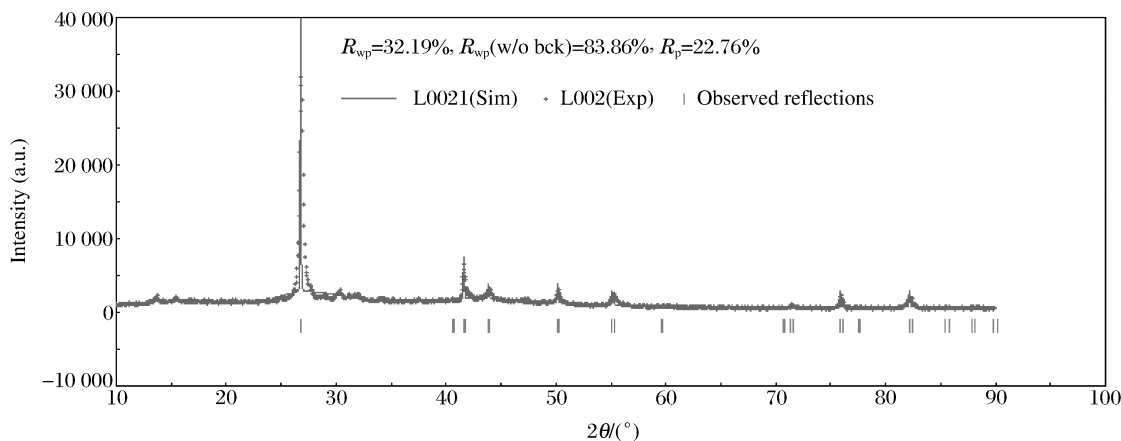


图 2 样品的 Refinement 结果

Fig. 2 The result of the sample Refinement

透射电子显微镜分析采用日本日立公司的 HITACHI-8100 型透射电镜,图 3 为合成样品的 TEM 形貌和选区电子衍射谱,从图中可以看出样品的形状和尺寸,样品大部分为尺寸约 200 nm 的晶体。对样品选区电子衍射进行指标化,计算了样品的 d 值,所得结果和样品的 XRD 数据符合得很好,说明我们合成的样品为六角相的纳米晶体。

为了验证样品为六角相的 BCN 化合物,对样品进行了 X 射线光电子能谱分析,采用的是美国 Thermo ECSALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪,表 1 为样品 XPS 分析数据,表中给出了半峰宽和样品中元素的原子比例。图 4 给出了样品的 XPS 全谱,从谱中可以看出,样品中除了 B 1s、C 1s、N 1s 和 O 1s 之外没有其它杂峰,其中的氧为纳米粉吸附和氧化而产生的,说明样品为纯的 BCN 化合物。

图 5(a)为 B 1s 峰,它的半峰宽为 1.76 eV,而 BN 粉末 B 1s 的 XPS 半峰宽为 0.92 eV^[9],说明硼原子存在不只一种成键状态。利用高斯型函数可以将其拟合合成 3 个不同的 XPS 子谱,其电子结合能分别

是 190.1、191.2 和 193.1 eV。h-BN 的 B 1s 峰位于 191.3 eV,因为 C 原子的电负性要比 N 原子的电负性低,这样 C 原子与 B 原子成键的键能要低于 N 原子与 B 原子的键能,并且参考 BC_{3.4} 的 B—C 结合能在 189.4 eV^[9],这就可以说明样品 190.1 eV 的峰是 B—C 键的结合能。而位于 193.1 eV 的峰与 B₂O₃ 的 B 1s 峰(194eV)非常相近,因此可认为这是由 B—O 键 B 1s 电子辐射所致,少量 B₂O₃ 的形成是因为纳米粉中 B 元素极易被氧化的结果,这也与上述结论一致。

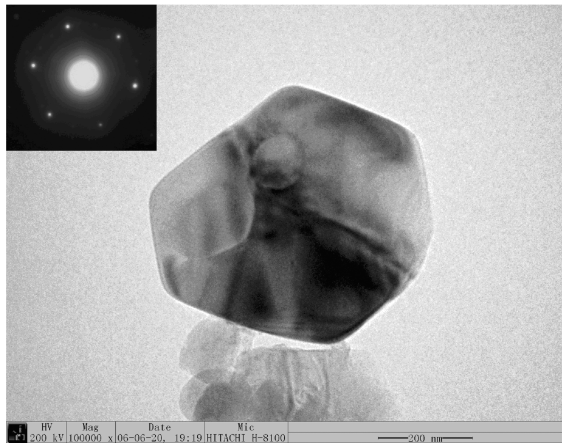


图 3 h-BCN 的 TEM 和 SAD 图

Fig. 3 TEM and SAD pattern of hexagonal BCN

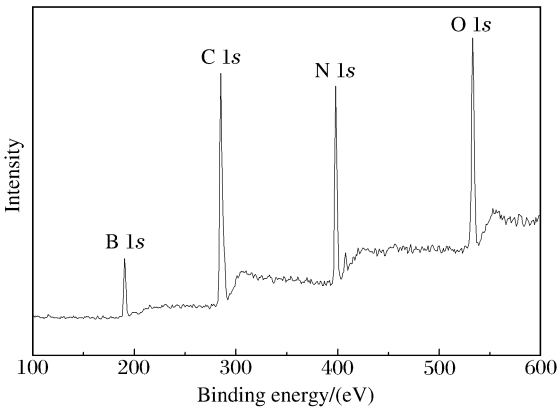


图 4 样品的 XPS 全谱

Fig. 4 XPS survey spectra of sample

表 1 样品的 XPS 参数

Table 1 XPS parameter of sample

Name	Start BE	Peak BE	End BE	Height Counts	FWHM/(eV)
C 1s	290.70	284.68	282.35	11 700.49	1.94
N 1s	401.55	398.03	395.90	10 548.27	1.72
O 1s	537.00	533.20	529.05	9 423.39	2.92
B 1s	193.35	190.21	188.15	3 047.37	1.76

图 5(b)为 C 1s 峰,它的半峰宽为 1.94 eV,而石墨的 XPS 半峰宽为 0.35 eV^[9],说明碳原子不止存在一种成键状态,在这里指认两个分立的 XPS 子谱,结合能分别是 284.7 和 288.3 eV。石墨 C—C 键结合能位于 285 eV,它被用作 XPS 的定标峰。另一个 288.3 eV 的峰与许多含有 C—N 键化合物的 C 1s 峰相近^[10],因此可视其为由 C—N 键中的 C 1s 电子辐射所致。

图 5(c)为 N 1s 峰,它的半峰宽为 1.72 eV,而 BN 粉末 N 1s 的 XPS 半峰宽为 0.88 eV^[9],说明氮原子不止存在一种成键状态,可拟合成两个分立的 XPS 子谱,结合能分别是 397.6 和 398.3 eV。h-BN 的 N 1s 峰位于 398.3 eV。位于 397.6 eV 的峰是由 B-C-N 化合物中 C—B—N 键 N 1s 电子辐射所致^[8]。

图 5(d)为 O 1s 峰,它的半峰宽为 2.92 eV,O 1s 的 XPS 标准半峰宽为 2.22 eV,因此拟合成一个 XPS 子谱,位于 532.4 eV 的峰值与 B₂O₃ 的 O 1s 峰非常接近,因此,可认为这是由样品中存在少量的 B₂O₃ 所致,这与上述 B 1s 的 XPS 谱一致。

为了确定样品中 BCN 的组分和 B₂O₃ 的含量,在场发射环境扫描电子显微镜上对样品进行了 EDX 分析,得到了样品的 B、C、N、O 的原子比含量:B(73.99%)、C(8.04%)、N(15.8%)、O(2.17%),根据 O 的含量可以得到 B₂O₃ 的含量为 B_{1.45}O_{2.17},六角 BCN 组分为 B_{72.54}C_{8.04}N_{15.8}。结果与 XPS 结果是一致的,样品中含有少量的 B₂O₃,合成的样品为富 B 的 BCN 化合物。

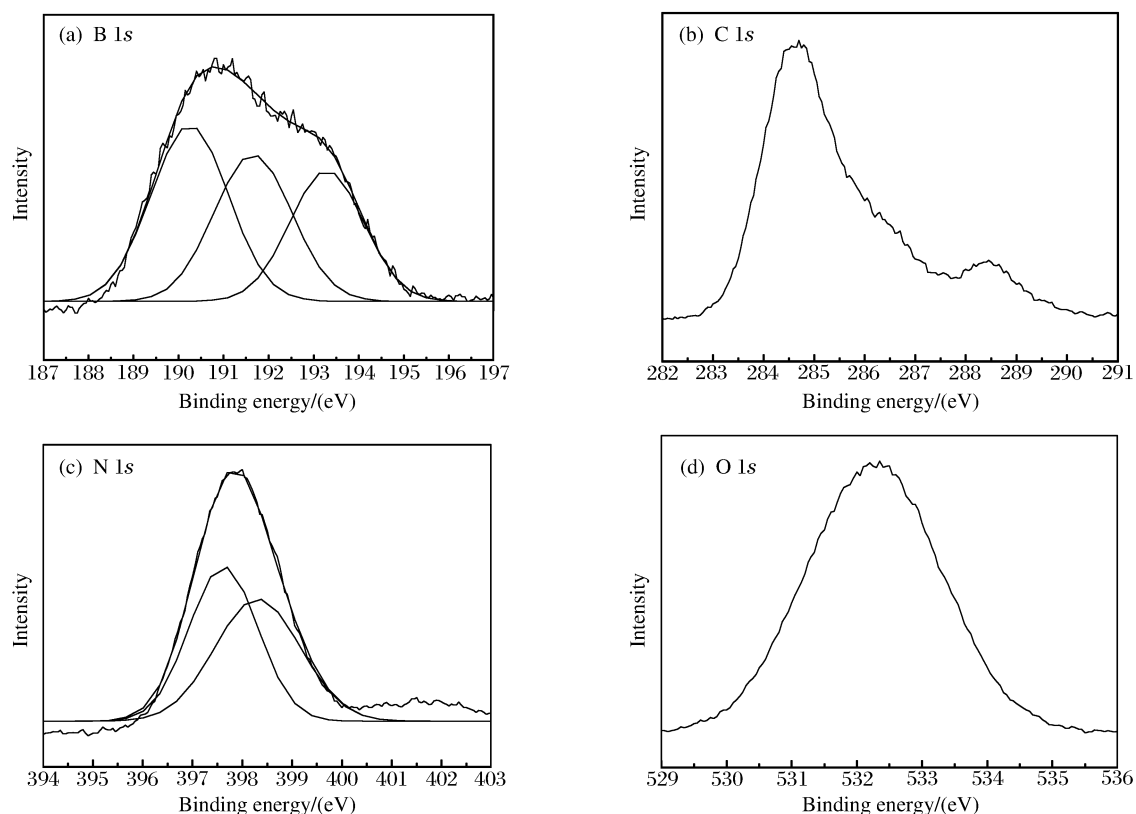


图 5 B 1s、C 1s、N 1s 和 O 1s 的拟合谱

Fig. 5 B 1s, C 1s, N 1s and O 1s core-level XPS spectra and their deconvoluted components

4 结 论

采用价格比较便宜的 B_2O_3 和有机物三聚氰胺为原料,在 1100 K 时二者分解,发生化学反应, B_2O_3 中的 B 与三聚氰胺中的 C 和 N 在高温下化合,形成非晶 BCN 前驱物,其中多余的氧气和氨气被真空泵抽出,这种非晶 B-C-N 前驱物在 5.1 GPa 压力,经 1500 K 退火 30 min 后,由非晶态转化为单相六方结构的 BCN 纳米晶体(h-BCN)。这种方法是采用以有机物为原料制备无机材料的探索,从实验结果看出此方法是可行的,并且容易实现。得到的样品晶格常数为 $a=0.2505\text{ nm}$, $c=0.6659\text{ nm}$ 。XPS 分析表明,h-BCN 中存在 C—N、C—B、B—N、C—C 和 C—B—N 键,这进一步表明,B、C、N 三元素之间达到了原子级化合,即形成了具有六方结构的 BCN 化合物,这种化合物为以后合成立方相的 BCN 化合物准备了原材料。

References:

- [1] Liu A Y, Wentzcovitch R M, Cohen M L. Atomic Arrangement and Electronic Structure of BC_2N [J]. Phys Rev B, 1989, 39: 1760-1765.
- [2] Kosolapova T Y, Makarenko G N, Serebryakova T I, et al. Boron Carbonitride—(I) Conditions for Preparing Boron Carbonitride [J]. Poroshk Metall, 1971, 1: 25.
- [3] Andreev Y G, Lundström T. High-Temperature Synthesis and Investigation of Hexagonal Boron Carbonitride [J]. J Alloys Compounds, 1994, 210: 311.
- [4] Popov C, Saito K, Ivanov B, et al. Chemical Vapor Deposition of BC_2N Films and Their Laser-Induced Etching with SF_6 [J]. Thin Solid Films, 1998, 312: 99-105.

- [5] Chen W J, Hua Zh, Yao B, et al. The Preparation and Conductivity of Amorphous BCN [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 5(5): 469-472. (in Chinese)
陈万金, 华中, 姚斌, 等. 非晶 BCN 的制备及其导电性 [J]. *金属学报*, 1999, 35(5): 469-472.
- [6] Yao B, Ye S, Wu R Zh, et al. Formation and Electric Properties of B_2C_2N Compound [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(Suppl): 191-195. (in Chinese)
姚斌, 叶森, 吴瑞芝, 等. B_2C_2N 新相及其导电性 [J]. *高压物理学报*, 1999, 13(增刊): 191-195.
- [7] He J L, Tian Y J, Yu D L, et al. Structure Characterization of High Pressure Synthesized BCN Compounds [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2002, 30: 51. (in Chinese)
何巨龙, 田永君, 于栋利, 等. 高压合成 BCN 化合物的结构表征 [J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30: 51.
- [8] Bai S Zh, Yao B, Su W H. Synthesis, Characterization and Properties of $B_{0.44}C_{0.27}N_{0.29}$ Compounds [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54: 4627-4632. (in Chinese)
白锁柱, 姚斌, 苏文辉. $B_{0.44}C_{0.27}N_{0.29}$ 化合物的合成、表征和性能 [J]. *物理学报*, 2005, 54: 4627-4632.
- [9] Watannbe M O, Itoh S, Mizushima K, et al. Bonding Characterization of BC_2N Thin Films [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2962-2964.
- [10] Guo Q X, Xie Y, Wang X J, et al. Characterization of Well-Crystallized Graphitic Carbon Nitride Nanocrystallites via a Benzene-Thermal Route at Low Temperatures [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 380: 84-87.

Synthesis and Characterization of h-BCN Nanocrystallite under High-Pressure and High-Temperature

LI Xue-Fei^{1,2}, ZHANG Jian¹, SHEN Long-Hai^{1,3}, YANG Da-Peng¹,
CUI Qi-Liang¹, ZOU Guang-Tian¹

(1. *National Laboratory of Superhard Materials Jilin University, Changchun 130012, China;*

2. *Jilin Normal University, Siping 136000, China;*

3. *Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)*

Abstract: h-BCN compounds were synthesized with $C_3H_6N_6$ and B_2O_3 as raw materials, combined with heat treatment, high pressure and high temperature. An amorphous BCN precursor was prepared at 1100 K under vacuum. Annealed for 30 min, at 1500 K under 5.0 GPa, the amorphous BCN precursor crystallizes into hexagonal BCN compound with lattice constants of $a=0.2505$ nm, $c=0.6659$ nm determined by using the reflex module combined in the Materials Studio program analysis. The shape and SAD of sample also approved that the sample was h-BCN crystal by TEM analysis. The grain size about was 200 nm. XPS analysis was applied for the sample. The results confirmed bonding energy of C—C, C—N, C—B, N—B. It indicated atom level chemical combination of BCN. The composition and content of the sample were analyzed by EDX.

Key words: high temperature and high pressure; h-BCN; precursor