文章编号:1000-5773(2009)06-0467-04

高温高压合成立方氮化硼的热力学分析*

吉晓瑞[1],杨大鹏[2],杨晓红[1],张铁臣[3,4]

(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.长春理工大学光电信息学院,吉林长春 130024;
4.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:从热力学角度计算出了以六角氮化硼为原料、用高压触媒法合成立方氮化硼时所形成稳定的临界晶粒半径 r_k 的大小,当 $p=6.0$ GPa、$T=1\,600$ ℃时,$r_k\approx15$ nm。分析了 r_k 的大小与合成温度、压力的关系,以及在给定压力下立方氮化硼晶粒转化率与温度的关系。结果表明:在立方氮化硼稳定区,在相同压力下,r_k 随温度的升高而增大;在相同温度下,r_k 随压力的升高而减小,r_k 越小立方氮化硼晶粒的转化率越高。计算结果与实际合成实验所得结果完全一致。

关键词:合成条件;影响;临界晶粒尺寸;转化率
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

制备立方氮化硼(cBN)单晶的方法很多,例如最常用的高温高压触媒法,一般压力范围在 2.5~7.5 GPa,温度范围在 1 200~2 000 ℃[1]。此外还有同步加速器辐射法[2-4]、高压釜水热法[5-6]、激光诱导等离子体法[7]等。用这些方法合成晶体所需的温度和压力条件各有差异,而且所合成的晶体的粒度、晶形以及转化率也各不相同。为了掌握合成规律,生长出高品质的 cBN 晶体,研究者进行了大量的实验研究以便确定温度和压力条件与生长的 cBN 晶体的成核多少、粒度大小及转化率高低之间的关系。由于实验条件,如所用原始材料六角氮化硼(hBN)的结晶度、触媒的种类等的差异,不同的研究者之间往往会得到不同的结论,这给研究 cBN 晶体的生长与合成温度、压力条件间的规律性造成困惑。

同时,由于所合成的 cBN 晶粒较小,最大尺寸只有 3 mm 左右[8-9],这对测量 cBN 晶体的热力学数据造成了困难。由于热力学数据的缺乏,对于在高温高压条件下 cBN 结晶的热动力学分析计算的报道很少,因此还缺少对 cBN 晶体生长规律的统一认识。Solozhenko 等人应用回旋加速器同步辐射在位测量技术,该方法在实验进行的同时可以随时记录实验数据,从而获得了 hBN 转化为 cBN 后,二者体积变化 ΔV 在很宽的范围内近似常量的结果[10]。Fukunaga 总结了 hBN-cBN 平衡线实验结果后给出了较准确的结论[11]。特别是表面张力系数 γ 数据的得出[12],使得对 hBN-cBN 转化的热力学分析计算成为可能。Liu 等人用热力学方法分析了激光诱导等离子体合成 cBN 晶体的热力学过程[12],但是,该合成方法与高温高压合成 cBN 晶体的方法有很大区别,所得结果也与高压高温下的实际合成规律不相符合。本研究针对高温高压合成 cBN 晶体的特点,结合已有的 hBN-cBN 转化的热力学数据,计算了以六角氮化硼为原料、用高压触媒法合成立方氮化硼时所形成稳定的临界晶粒半径 r_k 的尺寸,分析了 r_k 的

* **收稿日期**:2008-07-09;**修回日期**:2009-09-07
基金项目:国家自然科学基金(60176009)
作者简介:吉晓瑞(1980—),男,博士,讲师,主要从事高温高压下的材料合成研究. E-mail:xiaoruiji@yahoo.cn

大小与合成温度、压力的关系，给出了在给定压力下 r_k 与转化率的具体变化关系曲线。

2 分析与讨论

2.1 临界晶粒半径与合成温度和压力的关系

从热力学上可知，系统的吉布斯自由能可表示为压力和温度的函数。当两相共存时，随着反应的进行，系统的吉布斯自由能会向减小的方向发展。实验表明，在有触媒参与的高温高压条件下用 hBN 为原料合成 cBN 时，当 hBN 与 cBN 共存时，只有一种相即 cBN 是吉布斯自由能最小的，hBN 作为亚稳相要向 cBN 转化，这一过程首先涉及新相 cBN 的成核。在高温高压条件下的成核阶段，体系中的物质呈熔融状态，而且通过原子的聚集形成的初始核应为微小、孤立的球形，这是因为球形核的吉布斯自由能最小。由此，可建立如下热力学模型：(1) 假设 cBN 初始成核为球形而且无缺陷，(2) 所形成的核之间无相互交叠。这样，利用经典热力学理论建立了普适的成核模型，既适用于各向同性也适用于各向异性成核过程。由于核内无缺陷，故可不考虑核的应变能。因此，体系中两相吉布斯自由能的差 $\Delta G(r)$ 是由体自由能差和表面自由能差两部分组成的，并可近似地表示为晶核半径 r 的函数

$$\Delta G(r) = n \cdot (\frac{4}{3}\pi r^3) \cdot \Delta g / V_m + n \cdot (4\pi r^2)\gamma \tag{1}$$

式中：n 表示晶粒个数，Δg 表示摩尔体积吉布斯自由能之差，γ 表示表面张力系数，V_m 表示 cBN 的摩尔体积。为了获得吉布斯自由能与压力 p 和温度 T 的关系，作如下变化，对摩尔体积分子自由能随压力的变化可表示为

$$(\partial \Delta g_{T,p}/\partial p)_T = \Delta V \tag{2}$$

当 T 固定，压力由平衡线上的压力 p_n 增加到 p 时，由方程(2)得

$$\Delta g_T(p) - \Delta g_T(p_n) = \Delta V(p - p_n) \tag{3}$$

式中：ΔV 表示 hBN 到 cBN 的摩尔体积差。从 hBN 到 cBN 体积缩小，Solozhenko 的实验结果表明，ΔV 在很宽的温度、压力范围内近似常量，即 $\Delta V = -3.79 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$[10]。基于本研究讨论的高压触媒法合成 cBN，对于相平衡线我们选用 Fukunaga 所总结的结果[11]

$$p_n = T/465 + 0.79 \tag{4}$$

在相平衡线上时，$\Delta g_T(p_n) = 0$，将(3)式、(4)式代入(1)式得

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta V \cdot [p - T/465 - 0.79]/V_m + 4\pi r^2 \gamma \tag{5}$$

由(5)式可知，随着 r 从零增加到某一特定值 r_k 时，$\Delta G(r)$ 经历了从零到最大值再到零的变化过程。当 $\Delta G(r)$ 达到最大值，即 $\partial \Delta G(r)/\partial r = 0$，由此得出

$$r^* = -2\gamma V_m/\Delta V \cdot [p - T/465 - 0.79] \tag{6}$$

由于 r^* 处于 $\Delta G(r)$ 的最大值位置，无论 r^* 作微小增加还是减少，$\Delta G(r)$ 总是大于零的，因此，具有 r^* 尺寸的晶核是不稳定的。通常称此时的 r^* 为 cBN 的临界晶核半径。随着 r 的继续增加，直到 $\Delta G(r) < 0$，即当 cBN 的自由能小于 hBN 的自由能时，cBN 晶核成为稳定的核继续生长。因此，使 $\Delta G(r) = 0$ 的 r_k 才是使 cBN 晶核成为稳定的核继续生长的临界晶粒半径。r_k 可由 $\Delta G(r) = 0$ 给出，其表达式为

$$r_k = -3\gamma V_m/\Delta V \cdot [p - T/465 - 0.79] \tag{7}$$

由(7)式可以得到不同压力下临界晶粒尺度与温度的关系，如图 1 所示。从图 1 中可见，在相同压力下，r_k 随温度的升高而增大，并且在压力较低如 4.0 GPa 时，r_k 随温度的变化更加敏感；在相同温度下，r_k 随压力的升高而减小；随着压力的升高，r_k 随温度的升高而增大的趋势变缓。在 7.0 GPa 时，此种趋势已变得十分微弱。由此可以推断，若想生长颗粒较粗的晶体，要选择较低的合成压力和较高的合成温度，因为在较低的合成压力下，r_k 与温度的依赖关系更加敏感。然而，由于此时临界晶粒半径较大，成核变得相对困难，转化率会有所降低。当合成压力、温度均较低时，临界晶粒较大，成核较少。但是，

由于温度低杂质不易排除,晶体质量不高。为了获得粒度适中、质量较好的晶体,应该选用中等温度压力条件更为合适。当 p=6.0 GPa,T=1 600 ℃时,已知 γ=4.72 J·m^{-2}[12],V_m=7.123×10^{-6} m^3·mol^{-1},由(6)式和(7)式可估算出 $r^*\approx$10 nm,$r_k\approx$15 nm,这一结果与本实验室所做的在高温高压合成立方氮化硼的实验中,发现了最小的高压致密相氮化硼 wBN 晶粒最小尺寸为 20～30 nm 这一实验结果完全符合[13]。

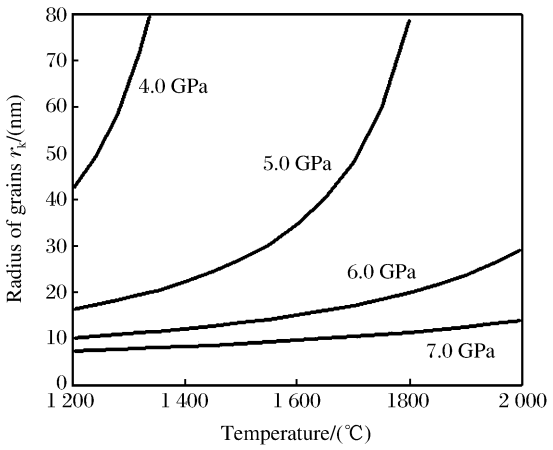


图 1　不同压力下临界晶粒半径与温度的关系

Fig. 1　The relationships between critical crystal radius r_k and temperature under different pressures

2.2　临界晶粒半径与转化率的关系

从 hBN 到 cBN 的相转化不仅取决于其吉布斯自由能的差,而且取决于相转化所需的激活能 E_a。E_a 表示 hBN 中的 B 与 N 原子克服的势垒转化成 cBN 所需的最小能量。根据热力学结果,转化几率可表示为

$$f_c=\exp[-(E_a-|\Delta G_{cT,p}|)/RT]-\exp[-(E_a/RT)] \quad (8)$$

式中:R 表示气相常数,E_a=207 kJ·mol^{-1}[12]。由(3)式、(4)式可以得到从 hBN 到 cBN 相转化过程中单位体积分子自由能的变化为

$$\Delta G_{cT,p}=-3.79\times10^{-6}(p-T/465-0.79) \quad (9)$$

将(7)式、(9)式带入(8)式可得到 f 与 r_k、T 之间的关系式

$$f_c=\exp[-(E_a-|-3\gamma V_m/r_k|)/RT]-\exp[-(E_a/RT)] \quad (10)$$

我们计算出压力在 3.9 GPa 到 7.0 GPa 范围内,当温度分别为 1 400、1 500、1 600 ℃时 f 与 r_k 之间的关系曲线,如图 2 所示。

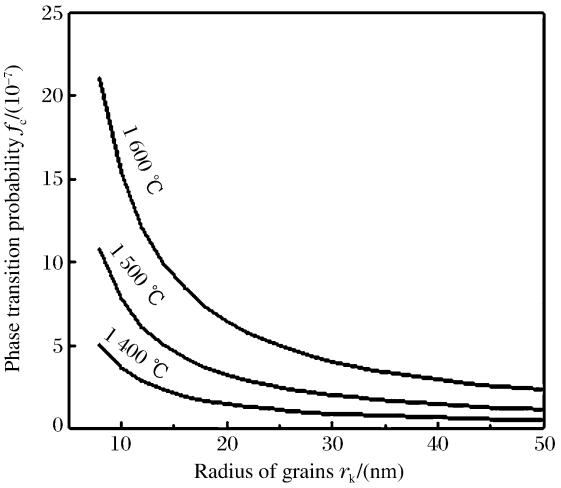


图 2　1 400、1 500、1 600 ℃条件下相转化几率与临界晶粒半径的关系

Fig. 2　The relationships between phase transition probability f_c and critical grains radius r_k under 1 400, 1 500, 1 600 ℃, respectively

从图 2 可见,在相同的温度条件下,r_k 越小则 cBN 的转化率越高。从图 1 中已得出,在相同温度下,系统内压力越高所得到的 cBN 的临界晶粒越小。那么,如果从实验条件上来说明图 2 中所反映的 f 与 r_k 之间的关系,就是在相同的温度条件下,系统内的压力越高,所得到 cBN 的转化率也越大。

3　结　论

经过以上的理论推导,结果表明,要提高 cBN 的产率,就要控制临界晶粒尺度。相同条件下体系中的临界晶粒尺度越小,转化率越高。而要获得较小的临界晶粒尺度,就要保持相对高的合成压力。要获得颗粒粗大的 cBN 晶体,则要在高温低压条件下使 cBN 成核。若要获得优质的晶体,合成区域应该选相对高的合成温度和中等的合成压力。研究表明,上述结论与高温高压合成 cBN 实验结果完全符合。

References:

[1] Rao L, Richard B K. Rapid Solid-State-Precursor Synthesis of Crystalline Boron Nitride [J]. Inorg Chem, 1994, 33: 3210-3211.

[2] Solozhenko V L. Synchrotron Radiation Studies of the Kinetics of cBN Crystallization in the NH_4F-BN System [J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 1033-1035.

[3] Solozhenko V L, Godec Y L, Klotz S, et al. *In Situ* Studies of Boron Nitride Crystallization from BN Solutions in Supercritical N-H Fluid at High Pressures and Temperatures [J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4: 5386-5393.

[4] Solozhenko V L, Turkevivh V Z, Novikov N V, et al. On the Cubic Boron Nitride Crystallization in Fluid Systems [J]. Phys Chem Chem Phys, 2004, 6: 3900-3902.

[5] Hao X P, Cui D L, Xu X G, et al. A Novel Synthetic Route to Prepare BN Nanorods [J]. Mater Res Bull, 2002, 37: 2085-2091.

[6] Hao X P, Zhan J, Fang W, et al. Synthesis of Cubic Boron Nitride by Structural Induction Effect [J]. Grystal Growth, 2004, 270: 192-196.

[7] Wang J B, Yang G W, Zhang C Y, et al. Cubic-BN Nanocrystals Synthesis by Pulsed Laser Induced Liquid-Solid Interfacial Reaction [J]. Chem Phys Lett, 2003, 367: 10-14.

[8] 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).

[9] Taniguchi T, Watanabe K. Synthesis of High-Purity Boron Nitride Single Crystals under High Pressure by Using Ba-BN Solvent [J]. Crystal Growth, 2007, 303: 525-529.

[10] Solozhenko V L, Turkevich V Z, Holzapfel W B. Refined Phase Diagram of Boron Nitride [J]. Phys Chem, 1999, 103: 2903-2905.

[11] Fukunaga O. The Equilibrium Phase Boundary between Hexagonal and Cubic Boron Nitride [J]. Diam Relat Mater, 2000, 9: 7-12.

[12] Liu Q X, Wang C X, Yang G W. Nucleation Thermodynamics of Cubic Boron Nitride in Pulsed-Laser Ablation in Liquid [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 155422.

[13] Zhang T C, Yu S, Li D M, et al. Wurtzite Boron Nitride Crystal Growth in the Region of Cubic Boron Nitride Crystal Synthesizing [J]. Chin Phys Lett, 1998, 15(1): 70-71.

Thermodynamic Analysis of Cubic Boron Nitride Synthesized under HPHT

JI Xiao-Rui[1], YANG Da-Peng[2], YANG Xiao-Hong[1], ZHANG Tie-Chen[3,4]

(1. *Department of Preparatory Course, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang* 110136, *China*;
2. *College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun* 130026, *China*;
3. *College of Optical and Electronical Information, Changchun University of Science and Technology, Changchun* 130024, *China*;
4. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: We analyzed the relationships between growth condition and phase transition probability, and critical crystal radius respectively by thermodynamics. Then we calculated the critical grain radius r_k for forming cBN crystal under high pressure and high temperature (HPHT). Under 6.0 GPa, 1 600 ℃, the r_k is around 15 nm. In the thermodynamically stable region of cBN, the results show that under the same pressure, r_k is increasing with the elevated temperature; under the same temperature, r_k is decreasing with increasing pressure, and the smaller r_k is, the higher phase transition probability is. These results are well consistent with experimental data.

Key words: synthesis condition; effect; critical crystal radius; transition probability