文章编号:1000-5773(2010)03-0237-04

锂基触媒体系中不同形状立方氮化硼晶体的高压合成*

杨大鹏[1],吉晓瑞[2],李英爱[3],张铁臣[3]

(1. 吉林大学仪器科学与电气工程学院,地球信息探测仪器教育部重点实验室,吉林长春 130026;
2. 沈阳工程学院基础教学部,辽宁沈阳 110136;
3. 吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:采用高温高压方法,以六角氮化硼(hBN)为原料、选用氮化锂(Li_3N)、氢化锂+氮化锂($LiH+Li_3N$)、氢化锂(LiH)、氢化锂+氨基锂($LiH+LiNH_2$)、氮化锂+氨基锂($Li_3N+LiNH_2$)为触媒,在合适的温度、压力及生长工艺条件下,分别得到了厚板状、类球形、八面体或六八面体、扁锥状和片状六边形形貌立方氮化硼(cBN)晶体。总结了不同锂基触媒/添加剂对合成的 cBN 晶体形貌变化的影响。

关键词:立方氮化硼(cBN);触媒/添加剂;晶体形状
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

cBN 是已知材料中硬度仅次于金刚石、至今没有发现原生矿的一种纯人工合成材料。其在磨削温度下不与铁族金属反应,具有比金刚石高得多的抗氧化温度,良好的电绝缘性、导热性和耐化学腐蚀性,因此 cBN 是一种理想的加工铁族金属及其合金的超硬材料[1-4]。此外,cBN 还是简单的Ⅲ-Ⅴ族半导体材料[5-6],它的禁带宽度约 6.4 eV[7],含量为 54%的 cBN 薄膜,光学带隙也达 5.38 eV[8],能够被掺杂成 P-型和 N-型半导体材料[9]。这些优良的特性使 cBN 在制备大功率半导体器件、蓝光器件及光电转换器件方面有着明显的优势[10]。然而,cBN 单晶体通常是在高压高温极端条件下合成的,晶体生长十分困难。至今世界上用高温高压方法在实验室条件下合成的最大尺寸的单晶仅有 3 mm。特别是大多数生长的晶体形状不规则,严重阻碍了 cBN 在器件等方面的应用。

1987 年日本学者利用超高压高温条件下晶种法通过掺 Si 获得了粒径 2 mm、形状不规则的 N-型 cBN 单晶体,然后又在该晶体表面二次高压生长了掺 Be 的 P-型 cBN 单晶体,最后通过切割研磨获得了 cBN 同质 P-N 结[11]。尽管结的界面还十分粗糙,但测试结果表明,该结的耐热温度高达 400 ℃,在偏压下发出蓝白色光。cBN 毕竟是一种超硬材料,要将尺寸仅有几毫米且形状不规则的晶粒切割成特定的形状,在工艺上的难度是不言而喻的。因此,在高温高压条件下,如何根据不同的实际需要制备特定形状的 cBN 单晶体,将会在生产中具有重大的应用价值,而触媒的选择是问题的关键。

本文介绍了以 hBN 为原料,在不同的触媒/添加剂条件下,高温高压合成的 cBN 形貌的变化情况,成功合成出了 5 种典型形状的 cBN 单晶体,简单地阐述了各种形状 cBN 晶体形貌变化的原因。

* **收稿日期**:2009-05-27;**修回日期**:2009-09-21
基金项目:吉林省科技发展计划项目基金(20090126);吉林大学超硬材料国家重点实验室开放课题(201002)
作者简介:杨大鹏(1980—),男,博士,讲师,主要从事高温高压下材料合成研究. E-mail:ydp@jlu.edu.cn

2 实 验

实验是在国产 DS-029B 型六面顶压机上完成的。为了研究触媒/添加剂对高压合成 cBN 样品形状的影响，实验采用纯度为 99%的 hBN 作初始原料，以自制的氮化锂 Li_3N、氢化锂 LiH 为触媒，以商业 99%纯度的氨基锂 $LiNH_2$ 为添加剂。实验前首先将 hBN 在真空条件下保持 100 ℃烘干 12 h，以除去原料中吸附的水分和气体，然后按一定比例将初始原料 hBN 与 LiH、Li_3N、LiH＋Li_3N、LiH＋$LiNH_2$、Li_3N＋$LiNH_2$ 均匀混合，并压制成直径 15.3 mm、高 6 mm 的圆柱，高压合成样品的组装如图 1 所示。实验中所用的合成压力为 4.0～6.0 GPa，温度 1 400～1 900 ℃、保温时间 10～20 min。实验结束后缓慢卸压，取出样品经酸、碱处理，漂洗过滤后得到 cBN 晶体，用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)对合成 cBN 样品进行形貌分析。

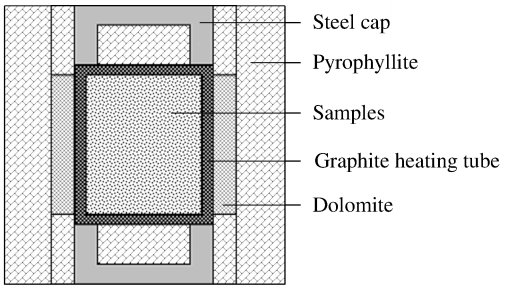


图 1 高压合成样品的组装示意图

Fig. 1 The assembly diagram of high-pressure sample synthesis

3 结果与讨论

通过选用一定的温度、压力和生长工艺曲线等条件，得到了不同触媒/添加剂合成的 cBN 样品，如图 2 所示。其中，图 2(a)为 Li_3N 触媒合成 cBN 的 OM 照片，观察发现 cBN 晶体为淡黄色的、粒度较小且分布不均匀的厚板状晶体；图 2(b)为 Li_3N 触媒和一定量的 LiH 添加剂合成的 cBN 的 OM 照片，观察发现 cBN 晶体颜色为黄色或棕黄色，形状多为类球形；图 2(c)为 LiH 触媒合成的 cBN 的 OM 照片，观察发现 cBN 晶体为半透明黑色，形貌多为八面体或六八面体；图 2(d)为 LiH 触媒和少量 $LiNH_2$ 添加剂合成的 cBN 的 SEM 照片，观察发现合成的 cBN 晶体为棕黄色、分布较多单面光滑平整的扁锥状晶体；图 2(e)为 Li_3N 触媒和少量 $LiNH_2$ 添加剂合成的 cBN 的 OM 照片，观察发现合成的 cBN 晶体为淡黄色的，分布较多粒度较大、双面光滑平整且形状较为规则的片状晶体。

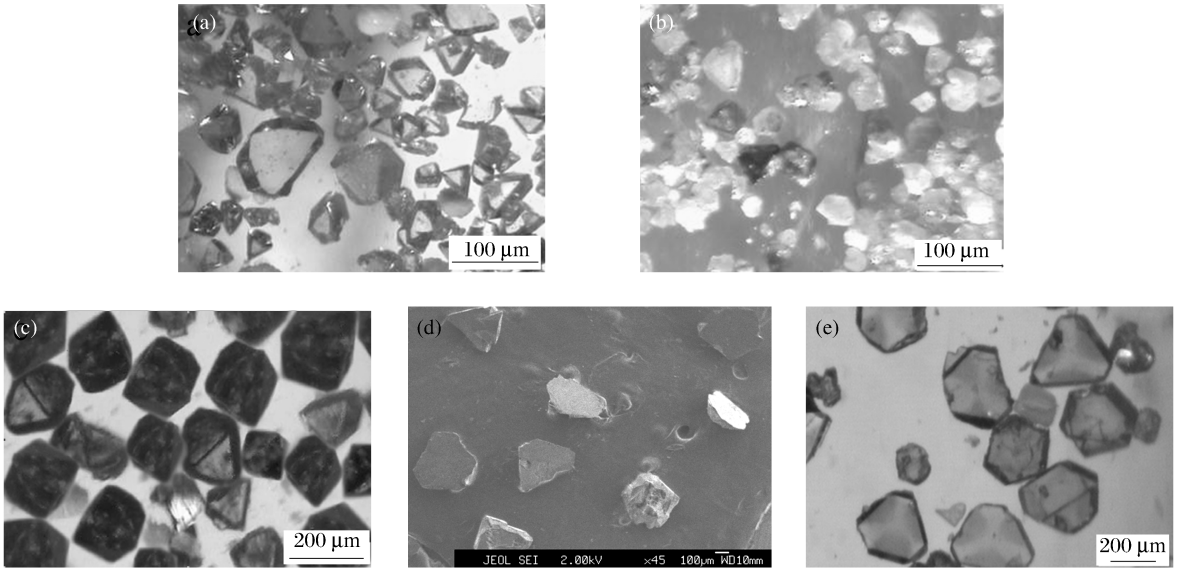


图 2 分别以(a) Li_3N、(b) LiH＋Li_3N、(c) LiH、(d) LiH＋$LiNH_2$、(e) Li_3N＋$LiNH_2$ 为触媒/添加剂合成的 cBN 晶体 OM 照片

Fig. 2 The OM photographs of cBN crystals synthesized with catalysts/additives: (a) Li_3N, (b) LiH＋Li_3N, (c) LiH, (d) LiH＋$LiNH_2$, (e) Li_3N＋$LiNH_2$

对比图 2(a)、图 2(b)和图 2(c),发现增加体系中 LiH 含量,减少体系中的 Li_3N 含量,高压合成的 cBN 晶体形貌由厚板状逐渐过渡到规则的八面体或六八面体形貌。推测 cBN 晶体形貌变化的原因如下

$$3LiH+2hBN \longrightarrow Li_3N+NH_3+2B$$

高温高压下,LiH 与 hBN 发生反应,生成 Li_3N 、氨气 NH_3 和单质硼 B。晶体生长形态变化的一般规律是:当晶体沿〈111〉方向生长快于晶体沿〈100〉方向生长时,晶体的主要形态为四面体;当晶体沿〈100〉方向生长快于晶体沿〈111〉方向生长时,晶体的主要形态为八面体或类球形晶体。Edgar 指出游离态单质 B 在 cBN 晶体{111}面上的晶格不匹配度最小[12],高压合成过程中将会进入 cBN 晶体的{111}面。过多的 B 生长在晶体的{111}面将会抑制晶体沿〈111〉方向生长,从而使得合成的 cBN 晶体呈现八面体或类球形晶体。因而,随着 LiH 含量的增加,高压合成的 cBN 晶体形貌由厚板状逐渐过渡到规则的八面体或六八面体形貌。另外,cBN 晶体中存在过多的 B 也是晶体颜色由淡黄色逐渐变化到半透明黑色的主要原因。

对比图 2(a)与图 2(e)、图 2(c)、图 2(d),发现 $LiNH_2$ 是一种非常高效的添加剂。通过在常用的触媒熔剂 LiH、Li_3N 中添加一定量 $LiNH_2$,能够明显改变 cBN 晶体高压合成的形貌:以 LiH 为触媒合成的黑色八面体或十四面体形貌 cBN 晶体变为底面非常发达的扁锥状晶体,晶体形状向不规则发展;而以 Li_3N 为触媒合成淡黄色粒度较小且分布不均匀的厚板状 cBN 晶体则变为粒度变大且形状较规则的片状六边形形貌。推测 $LiNH_2$ 在高温高压下发生分解反应,生成具有触媒作用的 Li_3N 和气体 NH_3,具体反应方程式如下

$$3LiNH_2 \longrightarrow Li_3N+2NH_3$$

在 hBN-Li_3N-$LiNH_2$ 体系中,新生成的 Li_3N 将作为触媒/熔剂参与 hBN-cBN 的转化,提高了转化速度。而气体 NH_3 的存在使得体系的液体流动性变好,改善了 cBN 晶体的生长环境。这样,通过在 hBN-Li_3N 体系中添加一定量的 $LiNH_2$,厚板状的 cBN 晶体趋向于规则的片状六边形形貌发展。在 hBN-LiH-$LiNH_2$ 体系中,触媒 LiH 具有使得合成的 cBN 晶体趋向类球形形貌发展的作用,$LiNH_2$ 分解后生成的 Li_3N 具有使得合成的 cBN 晶体趋向厚板状形貌发展的作用,两者的共同作用使得体系生成的 cBN 呈扁锥状形貌。而 LiH 与 hBN 反应生成的气体 NH_3,$LiNH_2$ 高温分解产生的气体 NH_3 使得体系更容易流动,促进 cBN 晶体的发展。

4　结　论

采用高温高压方法,选择不同的锂基触媒/添加剂,分别生长出了厚板状、类球形、八面体或六八面体、扁锥状和片状六边形形貌 cBN 晶体。总结了不同触媒/添加剂在高温高压下具有各自不同的性质:触媒 Li_3N 具有使合成的 cBN 晶体呈厚板状形貌的作用;触媒 LiH 具有有使合成的 cBN 晶体趋向完整八面体形貌的作用;而少量添加剂 $LiNH_2$ 具有使得高压合成出的 cBN 晶体某个面长大的作用。这一结果将有助于人们选择不同的触媒/添加剂、以及调整它们之间不同的比例,达到人为控制晶体形貌的目的。

References:

[1] Wentorf R H. Sythesis of the Cubic Form of Boron Nitride [J]. J Chem Phys, 1961, 34: 809-812.

[2] McKenzie D R, Sainty W G, Green D. The Microstructure of Boron Nitride Thin Films [J]. Mater Sci Forum, 1990, (54-55): 193-206.

[3] Davis R F. Ⅲ-Ⅴ Nitrides for Electronic and Optoelectronic Applications [J]. Proc IEEE, 1991, 79: 702-712

[4] Sichuan Cubic Boron Nitride Co-op. Group. The Synthesis of Cubic Boron Nitride under High Pressures and Temperatures [J]. Acta Phys Sin, 1976, 25(1): 1-9. (in Chinese)
四川省立方氮化硼协作组. 高温高压下立方氮化硼的合成 [J]. 物理学报, 1976, 25(1): 1-9.

[5] Demazeau G. Growth of Cubic Boron Nitride by Chemical Vapor Deposition and High-Pressure High-Temperature Synthesis [J]. Diamond Relat Mater, 1993, 2: 197-200.

[6] Sumiya H, Iseki T, Onodera A. High Pressure Synthesis of Cubic Boron Nitride from Amorphous State [J]. Mater Res Bull, 1983, 18: 1203-1207.

[7] Stöckel S, Weise K, Dietrich D, et al. Influence of Composition and Structure on the Mechanical Properties of BCN Coatings Deposited by Thermal CVD [J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421: 465-471.

[8] Deng J X, Wang X Y, Yao Q, et al. Optical Band Gap of Cubic Boron Nitride Thin Films Deposited by Sputtering [J]. Acta Phys Sin, 2008, 57: 6631-6635. (in Chinese)
邓金祥, 汪旭洋, 姚 倩, 等. 立方氮化硼薄膜的光学带隙 [J]. 物理学报, 2008, 57: 6631-6635.

[9] Wentorf R H. Preparation of Semiconducting Cubic Boron Nitride [J]. J Chem Phys, 1962, 36: 1990-1991.

[10] Vel L, Demazeau G, Etourneau J. Cubic Boron Nitride: Synthesis, Physicochemical Properties and Applications [J]. Mater Sci Eng B, 1991, 10: 149-164.

[11] Mishima O, Tanaka J, Yamaoka S, et al. High-Temperature Cubic Boron Nitride P-N Junction Diode Made at High Pressure [J]. Science, 1987, 238: 181-183.

[12] Edgar J H. Properties of Group Ⅲ Nitride [M]. London: INSPEC, 1994: 7.

The High-Pressure Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals with Various Shapes in Li-Based System

YANG Da-Peng[1], JI Xiao-Rui[2], LI Ying-Ai[3], ZHANG Tie-Chen[3]

(1. *Key Laboratory of Geo-Exploration Instrumentation Ministry of Education, College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun* 130026, *China*;
2. *The Department of Preparatory Course, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang* 110136, *China*;
3. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: By high pressure and high temperature (HPHT) method, we used hexagonal boron nitride (hBN) as raw materials, Li_3N, Li_3N+LiH, LiH, $LiH+LiNH_2$, $Li_3N+LiNH_2$ as catalyst, and successfully prepared thick plate, spherical, octahedron or hex-octahedron, flat cone and flaky hexagon morphology cubic boron nitride (cBN) crystals with relevant growth conditions. It was summarized that various Li-based catalysts/additives had distinct effects on the cBN crystal morphologies synthesized.

Key words: cubic boron nitride (cBN); catalysts/additives; crystal morphologies