文章编号：1000-5773(2006)03-0277-04

高压高温下 B_2O_3 与 Mg 和 Li_3N 的反应*

苏作鹏，张铁臣，杜勇慧

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：通过 B_2O_3 与 Mg 和 Li_3N 分别在不同温度压力条件下的反应，用 X 射线方法研究了生成物的物相。当采用 Mg 与 B_2O_3 为原料时，其产物是 $Mg_3B_2O_6$；用 Li_3N 与 B_2O_3 反应时，产物中除了 Li_3BO_3，还有立方氮化硼（cBN）生成。这表明，当原料中含有相同数量 B_2O_3 时，用 Mg 和 Li_3N 分别作触媒合成立方氮化硼，将得到不同的结果。

关键词：触媒；B_2O_3；立方氮化硼

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

立方氮化硼（cBN）是一种应用极为广泛的材料。这不仅由于它具有仅次于金刚石的高硬度和优于金刚石的化学稳定性，在铁族金属及合金加工中可以作为磨削和切削工具[1]；而且，由于它具有很宽的直接带隙（6～8 eV），还是制作高温半导体的优良材料。1987 年 Mishima 等人用晶种法，生长了 N-型大颗粒立方氮化硼单晶，在该单晶的外面再生长 P-型立方氮化硼单晶体，然后通过切割、研磨等方法，首次获得了用立方氮化硼单晶制作的 P-N 结，显示了很高的热稳定性和良好的光学特性[2]。随后，Tomikawa及张铁臣等用立方氮化硼单晶-金刚石膜相结合的方法，制出了立方氮化硼单晶-金刚石膜异质 P-N 结，均显示了较优良的特性[3-4]。此外，立方氮化硼具有闪锌矿结构和 $F43m$ 空间群，因此还具有压电性，可望在超声波放大和光的高次谐波产生方面得到重要应用[5]。但是，要实现上述目标，必须以合成出品质优良的立方氮化硼晶体为前提条件。

通常，立方氮化硼单晶是以六角氮化硼（hBN）为原料，在触媒参与下通过高温高压方法合成的。其中原材料及触媒对立方氮化硼晶体的质量有直接的影响。因此，研究原料中的杂质与触媒间的相互作用，对提高立方氮化硼单晶的质量具有重要意义。金属 Mg 和氮化物 Li_3N 是应用最为广泛的触媒材料。而作为原料的六角氮化硼中最常见的杂质是 B_2O_3。这是因为在通常制备六角氮化硼过程中，为了脱水总要对粗料进行烘烤，结果总会产生一定量的 B_2O_3 杂质。关于原料中 B_2O_3 的存在对立方氮化硼成核及晶体质量的影响有过很多研究，有的认为 B_2O_3 的存在对立方氮化硼成核有抑制作用[6]，同时，也存在相反的结果[7]。

本工作选择最常用的两种合成立方氮化硼的触媒材料：一种为合成黑色立方氮化硼用的金属 Mg，另一种为合成琥珀色用的 Li_3N，分别在不同温度压力条件下与 B_2O_3 反应。用 X 射线方法研究确定了生成物的物相，简要分析了用上述触媒合成立方氮化硼过程中发生的化学反应以及对立方氮化硼晶体生长的影响。

2 实验方法

实验是在 DS029B 型六面顶压机上完成的，其组装方式如图 1 所示。本实验中原料分为两组：一组

* **收稿日期**：2005-09-27；**修回日期**：2006-05-15

基金项目：国家自然科学基金资助项目（10299040）

作者简介：苏作鹏（1979—），男，博士研究生. E-mail：buffloff@yahoo.com.cn

通讯作者：张铁臣（1943—），男，教授，博士生导师，主要研究方向为高温高压下材料合成. E-mail：Zhangtc@jlu.edu.cn

为 B_2O_3 和 Li_3N，另一组为 Mg 和 B_2O_3。两组样品均以 1∶1 的质量比均匀混合，称重后粉压成型。合成温度和压力从约 1 000 ℃、1 GPa 到约 1 600 ℃、5.0 GPa，实验中加热时间为 5 min。停温卸压后取出样品，分析各阶段的生成物。

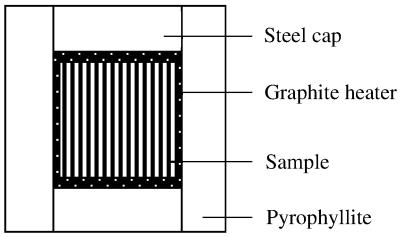


图 1 实验组装图

Fig. 1 Sample assembly of experiments

3 结果与分析

为了弄清实验后样品中的产物，对合成样品的物相分别进行了 X 射线衍射测试。

在图 2 中，(a)为原料的 X 射线衍射谱；(b)为低温低压区衍射谱，约 1 GPa、1 000 ℃；相对的，(c)为高温低压区衍射谱，约 1500 ℃、2.5 GPa；(d)谱的温度和压力条件均较高，约 1500 ℃、5.0 GPa。从图 2 可看出，Li_3BO_3 在(b)、(c)、(d)谱的条件下都出现，且为主要的产物；在(b)谱中仍有 Li_2O 存在，说明反应不完全；在(b)和(c)谱中没有发现 N 的化合物，其原因可能有两个：一是在实验中将合成块取出后，总能够闻到强烈的氨气味，表明 Li_3N 中的部分氮与吸附水反应形成氨气逸出；二是由于 Li_3N 中的氮以气体形式逸出后，回收样品中氮含量减少，其衍射峰不明显或被其它物质的峰所掩盖。图 2(d)是高温高压实验后样品的 X 射线衍射谱，其实验条件处于 cBN 稳定区。在图 2(d)谱中除主要产物 Li_3BO_3 外，还发现有立方相的氮化硼存在。其原因可能在体系中发生了如下反应

$$2Li_3N + B_2O_3 \longrightarrow 2BN + 3Li_2O \quad (1)$$

$$3Li_2O + B_2O_3 \longrightarrow 2Li_3BO_3 \quad (2)$$

在反应(1)中有 BN 和 Li_2O 生成。通过反应(2)，Li_2O 与 B_2O_3 进一步反应生成了 Li_3BO_3，这一反应在图 2(c)中已经发生。在反应(1)中形成的 BN 相由于处于 cBN 稳定区，因此可能形成了立方相 BN。

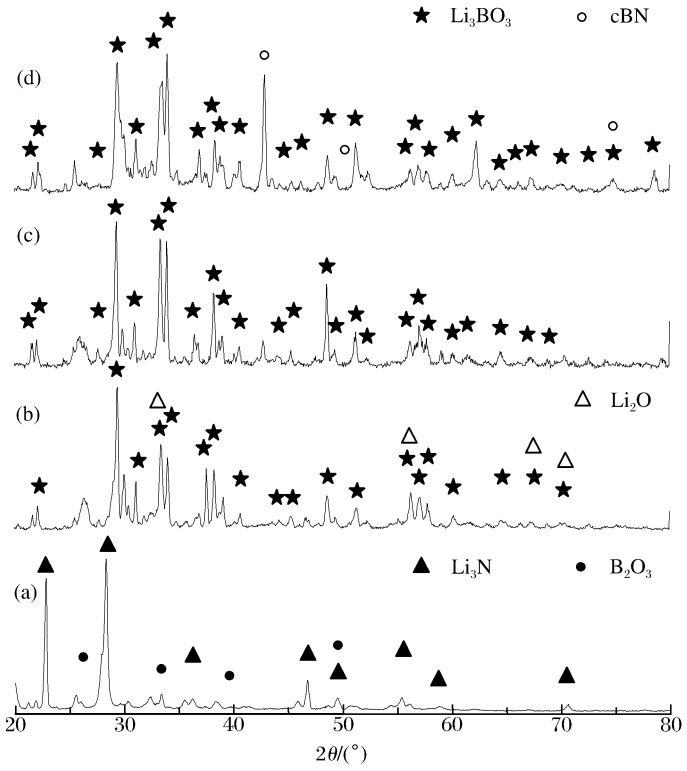


图 2 Li_3N 和 B_2O_3 在不同压力和温度实验后样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of Li_3N-B_2O_3 synthesized under different pressures and temperatures

在图 2(d)的高温高压实验条件下,保持压力相同,进一步提高实验温度到 1 600 ℃,在实验后得到的样品中有大量晶体出现,如图 3 所示。对该样品作 X 射线测试,发现有明显的 cBN 衍射特征峰出现,其 X 射线衍射图如图 4 所示。进一步证实了 cBN 的存在。

在图 4 中,(a)、(b)、(c)分别为同一样品不同位置的 X 射线扫描衍射谱,它们都显示具有相同的生成物 Li_3BO_3 和 cBN。在图 4(a)谱中 cBN 的衍射峰较明显,峰强较强,而且与 cBN 的标准衍射峰对应较好。在图 4(b)和(c)谱中都出现了 cBN 的衍射峰,只是没有图 4(a)谱中的衍射峰强。

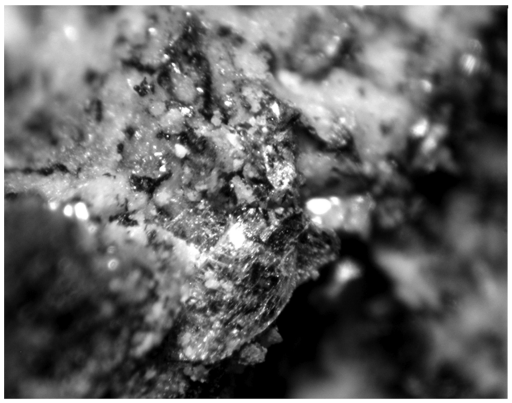


图 3　高温后样品形貌

Fig. 3　The appearance of sample synthesized after temperature rising

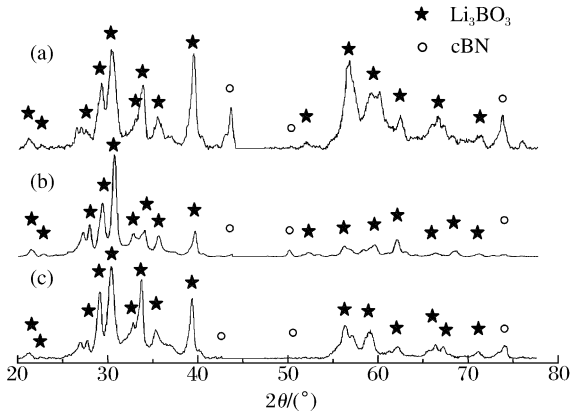


图 4　高温后样品 X 射线衍射图

Fig. 4　XRD patterns of sample synthesized after temperature rising

图 5 为不同温度压力下 Mg 和 B_2O_3 反应后所得样品的 X 射线衍射谱,其温度压力条件如图 5 所示。由图 5 可见,在(a)、(b)、(c)三个衍射谱中都有 MgO 存在;在(d)谱中未发现有反应,基本还是原料;进一步提高压力至 2.5 GPa 时,在(c)谱中出现了 MgB_2 的衍射峰。发生如下反应

$$4Mg + B_2O_3 \longrightarrow 3MgO + MgB_2$$

图 5(b)谱中进一步提高了压力,生成了 $Mg_2B_2O_5$,发生了如下反应

$$2MgO + B_2O_3 \longrightarrow Mg_2B_2O_5$$

图 5(a)谱中进一步提高了温度,主要产物为 $Mg_3B_2O_6$,发生如下反应

$$Mg_2B_2O_5 + MgO \longrightarrow Mg_3B_2O_6$$

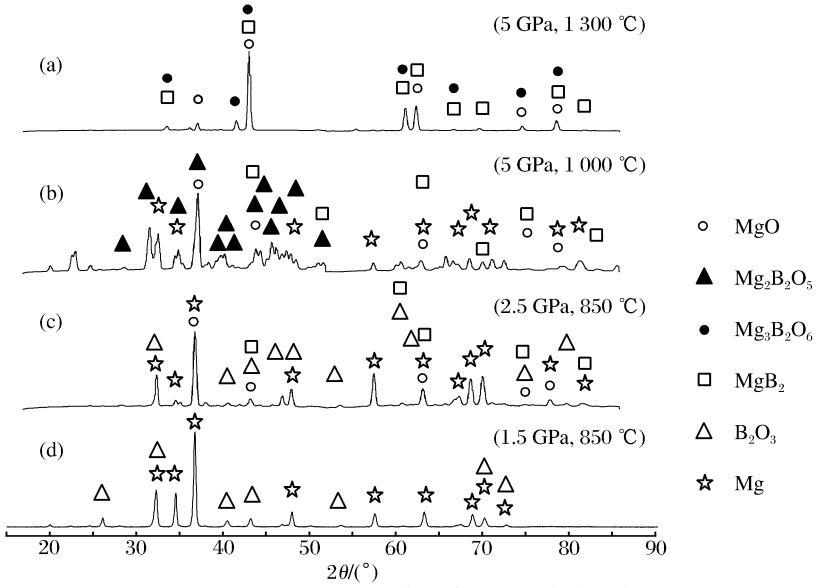


图 5　Mg 和 B_2O_3 不同压力温度下合成块 X 射线衍射图

Fig. 5　XRD patterns of Mg-B_2O_3 synthesized under different pressures and temperatures

4 结 论

由上可知，以 Li_3N 为触媒合成 cBN 时，Li_3N 能与原料 hBN 中残存的 B_2O_3 在不同温度压力条件下发生反应。这一过程虽然消耗掉了部分触媒材料，但在 cBN 合成稳定区内，消耗掉的 Li_3N 触媒与 B_2O_3 的反应产物中含有 cBN 相，这些已经生成的 cBN 相作为“额外的核”，将有利于 cBN 进一步生长。同时，由于上述反应，结果使最终产物中不含 B_2O_3。因此，在以 Li_3N 为触媒合成 cBN 时，一定量的 B_2O_3 对 cBN 成核数量及杂质含量影响不大。在以 Mg 为触媒的体系中，Mg(或 MgO)易于和 B_2O_3 发生反应，生成一种硼酸盐，在这一过程中消耗了作为触媒的 Mg，结果势必影响中间产物 $Mg_3B_2N_4$ 的量，从而影响 cBN 的产率。反应后生成的 MgO 易于陷在 cBN 晶体中，形成杂质相，对 cBN 晶体的性质产生不良影响。

References:

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

[2] 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.

[3] Tomikawa T, Nishibayashi Y, Shikata S. P-N Junction Diode by B-Doped Diamond Heteroepitaxially Grown on Si-Doped c-BN [J]. Diamond and Relat Mater, 1994, 3: 1398.

[4] Zhang T Ch, Wang Ch X, Gao Ch X. Cubic Boron Nitride Crystal-Diamond Film Heterojunction P-N Diode [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(3): 169. (in Chinese)
张铁臣，王成新，高春晓. 立方氮化硼单晶-金刚石膜异质 P-N 结 [J]. 高压物理学报，1999，13(3)：169.

[5] Bello I, Chong Y M, Leung K M, et al. Cubic Boron Nitride Films for Industrial Applications [J]. Diamond Relat Mater, 2005, 14: 1784-1790.

[6] Sato T, Hiraok H, Endo T. Effect of Oxygen on the Growth of Cubic Boron Nitride Using Mg_3N_2 as Catalyst [J]. J Materials Sci, 1981, 16: 2227.

[7] Singal S K, Park J K. Synthesis of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride Containing Oxide Impurity Using Mg-Al Alloy Catalyst Solvent [J]. J Crystal Growth, 2004, 260: 217-557.

The Reaction of Li_3N-B_2O_3 and Mg-B_2O_3 under High-Temperation and High-Pressure

SU Zuo-Peng, ZHANG Tie-Chen, DU Yong-Hui

(*National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: The reaction of Li_3N-B_2O_3 and Mg-B_2O_3 under different pressure and temperature has been studied and the phase of the resultant has been analyzed by X-ray diffraction (XRD) method. XRD results show that when the starting material is Mg-B_2O_3, the major production is $Mg_3B_2O_6$; When the starting material is Li_3N-B_2O_3, cBN appears in the production. These results indicate that if the content of B_2O_3 is the same in the starting material, we will get different results, in the case of using Mg and Li_3N as the catalyst respectively.

Key words: catalyst; B_2O_3; cubic boron nitride