文章编号：1000-5773(2007)03-0295-04

片状 h-BCN 化合物的高温高压化学合成与表征*

杨大鹏，李英爱，杜勇慧，苏作鹏，吉晓瑞，杨旭昕，官希亮，张铁臣

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

摘要：以高温烧结三聚氰胺制得的 CNH 化合物为 C、N 源，与分析纯单质硼粉以一定比例混合，在 5.0～5.5 GPa、1 400～1 500 ℃高温高压条件下，经化学反应合成了六角硼碳氮(h-BCN)晶体。用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)对产物进行了表征，结果表明，得到了含碳量较高的六方结构 $B_{0.18}C_{0.66}N_{0.16}$ 化合物，成分接近于 BC_4N，硼、碳、氮是以原子化合的形式存在；XRD 分析确定该合成产物具有六角网状结构；SEM 测量结果表明，B-C-N 晶体具有片状六角形貌，尺寸在1 μm左右。

关键词：高温高压；片状 BCN；合成与表征

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

自从 1989 年 Liu 等人[1]采用第一原理赝势法预测出三种可能的 BC_2N 平面原子排列结构模型以来，作为新型功能材料和超硬材料，BCN 的合成和研究越来越成为国际材料科学领域的热点之一。由于石墨和六角 BN 在结构上的相似和电性上的相反，人们设想，将这两种材料化合后能够形成三元 BCN 化合物，并且试图通过调节石墨与六方 BN 的不同配比，制备出可调带宽的半导体材料——h-BCN。近年来，人们尝试采用不同种类手段，如固相热解法[2-3]、化学气相沉积法(CVD)[4-5]、物理气相沉积法(PVD)[6-7]、高温高压法(HPHT)[8-9]、机械球磨法[10-11]等合成 BCN 化合物。合成产物的结构一般为乱层石墨结构或非晶结构，未能得到结晶性好的六方或立方 B-C-N 晶体，也未能给出 B-C-N 单晶体的可靠 X 射线衍射图谱。有关 B-C-N 化合物的电学、光学以及力学等方面的研究更是少见。因此，探索合成 B-C-N 材料的实验方法及结构表征仍然是该领域的重要研究方向之一。

本工作使用不同于以往文献中报道的初始原料，原料也未经长时间的机械球磨，采用高温高压化学反应方法，成功地合成出了片状 h-BCN 化合物。对产物进行了详细表征，研究了 B-N、C-N 和 B-C 间的成键特征，确定了产物的结构和化学式。

2 实验方法

在流动氮气的保护下，将分析纯三聚氰胺试剂置于电阻炉中加热至 500 ℃，保温 2 h，得到含 C-N-H 的前驱物。分别以该 C-N-H、单质 B 作为 C、N 和 B 源，并按 2∶1 的质量比研磨混合后，在 5.0～5.5 GPa、1 400～1 500 ℃范围内进行高温高压处理。所得产物先后用浓硫酸和浓盐酸进行处理。对处理后所得样品采用 X 射线衍射(XRD，Cu K_α)分析其结构；用 X 射线光电子能谱(XPS)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析了 BCN 组分及其化合物的价键结构；用扫描电子显微镜(SEM)观测了晶体的形貌。

* **收稿日期**：2006-10-24；**修回日期**：2007-01-17

基金项目：国家自然科学基金资助项目(60176009)

作者简介：杨大鹏(1980—)，男，博士研究生. E-mail：siryangdapeng@sina.com

通讯作者：张铁臣(1943—)，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

3 结果和讨论

在 5.0～5.5 GPa、1 400～1 500 ℃条件下，对 CNH 和 B 的混合物进行高温高压处理。实验结束后将产物从高压腔中取出，立刻能闻到强烈的氨气的刺激性气味。表明样品混合物在高温高压下发生了化学反应

$$CNH + B \xrightarrow{HPHT} BCN + NH_3$$

上述化学反应能够在 XRD 谱(图 1)中得到证明。在衍射角 2θ 分别为 26.52°、41.62°、44.58°、50.13°、54.60°、77.60°和 82.16°处存在尖锐的衍射峰。这些衍射峰的 d 值与已报道的具有六方结构的 BCN 化合物的 d 值十分吻合[12-13]，分别对应晶体的(002)、(100)、(101)、(102)、(004)、(110)、(112)晶面。这说明 CNH 和 B 在高温高压的作用下发生了化学反应，生成六方结构的 BCN 化合物和氨气。衍射峰形尖锐表明产物 BCN 具有良好的结晶特征，为六方结构的 BCN 晶体，而不是以往的非晶。

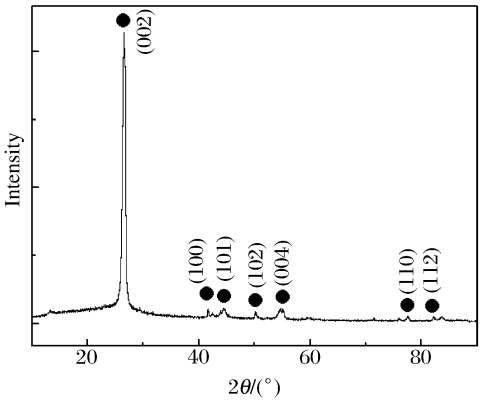


图 1 5.0 GPa、1 500 ℃条件下合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of BCN sample synthesized at 5.0 GPa and 1 500 ℃

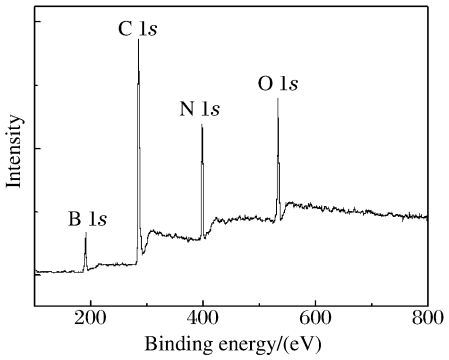


图 2 高压合成样品的 XPS 全谱

Fig. 2 The survey scan XPS spectrum of BCN specimen

用 XPS 和 FTIR 表征进一步研究了合成样品的原子间化学键特征。图 2 是高压合成产物的 XPS 全谱。根据 XPS 结果计算出样品的组成为 $B_{0.18}C_{0.66}N_{0.16}$，可用化学式 BC_4N 表达。从图 2 中可以看出，高压产物的 XPS 谱中除了 B 1s、C 1s、N 1s 峰以外还出现了 O 1s 峰。而在图 1 的 XRD 图谱中并没有除了 h-BCN以外的其它杂峰，这表明样品表面存在吸附氧或部分被氧化。图 3 是高压合成产物的 B 1s、C 1s、N 1s 和 O 1s 的 XPS 谱，其中 B 1s、C 1s、N 1s 谱的半高宽分别为 1.7、1.57、1.86 eV。而六方 BN 的 B 1s 和 N 1s 的半高宽分别为 0.92 和 0.88 eV，石墨 C 的 C 1s 峰的半高宽为 0.35 eV[14]。这表明 B 1s、C 1s 和 N 1s 谱的每一个宽峰均由两种以上类型的化学键组成。退卷积处理后每峰可分解为 3 个峰：图 3(a)中 B 1s 峰位于 190.5 eV，分解后位于 189.7、190.5 eV 的两个峰分别对应 C—B—N 和 B—N 键[14]，而 191.6 eV 与 B_2O_3 中 B—O 键的 B 1s 峰非常相近；图 3(b)中 C 1s 峰位于 285.0 eV，分解后的 283.3、284.7 和 285.9 eV 的 3 个峰分别对应 C—B—N[15-16]、C—C[14]和 C—N[17]键；图 3(c)中 N 1s 峰位于 398.0 eV，分解后的 397.7、398.3 和 398.6 eV 的 3 个峰分别对应 C—B—N[15-16]、N—B 和 N—C[7]键；图 3(d)为 O 1s 峰，可拟合为 531.6 和 533.4 eV 两个子峰，其中 531.6 eV 与 B_2O_3 的 O 1s 峰很接近，可认为是样品中少量的 B_2O_3 所致，与 B 1s的 XPS 谱相一致。而位于 533.4 eV 的 XPS 谱起源目前尚不清楚。

合成样品中包含 C—B、C—C、N—B、C—N 和 C—B—N 键，样品中各元素相互之间均已成键，达到原子级的化合。

图 4 是合成样品的 FTIR 吸收谱图。在 810、880、1 050、1 090、1 380 cm^{-1}位置处存在 5 个明显的红外吸收带。810 cm^{-1}和 1 090 cm^{-1}处的吸收峰分别归因于 B—N—C 六角环层面的弯曲振动和 B—C 键的伸缩振动[11]，1 380 cm^{-1}处的特征吸收峰归因于 B—N 键的伸缩振动[18]。880 cm^{-1}和 1 050 cm^{-1}处的特征吸收峰归因于 C—N 键的伸缩振动[12]。

FTIR 谱强烈支持 XPS 谱结果：BCN 化合物中存在 B—N、C—N 和 B—C 等键结合形式，B、C 和 N 三种元素之间以原子级化合的形式存在。

为了进一步观察晶体的形貌，对合成产物进行了 SEM 观测，其形貌见图 5。从照片中可以看到，BCN 晶体多呈六角片状形貌，大小比较均匀。其直径在 1 μm、厚度在 200 nm 左右。

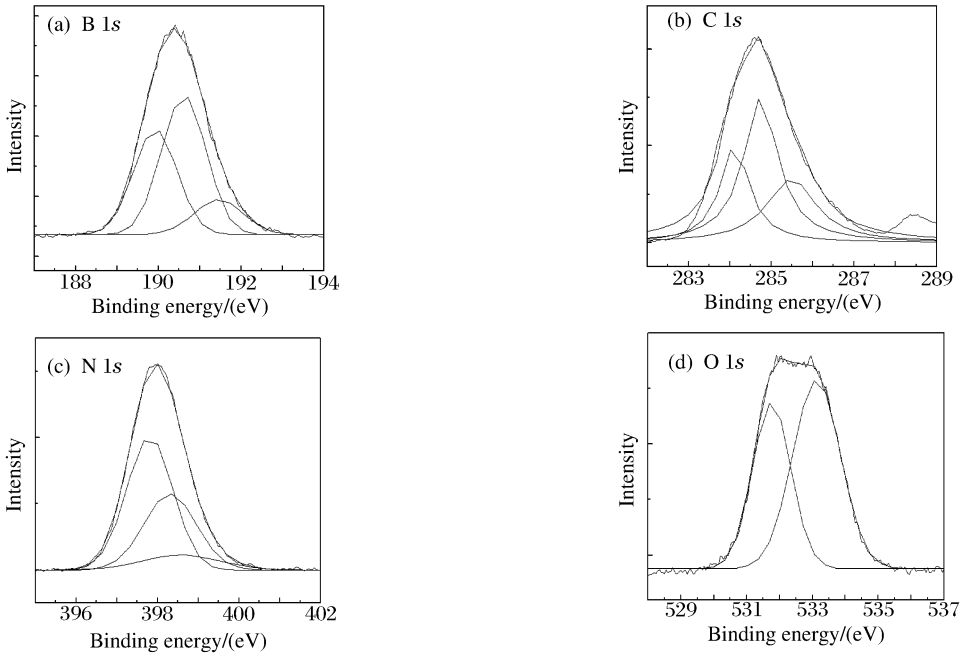


图 3　BCN 化合物的 B 1*s*、C 1*s*、N 1*s* 和 O 1*s* 的 XPS 谱

Fig. 3　The XPS spectra of BCN compound

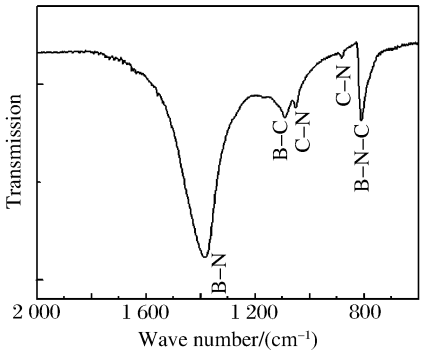


图 4　高压合成 BCN 样品的 FTIR 光谱

Fig. 4　FTIR spectrum of h-BCN synthesized by HPHT

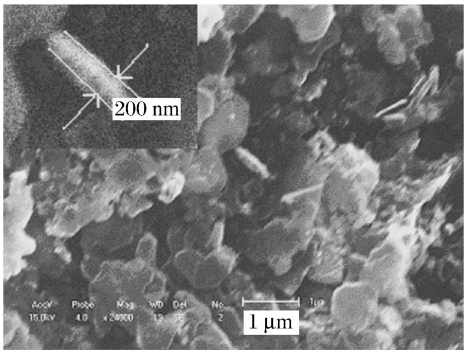


图 5　高压合成样品的 SEM 形貌

Fig. 5　SEM photograph of h-BCN specimen

4　结　论

以高温烧结得到的 CNH 和 B 粉为原料，通过选择合适的温度和压力，可直接合成结晶良好的 h-BC_4N晶体。XRD 衍射结果显示了样品的六角网络结构；SEM 观测到 h-BCN 多为六角片状形貌，大小比较均一，直径 1 μm，厚度 200 nm 左右。

当前 BCN 的研究尚处在初级阶段，尝试用不同种类初始原料和合成方法制备 BCN 化合物将具有一定的探索价值。

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]　Huang F L, Cao Ch B, Xu X, et al. Synthesis of Hexagonal Boron Carbonitride Phase by Solvothermal Method [J].

Diam Relat Mater,2004,13:1757-1760.
[3] Sauter D,Weinmann M,Berger F,et al. X-Ray and Neutron Scattering and Solid State NMR Investigations on Precursor-Derived B-C-N Ceramics Using Isotopic Substitution [J]. Chem Mater,2002,14:2859-2870.
[4] Yuki T,Umeda S,Sugino T. Electrical and Optical Characteristics of Boron Carbon Nitride Films Synthesized by Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition [J]. Diam Relat Mater,2004,13:1130-1134.
[5] 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.
[6] Wada Y,Yap Y K,Yoshimura M,et al. The Control of B—N and B—C Bonds in BCN Films Synthesized Using Pulsed Laser Deposition [J]. Diam Relat Mater,2000,9:620-624.
[7] Kim D H,Byon E,Lee S,et al. Characterization of Ternary Boron Carbon Nitride Films Synthesized by RF Magnetron Sputtering [J]. Thin Solid Films,2004,447-448:192-196.
[8] Knittle E,Kaner R B,Jeanloz R,et al. High-Pressure Synthesis,Characterization,and Equation of State of Cubic C-BN Solid Solutions[J]. Phys Rev B,1995,51:12149-12156.
[9] Satoshi N,Minoru A,Takayoshi S,et al. Segregative Crystallization of Several Diamond-Like Phases from the Graphitic BC_2N without an Additive at 7.7 GPa [J]. Chem Mater,1994,6:2246-2251.
[10] Zhang Y F,Tang Y H,Lee C S,et al. Nanocrystalline C-BN Synthesized by Mechanical Alloying [J]. Diam Relat Mater,1999,8:610-613.
[11] Yao B,Liu L,Su W H. Formation,Characterization,and Properties of a New Boron-Carbon-Nitrogen Crystal [J]. J Appl Phys,1999,86:2464-2467.
[12] Badzian A R. Cubic Boron Nitride-Diamond Mixed Crystals [J]. Materials Research Bulletin,1981,16:1385-1393.
[13] 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.
[14] Watannbe M O,Itoh S,Mizushima K,et al. Bonding Characterization of BC_2N Thin Films [J]. Appl Phys Lett,1996,68:2962-2964.
[15] Gomez-Aleixandre C,Essafti A,Albella J M. Kinetic Study of the Diborane/Methylamine Reaction:Composition and Structure of C-B-N Films [J]. J Phys Chem B,2000,104:4397-4402.
[16] Watanabe M O,Itoh S,Mizushima K,et al. Structural and Electrical Characterization of BC_2N Thin Films [J]. Thin Solid Films,1996,281-282:334-336.
[17] Marton D,Boyd K J, Al-Bayati A H,et al. Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species:A Two-Phase System [J]. Phys Rev Lett,1994,73:118-121.
[18] Yu J,Wang E G,Ahn J,et al. Turbostratic Boron Carbonitride Films Produced by Bias-Assisted Hot Filament Chemical Vapor Deposition [J]. J Appl Phys 2000,87:4022-4025.

Chemical Synthesis and Characterization of Flaky h-BCN by HPHT

YANG Da-Peng,LI Ying-Ai,DU Yong-Hui,SU Zuo-Peng,JI Xiao-Rui,
YANG Xu-Xin,GONG Xi-Liang,ZHANG Tie-Chen

(*National Laboratory of Superhard Materials,Jilin University,Changchun* 130023,*China*)

Abstract: Hexagonal boron carbonitrogen (h-BCN) crystal was synthesized from the mixture of boron powder and CNH compound prepared by pyrolysis of Melamine ($C_3H_3N_3$) under high temperature (1 400～1 500 ℃) and high pressure(5.0～5.5 GPa). X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy were used to determine the product chemical composition and characterization. The results show that the product has composition of $B_{0.18}C_{0.66}N_{0.16}$(near BC_4N) and atomic-level hybrid. X-ray diffraction analysis indicates that the powder has hexagonal network structure. Scanning electron microscopy result suggests that h-BCN crystal morphology are mainly hexagonal flaky and the diameter is about 1 μm,thickness 200 nm.

Key words: HTHP synthesis;BCN flake;characterization