文章编号:1000-5773(2011)03-0242-05

用不同合成体系制备黑色立方氮化硼的研究*

杜勇慧[1],张铁臣[2],张伟森[1]

(1.北华大学物理学院,吉林吉林 132013;
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:立方氮化硼(cBN)晶体随颜色的加深,晶体的晶形越完整,晶体尺寸也越大。采用 Mg+hBN、LiH+hBN、Li_3N+hBN+B 和 B+Li_3N 4 种体系分别合成出了黑色的立方氮化硼晶体。通过光学显微镜、X 射线衍射、拉曼光谱等测试分析手段,从合成条件、晶体形貌、颗粒度及残余应力等方面对不同体系合成出的黑色 cBN 晶体作了比较。结果表明,不同体系的合成效果有很大差别。在实际应用中应该根据需要采用不同的体系,以达到最优化合成目的。

关键词:立方氮化硼;触媒;添加剂;残余应力
中图分类号:O521 **文献标识码**:A

1 引 言

立方氮化硼(cBN)是一种硬度仅次于金刚石的超硬材料,它有很多优于金刚石的性质,例如高的热传导性、对于铁族元素的化学惰性、良好的半导体性质,因而使它在电子、航天、机械加工等领域得到了广泛的应用。自 Wentorf 首次成功合成出 cBN 以来,研究者提出了许多合成方法[1-5]。cBN 可以通过六角氮化硼(hBN)作为初始原料经高温高压直接合成。为了降低压力和温度,也可以向体系中添加适当的触媒,例如碱、碱土金属以及它们的氮化物[6-12]。不同的触媒会在晶体形成的过程中产生不同的杂质,因而导致最后合成的晶体颜色不同,表现出不同的物理化学性质。理论研究表明,cBN 晶体随着晶体颜色的加深,晶体的晶形越完整。本工作分别采用 Mg+hBN 体系、Li_3N+hBN+B 体系、B+Li_3N 体系以及 LiH+hBN 体系合成出了黑色的 cBN 晶体。结果表明,不同体系的最低合成压力差的最大值约为 0.5 GPa。不同体系合成出的黑色晶体形貌差别较大,晶粒度从 10~100 μm 不等,并且表面的粗糙程度也不同。用 X 射线衍射分析、拉曼光谱等方法对不同的黑色 cBN 晶体杂质进行了测试,并对残余应力进行比较。

2 实验方法

本实验采用的原料均为粉末状:纯度为 99.9%的 hBN,分别以单质镁(Mg)、自制氮化锂(Li_3N)和氢化锂(LiH)为触媒(质量分数约为 10%),并以单质硼(B)为添加剂(质量分数约为 2%)。将 Mg+hBN、LiH+hBN、Li_3N+hBN+B 和 B+Li_3N 样品分为 4 组进行实验。实验是在 SPD-29B 型六面顶压机上进行的。将样品在 4.0~5.0 GPa 压力和 1300~1700 ℃温度范围内加温加压 7 min。卸压后取出样品。将加压后的样品经酸碱处理后得到 cBN 晶体,通过光学显微镜观察晶体的形貌和颜色,通过 X 射线衍射分析确定合成产物的物相及晶体内的杂质,并利用拉曼光谱确定晶体中的残余应力。

* **收稿日期**:2010-02-23;**修回日期**:2010-10-27
作者简介:杜勇慧(1979—),女,博士研究生,主要从事高温高压下材料的合成研究. E-mail:duyonghui0321@yahoo.com.cn

3　结果与讨论

3.1　不同体系合成条件的比较

表 1 给出了不同体系合成黑色 cBN 晶体的最低条件以及同一条件下不同体系的晶体产量。其中，Li_3N+hBN+B 体系的最低合成压力和温度最高，LiH+hBN 体系的合成压力和温度最低。同一合成条件下，Mg+hBN 体系的产量最高，B+Li_3N 体系产量最低。为了找出其中的原因，用 X 射线对不同体系的合成产物进行物相分析，可得出各个体系的反应过程如下。

(1) Mg+hBN 体系：

$$Mg + hBN \longrightarrow Mg_3N_2 + MgB_2 + Mg_3B_2N_4$$

$$MgB_2 + hBN \longrightarrow Mg_3B_2N_4 \quad Mg_3N_2 + hBN \longrightarrow Mg_3B_2N_4$$

$$hBN \xrightarrow{Mg_3B_2N_4} cBN$$

(2) LiH+hBN 体系：

$$LiH + hBN \longrightarrow Li_3BN_2 + NH_3$$

$$hBN \xrightarrow{Li_3BN_2} cBN$$

3) Li_3N+hBN+B 体系：

$$Li_3N + hBN \longrightarrow Li_3BN_2 \quad Li_3N + B \longrightarrow Li_3BN_2 + hBN + cBN$$

$$hBN \xrightarrow{Li_3BN_2} cBN$$

(4) B+Li_3N 体系：

$$Li_3N + B \longrightarrow Li_3BN_2 + hBN + cBN$$

$$hBN \xrightarrow{Li_3BN_2} cBN$$

表 1　不同体系的最低合成条件与同一条件下转化率

Table 1　The lowest synthetic condition of different systems and the conversion rates in the same condition

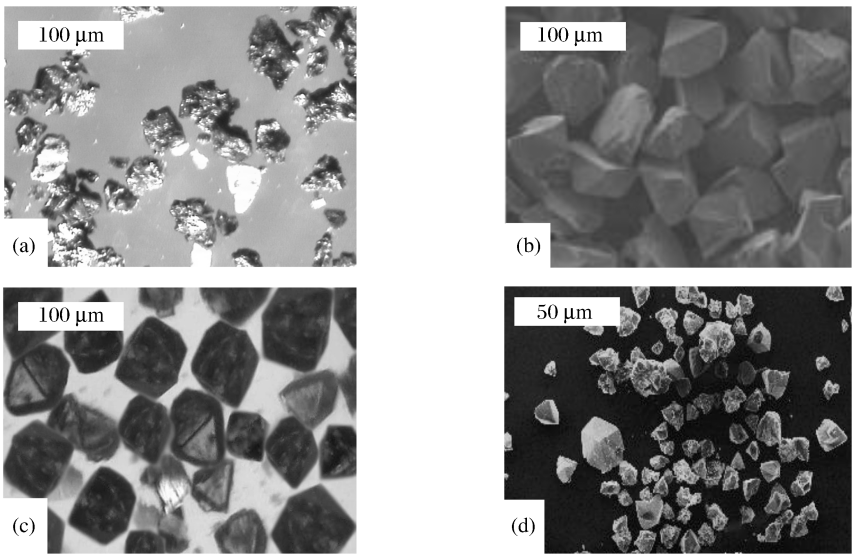
System	Pressure /(GPa)	Temperature /(℃)	Conversion rates (4.7 GPa,1 500 ℃)
Mg+hBN	4.5	1 350	60%～70%
LiH+hBN	4.2	1 300	40%～50%
Li_3N+hBN+B	4.7	1 400	30%～40%
B+Li_3N	4.5	1 400	20%～30%

在 Mg+hBN 和 LiH+hBN 体系中，cBN 都是通过传统的溶解-析出过程合成的，即 hBN 与触媒先反应生成作为溶剂的 MBN(M=Mg,Li)，而后 hBN 溶解于其中，在 cBN 热力学稳定区的温度和压力下，以 cBN 的形式从溶液中析出。在 Mg+hBN 体系中，由于 Mg 与 hBN 反应物最终全部都能生成合成所必需的溶剂，并没有像其它体系在反应过程中生成非溶剂物质，消耗了触媒。因此，在此体系中 cBN 转化率是所有体系中最高的。LiH+hBN 体系由于在反应过程中有 NH_3 生成，提高了腔体内部的压力，使其达到了 cBN 的热力学稳定区。而反映在样品外，则是实验压力明显降低。Li_3N+hBN+B 和 B+Li_3N 体系则不同，两个体系中都存在着由 Li_3N 和 B 反应直接生成 cBN 的过程。特别是 B+Li_3N 体系，在初始材料中没有使用溶解-析出过程所必需的 hBN，hBN 是通过中间反应生成的。同时，伴随着 cBN 的生成，这种转化是通过化学反应过程合成的。由于化学反应消耗了触媒，使两个体系中 cBN 的产量降低。可见，在这两种体系中，溶解-析出和化学反应这两种过程共存于晶体的合成过程中，cBN 是通过这两种生成机制共同作用合成的。

3.2 合成产物的形貌研究

合成样品经酸碱处理后，利用光学显微镜观察其形貌。图 1 为不同体系中合成的黑色 cBN 晶体的形貌图。

由图 1 及表 2 可以看出，4 个体系都合成出了黑色立方氮化硼晶体。其中在 B＋Li_3N 体系中的晶体颗粒最小；Mg＋hBN 体系中的晶体表面最粗糙；Li_3N＋hBN＋B 体系中的晶体晶形最完整。



(a) Mg＋hBN；(b) Li_3N＋hBN＋B(2%)；(c) LiH＋hBN；(d) B＋Li_3N

图 1 不同体系合成的 cBN 晶体的形貌图

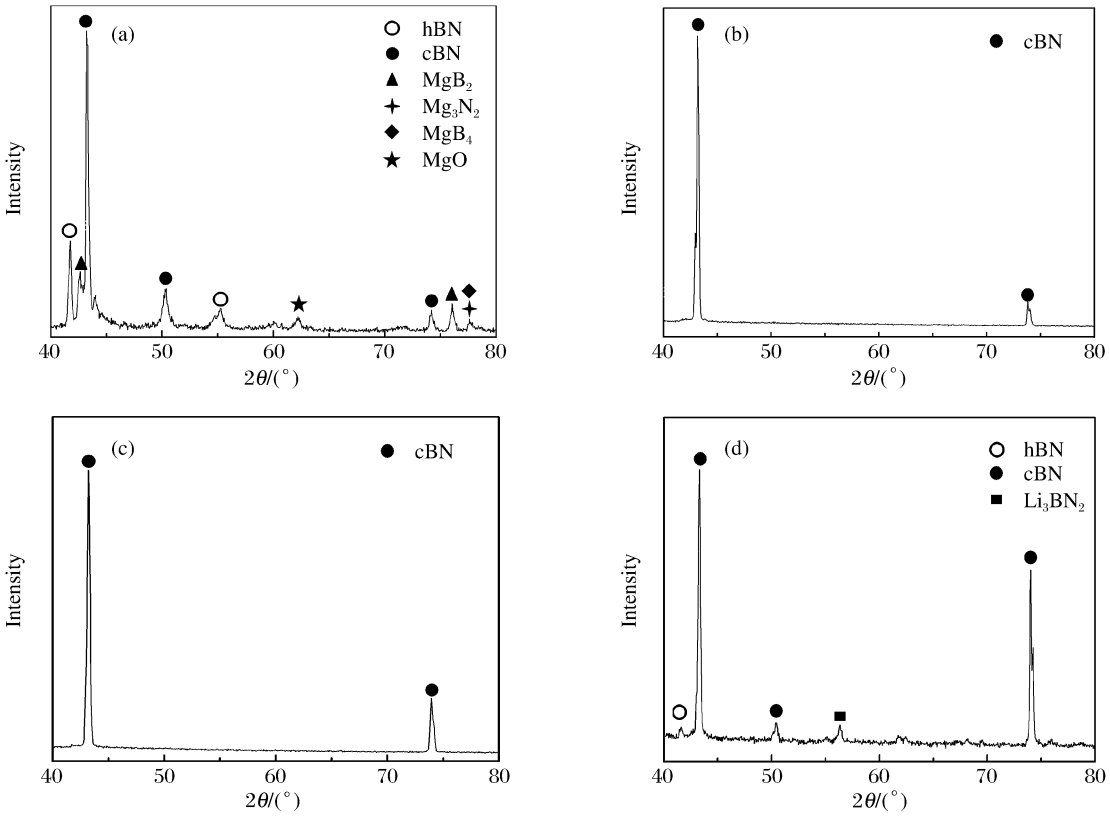
Fig. 1 The images of the cBN crystals synthesized in different systems

表 2 不同体系合成的黑色 cBN 的晶体参数

Table 2 The parameter of the black cBN crystals synthesized in different systems

System	Color	Size/(μm)	Smoothness	Morphology
Mg＋hBN	Black	50～80	Rough	Integrity
LiH＋hBN	Black, semi-transparent	70～100	Smooth	Platelet
Li_3N＋hBN＋B	Black, Brown	70～100	Smooth	Tetrahedron octahedron-like
B＋Li_3N	Black	10～50	Smoother	Tetrahedron

为了找出导致晶体形貌不同的原因，对不同体系合成的黑色 cBN 晶体进行了 X 光衍射测试，衍射图见图 2。从图 2 中的衍射图可以看出，Mg＋hBN 体系(图 2(a))合成的 cBN 晶体中除了 cBN 衍射峰，还存在 MgB_4、MgB_2、MgO、Mg_3N_2 等多种杂质峰。这些杂质附着在晶体表面，形成包裹体，晶体在此处不能生长，导致晶体表面粗糙，晶体颗粒较小。在 LiH＋hBN(图 2(b))和 Li_3N＋hBN＋B(图 2(c))体系中，只有 cBN 的衍射峰，没有其它杂质的衍射峰。因此，晶体的表面很光滑。另外，这两个体系中晶体的颗粒相对于其它两个体系较大，这与两个体系中的反应过程有关。前者由于体系中有气体生成，增大了样品的流动性，降低了溶剂的粘度，使晶体有足够的空间长大。后者由于在此体系中有两种生长过程，且化学反应先于溶解-析出过程，形成 cBN 晶核，达到 cBN 热力学稳定区后，析出的 cBN 会沉积在已形成的晶核上，实现外延生长。这种情况类似于晶种生长法，有利于晶体长大。而在 B＋Li_3N 体系中，虽然也存在两种生长过程，但由于是化学反应起主导作用，所以晶体的颗粒较小。



(a) Mg+hBN;(b) Li_3N+hBN+B(2%);(c) LiH+hBN;(d) B+Li_3N

图 2　不同体系合成的 cBN 晶体的 X 射线衍射图

Fig. 2　The XRD patterns of the cBN crystals synthesized in different systems

3.3　不同体系 cBN 晶体残余应力的比较

cBN 中的残余应力也是影响 cBN 晶体性质的重要因素。晶体中残存的应力越大,晶体越容易破碎。用此晶体制造的工件,首先容易发生变形和尺寸变化,其次是不耐磨,容易腐蚀等。利用拉曼光谱可以计算出晶体的残余应力,公式如下[13]

$$w(p) = (1054.7 \pm 0.6) + (3.39 \pm 0.08)p_{t_0\text{-mode}}$$

$$w(p) = (1035 \pm 1) + (3.45 \pm 0.07)p_{l_0\text{-mode}}$$

式中:p 代表晶体中的残余应力,t_0-mode 和 l_0-mode 分别代表 cBN 晶体的横光学模和纵光学模。

由表 3 可以看出,4 种体系中 Li_3N+hBN+B 合成的 cBN 晶体的残余应力最小,其次是 B+Li_3N,LiH+hBN 体系中晶体的残余应力最大。因此,利用 Li_3N+hBN+B 体系合成的 cBN 晶体更适合于作为制作 cBN 器具的原料。

表 3　不同体系合成的黑色 cBN 晶体残余应力的比较

Table 3　The residual stress of the cBN crystals synthesized in different systems

System	l_0-mode/(cm^{-1})	t_0-mode/(cm^{-1})	Residual stress/(GPa)
Mg+hBN	1054.58	1307.05	0.31
LiH+hBN	1054.75	1306.07	0.45
Li_3N+hBN+B	1055.61	1305.05	0.14
B+Li_3N	1055.15	1306.07	0.22

4　结 束 语

由以上讨论可知,不同体系合成的黑色 cBN 晶体无论在合成条件、晶体形貌,还是在残余应力上都有很

大的区别，可以根据需要选择适当的合成方法。若需要高转化率，可采用 Mg+hBN 体系，此法可用于对晶形以及颗粒大小要求不严的工业生产。若要晶形完整、晶体颗粒较大，可采用 Li_3N+hBN+B 体系，合成的 cBN 晶体可用于性质研究或制作半导体器件。LiH+hBN 体系虽然也符合以上要求，但是在合成过程有气体产生，容易“放炮”，对仪器伤害较大。因此，用此体系合成晶体，对实验仪器的精度和操作人员的熟练程度要求较高。用 B+Li_3N 体系从转化率或者晶体形貌上都没有突出表现，但是这个体系为高压合成 cBN 晶体提供了新的方法，在今后的合成实验中可以尝试寻找活性更高的反应物代替，以降低合成的温度和压力。

References:

[1] Sachdev H, Tang X, Haubner R, et al. Pathways to cBN from Melts at Atmospheric Pressure [J]. Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16: 243-251.

[2] Taniguchi T, Yamaoka T. Spontaneous Nucleation of Cubic Boron Nitride Single Crystal by Temperature Gradiednt Method under High Pressure [J]. J Crys Growth, 2001, 222: 549-557.

[3] Lorenz H, Orgzall I. Influence of the Initial Crystallinity on the High Pressure-High Temperature Phase Transition in Boron Nitride [J]. Acta Mater, 2004, 52: 1909-1916.

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

[5] Yu M Y, Cui D L, Kai L, et al. Hydrothermal Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystals [J]. Mater Sci Eng B, 2005, 121: 166-169.

[6] Singhala S K, Gonnab Vonder J, Noverb G, et al. Synthesis of Cubic Boron nitride at Reduced Pressures in the Presence of $Co[(NH_3)_6]Cl_3$ and NH_4F [J]. Diam Relat Mater, 2005, 14(8): 1389-1394.

[7] Endo T, Fukunaga O. Pressure-Temperature Region of Cubic BN in the System BN-Mg [J]. J Mater Sci, 1979, 14: 1375-1380.

[8] Wang X C, Jia X P, Zhang T C, et al. cBN Synthesis in the System of hBN-Mg and Bonded Water [J]. Diam Relat Mater, 2003, 12: 57-60.

[9] Gladkaya I S, Kremkova G N, Bendeliani N A. The Phase Transition of hBN-cBN in the B-N-H-O System [J]. Diam Relat Mater, 1996, 5: 1440-1443.

[10] Gameza L M, Shipilo V B, Savchuk V A. Investagation of Sulphur Additions on Kinetic Processes of Cubic Boron Nitride Crystallization in the Li-B-N-H System [J]. Diam Relat Mater, 1998, 7: 32-34.

[11] 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.

[12] Turkevich V, Taniguchi T, Andreev A, et al. Kinetics and Mechanism of Cubic Boron Nitride Formation in the AlN-BN System at 6 GPa [J]. Diam Relat Mater, 2004, 13: 64-68.

[13] Sanjurjo J A, Lopez-Cruz E. Dependence on Volume of the Phonon Frequencies and the Effective Charges of Several Ⅲ-Ⅴ Semiconductors [J]. Phys Rev B, 1983, 28: 4579-4582.

The Study on Black cBN Synthesis with Different Systems

DU Yong-Hui[1], ZHANG Tie-Chen[2], ZHANG Wei-Sen[1]

(1. *School of Physics, Beihua University, Jilin* 132013, *China*;

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

Abstract: As well known, cubic boron nitride display more integrated morphology and larger crystal sizes with the color burn. In this paper, black cBN crystals were synthesized in the systems of Mg+hBN, LiH+hBN, Li_3N+hBN+B and B+Li_3N, respectively. Optical microscope (OM), X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to make a comparison with different black cBN crystals on the aspect of the synthetic condition, crystal morphology, grain size and residual stress. The results showed that the synthesized cBN with the different system exhibited obvious difference. In order to optimize the cBN synthesis, the appropriate system should be chosen according to diverse demands in practical applications.

Key words: cBN; catalyst; additive; residual stress