文章编号：1000-5773(2011)02-0118-05

六方氮化硼的结晶度对合成立方氮化硼的影响*

吉晓瑞[1]，杨大鹏[2]，杨晓红[1]，张铁臣[3]

（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.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012）

摘要：将3种不同初始结晶度的六方氮化硼(h-BN)分别与Li_3N按一定比例混合，在低于立方氮化硼(c-BN)的合成温度和压力条件下，采用高温、高压预处理方式，使3种h-BN的结晶度发生改变。对不同预处理条件下得到的h-BN进行X射线衍射分析，确定了结晶度的变化程度。用不同结晶度的h-BN作为初始原料合成c-BN，观察并分析了h-BN向c-BN转化时微观结构的变化以及h-BN的结晶度对合成c-BN的影响。实验结果表明，结晶度低的h-BN更容易合成c-BN。

关键词：h-BN；结晶度；c-BN；合成
中图分类号：O521.2；TQ163　　**文献标识码**：A

1　引　言

一直以来，人们主要采用六方氮化硼(h-BN)混合触媒，通过高温、高压的方法直接合成立方氮化硼(c-BN)[1-2]。因此，初始原料h-BN的选择对于制取高质量c-BN晶体至关重要。有实验证明，结晶程度高的h-BN更易于合成c-BN[3-5]。相反，也有许多实验表明，结晶程度低的h-BN，如具有乱层结构的氮化硼(t-BN)和无定形氮化硼(a-BN)，更易于合成c-BN[6-8]。研究上述差异产生的原因将有助于合成原料h-BN的优化选择，对于揭示c-BN的合成机制具有重要意义。

通常，人们采用球磨法和酸碱处理法来控制h-BN的结晶度。球磨法很容易引入杂质，改变h-BN的表面性质，使h-BN表面出现sp^3键或纳米椅型结构[9-10]。酸碱处理法也不可避免地对h-BN的原有性质造成影响。因此，用以上两种方法处理的h-BN作为初始原料，其实验结果势必存在一定的差异。此外，以往的研究都只针对h-BN的初始结晶度对c-BN合成的影响，忽视了高温、高压合成过程中h-BN的结晶度随温度和压力的变化。

本研究采用3种不同结晶度的h-BN作为初始原料，以Li_3N为触媒，采用高温、高压预处理方式控制h-BN的结晶度，将预处理后的h-BN作为原料，分别在退火和不退火两种条件下合成c-BN，观察h-BN的结晶度变化对c-BN合成的影响，并分析其原因。

2　实验方法

实验是在国产DS-029B型六面顶压机上进行的。将Li_3N(纯度大于99.5%)分别与3种具有不同结晶度的h-BN(纯度均大于99.9%)均匀混合，混合比例为$w_{h\text{-}BN}:w_{Li_3N}=9:1$，然后粉压成型。实验样品的组装图见图1。在低于c-BN的合成条件(温度为(1 670±50)K，压力为5.3～6.3 GPa)下[11]，对

* **收稿日期**：2010-01-01；**修回日期**：2010-06-01
基金项目：吉林省科技发展计划项目(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：吉晓瑞(1980－)，男，博士，讲师，主要从事高温高压下材料合成研究. E-mail：xiaoruiji@yahoo.cn

h-BN 进行预处理,以改变 h-BN 的结晶度。测量预处理后的 h-BN 的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)谱,通过计算衍射峰的积分强度,确定 h-BN 结晶度的变化。分别选取特定的实验点,对完成预处理的 h-BN 样品分别采用原位升温、升压的方式(即不退火方式)以及先保压降温后升温升压的方式(即退火方式),将实验条件提升至 c-BN 的稳定区,从而合成了 c-BN。

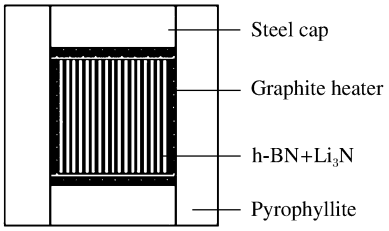


图 1　样品组装图

Fig. 1　Sketch of sample assembly

3　结果与讨论

3.1　h-BN 的初始粒度和晶粒度

图 2 为 3 种 h-BN 初始原料(标记为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ)的 XRD 谱。从图 2 可以看出,初始原料Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的主峰半高宽分别为 0.46°、0.74°和 0.84°,说明原料Ⅰ的分布最均匀,原料Ⅱ次之;由于主峰衍射角越小,样品的粒度越大[12],因此 3 种 h-BN 的粒度 g 为:$g_{Ⅲ}>g_{Ⅱ}>g_{Ⅰ}$。

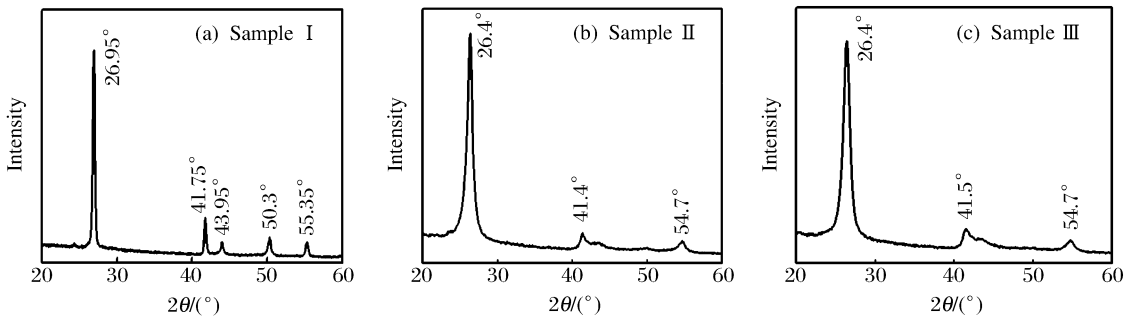


图 2　3 种 h-BN 粉末的 XRD 谱图(20°≤2θ≤60°)

Fig. 2　XRD patterns of three kinds of h-BN powder (20°≤2θ≤60°)

通常,采用 Thomas 等人[13]定义的 BN 石墨化指数(G)来表征 BN 的结晶度 W_c,即

$$G=(S_{(100)}+S_{(101)})/S_{(102)} \tag{1}$$

式中:$S_{(100)}$、$S_{(101)}$和 $S_{(102)}$分别为 BN 的(100)、(101)及(102)晶面衍射峰的积分面积。G 值越小,h-BN 的结晶度越高。图 3 为 3 种 h-BN 粉末的 XRD 谱图(40°≤2θ≤60°)。从图 3 可以看出,样品Ⅱ的(102)面衍射峰非常弱,样品Ⅲ的(102)面衍射峰已经消失。根据(1)式可知,3 种 h-BN 的初始结晶度 W_c 为:$W_{c\,Ⅰ}>W_{c\,Ⅱ}>W_{c\,Ⅲ}$。

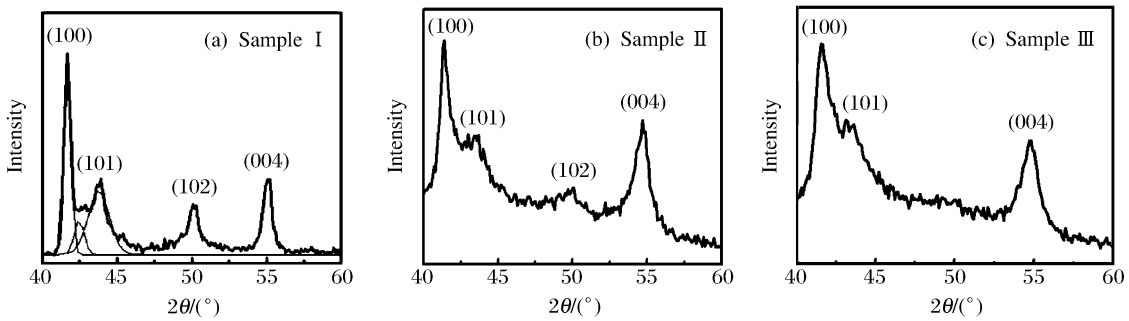


图 3　3 种 h-BN 粉末的 XRD 谱图(40°≤2θ≤60°)

Fig. 3　XRD patterns of the three kinds of h-BN powder (40°≤2θ≤60°)

3.2 高温高压预处理对 h-BN 结晶度的影响

图 4 给出了相同温度(1 400 ℃)、相同处理时间(4 min)、不同压力下 h-BN 的结晶度变化曲线。由图 4 可知,当温度和保温时间不变时,由于压力的升高,反应物的流动性受到了限制,因此 h-BN 的结晶度先迅速升高后缓慢降低,并且在 1.5～4.1 GPa 压力范围内结晶度变化不明显。图 5 为相同压力(4.1 GPa)、相同处理时间(4 min)、不同温度下 h-BN 的结晶度变化曲线。从图 5 中可以看出,当处理压力和保压时间不变时,随着温度的升高,3 种 h-BN 的结晶度逐渐升高。图 6 为相同压力(3.6 GPa)、相同温度(1 400 ℃)、不同处理时间下 h-BN 的结晶度变化曲线。由图 6 可知,当压力和温度不变时,随着处理时间的延长,h-BN 的结晶度逐渐升高。由于实验条件受限,不能实现原位测量,因此图 6 中的各数据点均为样品卸压后从高压腔体中取出并直接测试的 XRD 结果。当然,卸压过程会对 h-BN 的结晶度造成一定影响,给实验数据的标定带来误差,但是这并不影响总体的变化趋势。

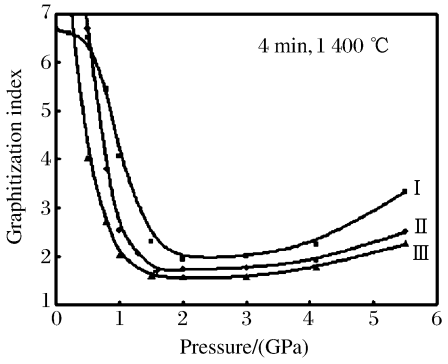


图 4 h-BN 结晶度随压力变化的曲线

Fig. 4 Crystallization degree-pressure curves for h-BN

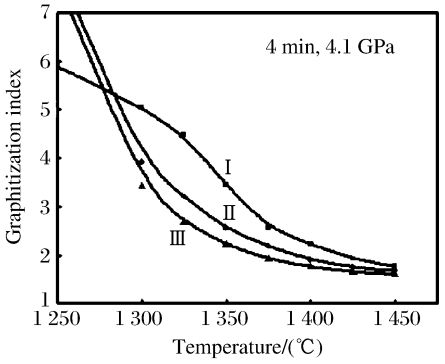


图 5 h-BN 结晶度随温度变化的曲线

Fig. 5 Crystallization degree-temperature curves for h-BN

3.3 h-BN 的结晶度变化对 c-BN 合成的影响

在样品Ⅰ中选取 4 个相同小样,标记为 1#、2#、3#和 4#。首先,将 1#、2#在压力为 3.6 GPa、温度为 1 400 ℃的条件下预处理 4 min,将样品 3#、4#在压力为 3.6 GPa、温度为 1 520 ℃的条件下预处理 4 min。由 3.2 节可知,3#、4#的结晶度大于 1#、2#的结晶度。然后,将预处理过的 1#、3#的温度直接升至能够合成 c-BN 的较低条件(即不采用退火处理),保温保压 4 min,而对于预处理过的 2#、4#,则先将温度迅速降至室温,保压 1 min(即采用退火处理),再升温升压至能够合成 c-BN 的较低条件,保温保压 4 min。4 个样品的显微照片见图 7。对比 1#、2#、3#和 4#的最低合成条件发现,样品 1#的较低合成条件(1 590 ℃、5.6 GPa)低于样品 3#的较低合成条件(1 640 ℃、5.6 GPa);样品 2#的较低合成条件(1 500 ℃、5.5 GPa)低于样品 4#的较低合成条件(1 550 ℃、5.5 GPa)。也就是说,对于经过高温、高压预处理的 h-BN,结晶度越高,合成 c-BN 的条件越高,表现为最低合成压力略有升高,最低合成温度显著升高。

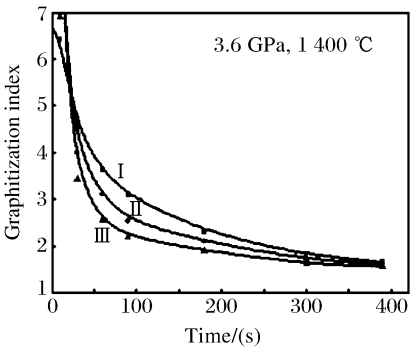
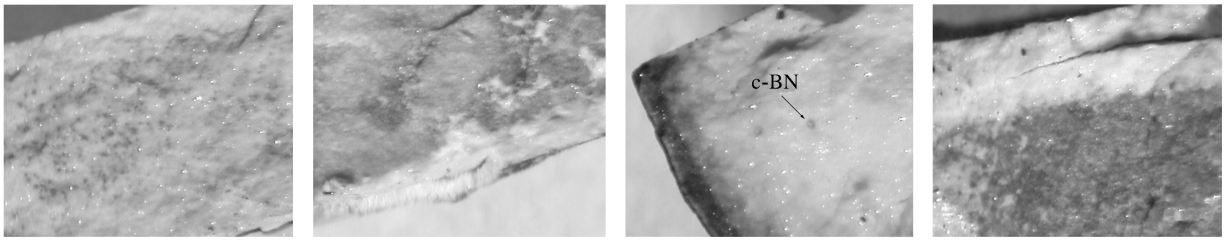


图 6 h-BN 结晶度随时间变化的曲线

Fig. 6 Crystallization degree-time curves for h-BN

对样品Ⅱ和样品Ⅲ也进行了类似的对比实验。结果表明,用样品Ⅱ和样品Ⅲ合成 c-BN 时,表现出与样品Ⅰ相同的实验规律。对比样品Ⅱ和样品Ⅲ发现:未采取高压预处理时,由于样品Ⅲ的初始结晶度略低于样品Ⅱ,因此样品Ⅲ的最低合成条件低于样品Ⅱ;采取高压预处理时,实验结果正好相反,样品Ⅱ的最低合成条件低于样品Ⅲ,这应该归因于高压预处理后样品Ⅲ的结晶度大于样品Ⅱ。



(a) 1#　(b) 2#　(c) 3#　(d) 4#

图 7　退火和未退火 h-BN 合成 c-BN 样品的比较

Fig. 7　Comparisons of c-BN samples synthesized by quenched and non-quenched h-BN

3.4　h-BN 结晶度变化的微观解释

根据溶解-析出机制,在有触媒参与下的 c-BN 合成过程中,随着温度和压力的升高,h-BN 逐渐溶解到触媒溶剂中,形成过饱和溶液。当温度、压力达到 c-BN 的生长区域时,由于溶解度的降低而析出 c-BN[14]。但是,当实验条件低于 c-BN 的生长区域时,h-BN 会以再结晶 h-BN 的形式重新析出,相应地,h-BN 的结晶度也会发生明显变化。从 h-BN 溶解到 c-BN 生成再到 h-BN 析出这个动态过程可以表述为 $h\text{-}BN+Li_3N \rightleftharpoons Li_3BN_2 \rightleftharpoons c\text{-}BN+Li_3N$。表面上看,粒度越小的 h-BN 越容易溶解到触媒溶剂中,合成 c-BN 的条件也就越低。但是,由 3.3 节中的实验结果可知,虽然样品Ⅲ的粒度最大,但是其合成条件却最低,这说明 h-BN 的结晶度对 c-BN 合成的影响要远大于粒度对 c-BN 合成的影响。

h-BN 在触媒溶剂中的溶解往往始于缺陷或错层处,因为这些地方的化学键结合相对不稳定,容易发生化学键断裂。溶解、再析出的过程就是将 h-BN 的晶格排布进行重新调整,以减少晶体内的缺陷或错层。溶剂的溶解度强烈地依赖于温度,温度越高,相同时间内溶解、再析出的 h-BN 越多。同时,温度越高,体系的驱动力越大,这使得 h-BN 晶格的重新排布更加规律。当温度不变而升高压力时,腔体内部液体的流动性变差,不利于 h-BN 的再析出。

可以将 h-BN 的晶格空间排布理解为短程有序而长程无序。结晶度越高的 h-BN,短程有序度越大,晶格内部的缺陷越少。这样,结晶度越高的 h-BN 溶解到触媒溶剂中的结构单元越大。也就是说,要将较大的结构单元从具有 sp^2 结构的 h-BN 转化成具有 sp^3 结构的 c-BN,需要更高的能量,而且成核也更困难。所以,结晶度越高的 h-BN,合成 c-BN 的颗粒越大,所需的合成条件也越高。因此,低结晶度的 h-BN 比高结晶度的 h-BN 更易合成 c-BN。本研究结果也适于分析低密相 BN 向高密相 BN 的转化过程。

4　结　论

以 h-BN 为原料在高温高压条件下合成 c-BN 时,h-BN 的结晶度受实验条件的影响非常明显:当合成温度和保温时间不变时,随着压力的增大,h-BN 的结晶度先迅速升高后缓慢降低;当合成压力和保温时间不变时,随着温度的升高,h-BN 的结晶度逐渐升高;当合成压力和合成温度不变时,随着保温时间的延长,h-BN 的结晶度逐渐升高;合成温度、合成压力和保持时间三者中,合成温度对 h-BN 结晶度的影响最显著,保持时间次之,合成压力的影响最弱。采用 3 种不同结晶度的 h-BN 作为初始原料合成 c-BN,实验结果表明:高温高压预处理可以提高 h-BN 的结晶度,结晶度低的 h-BN 更易于合成 c-BN,保压退火处理 h-BN 能够降低 c-BN 的结晶度。

References:

[1]　Wentorf R H. Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride [J]. J Chem Phys, 1961, 34(3): 809-812.

[2]　Taniguchi T, Watanabe K. Synthesis of High-Purity Boron Nitride Single Crystals under High Pressure by Using

Ba-BN Solvent [J]. J Cryst Growth, 2007, 303(2): 525-529.

[3] Zhou Y P, Yan X W, Du S L, et al. Conversion Behavior of Various Hexagonal Boron Nitrides to Cubic Boron Nitride [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1995, 9(1): 5-12. (in Chinese)
周艳平, 阎学伟, 杜森林, 等. 不同六方氮化硼向立方氮化硼的转化行为 [J]. 高压物理学报, 1995, 9(1): 5-12.

[4] Xu X W, Zhao H M, Fan H L, et al. Synthesis of cBN from hBN [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 23(4): 337-339. (in Chinese)
徐晓伟, 赵红梅, 范慧俐, 等. 用 hBN 合成 cBN [J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(4): 337-339.

[5] Qiu S Z, Li B X, Zhang X D. Vibrational Spectra Studies on Hexagonal BN Crystal and the Synthesis of Cubic BN [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(1): 29-35. (in Chinese)
邱淑蓁, 李伯勋, 张兴栋. 六方氮化硼的振动光谱与立方氮化硼的合成 [J]. 高压物理学报, 1990, 4(1): 29-35.

[6] Singh B P, Solozhenko V L, Will G. On the Low-Pressure Synthesis of Cubic Boron Nitride [J]. Diamond Relat Mater, 1995, 4: 1193-1195.

[7] 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(7): 1909-1916.

[8] Singh B P, Nover G, Will G. High Pressure Phase Transformations of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride Using Magnesium Boron Nitride as the Catalyst [J]. J Cryst Growth, 1995, 152(3): 143-149.

[9] Lorenz H, Orgzall I. *In Situ* Observation of the Crystallization of Amorphous Boron Nitride at High Pressures and Temperatures [J]. Scr Mater, 2005, 52(6): 537-540.

[10] Nistor L, Teodorescu V, Ghica C, et al. The Influence of the h-BN Morphology and Structure on the c-BN Growth [J]. Diamond Relat Mater, 2001, 10(3-7): 1352-1356.

[11] Solozhenko V L, Turkevich V Z. High Pressure Phase Equilibria in the Li_3N-BN System: *in Situ* Studies [J]. Mater Lett, 1997, 32(2-3): 179-184.

[12] Balint M G, Petrescu M I. An Attempt to Identify the Presence of Polytype Stacking Faults in hBN Powders by Means of X-Ray Diffraction [J]. Diamond Relat Mater, 2009, 18: 1157-1162.

[13] Thomas J, Weston N E, O'Conner T E. Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-Layer-Lattice Boron Nitride [J]. J Am Chem Soc, 1963, 84(24): 4619-4622.

[14] Sachdev H, Strauβ M. Investigation of the Chemical Reactivity and Stability of c-BNP [J]. Diamond Relat Mater, 1999, 8(2-5): 319-324.

Influence of Crystallization Degree of h-BN on Synthesis of c-BN

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

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

Abstract: High pressure and temperature pretreatments were employed for the mixture of Li_3N and hexagonal boron nitride (h-BN) powders with different crystallization degrees. Using the pretreated h-BN and Li_3N, the cubic boron nitride (c-BN) was synthesized by a cubic-anvil press. According to the X-ray diffraction (XRD) data, both the crystallization degree change of the pretreated h-BN and the microstructure transition from h-BN to c-BN were analyzed. The experimental results indicated that h-BN possessing lower crystallization degree was easier to transform into c-BN.

Key words: h-BN; crystallization degree; c-BN; synthesis