文章编号：1000-5773(2011)02-0123-05

六角相 B-C-N 化合物的高压相变研究*

杨　洁[1,4]，李　明[1,2]，林　鹏[1]，于栋力[3]，何巨龙[3]

(1.吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春　130012；
2.河南理工大学物理化学学院，河南焦作　454000；
3.燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室，河北秦皇岛　066004；
4.空军航空大学基础部，吉林长春　130012)

摘要：采用原位高压同步辐射能散 X 射线衍射和金刚石压砧技术，实验研究了新型超硬材料六角相 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的高压相变及物理特性，压力范围为 1.4～30 GPa。实验结果表明，六角相 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 在 14.9 GPa 压力下发生了相变，形成的新相为六方纤锌矿结构。计算得到了具有六方纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的晶格常数、晶胞体积随压力的变化关系，并与六角相 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 进行了对比分析。根据布里奇曼方程，计算得到了具有六方纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的体模量 $K_0=(275\pm26)$GPa，非常接近立方相 BC_2N 的体模量(282±15)GPa。

关键词：高压；相变；压缩率
中图分类号：O521.23　　**文献标识码**：A

1　引　言

随着科学技术的不断进步，天然材料已难以满足人们的需求。通过探索组分、结构及物理化学性质之间的关系，人们设计和制备了各种新材料，其中功能材料和超硬材料是材料研究领域中最活跃的分支。目前，最主要的超硬合成材料是金刚石和立方氮化硼(c-BN)[1-5]，并且它们已经被广泛应用到生产、生活的各个领域。但是，金刚石在高温下容易碳化，而立方氮化硼的硬度相对较小，两者均不能完全满足人们的需求。因此，有必要寻找一种新型超硬材料，使其在高温稳定性和硬度方面均能达到要求。金刚石的硬度比 c-BN 高，适合加工非金属超硬材料，而 c-BN 的热稳定性和化学惰性优于金刚石。考虑到石墨和六角相氮化硼(h-BN)在高温高压条件下可以转变成立方相金刚石和 c-BN，于是人们设想能不能合成一种 B-C-N 三元化合物，使其性能介于二者之间，既具有金刚石的高硬度、高耐磨性，又具有 c-BN 的耐高温氧化性和化学惰性，此外还具有优良的半导体性能。根据 Cohen 等人[6]提出的计算材料弹性模量的经验公式，可知化学键越短，化合物的体弹性模量越大，硬度越高，可以预期新型超硬材料可能在 B-C-N 三元系中产生。此后，全世界范围内掀起了合成超硬材料的热潮，揭开了 B-C-N 三元系轻元素化合物研究的序幕。迄今为止，人们对这一领域的理论研究和实验探索取得了大量的成果。

目前，已经有很多成功合成 B-C-N 三元化合物的报道。例如：Sato 等人[7]利用 BC_2N 和 BC_4N，在高温高压条件下成功合成出了立方相 B-C-N，研究了立方 B-C-N 在高温高压下的稳定性，认为在高温高压下立方 B-C-N 发生分解，转变为金刚石和立方氮化硼，即出现了相分离现象；Badzian 等人[8]以 h-BN和石墨为原料，在 14 GPa、3 000 K 条件下制备出了 c-BN 和金刚石的混晶；Knittle 等人[9]在压力

* **收稿日期**：2010-03-22；**修回日期**：2010-07-05
基金项目：国家自然科学基金(10874053，10574055，50802033，50532020)；河南省科技攻关计划重点项目(092102210242)；河南理工大学博士基金项目(648229)
作者简介：杨　洁(1962－)，女，硕士，高级实验师，主要从事材料相变研究. E-mail：ccyj998@yahoo.com.cn

大于 30 GPa、温度大于 1 500 K 的条件下合成了几种不同的 B-C-N 固溶体，所得产物的体模量为 355 GPa，小于金刚石和立方氮化硼的体模量；Vladimr 等人[10]使用激光加热法在金刚石对顶砧内合成了立方 BC_2N。这些合成的 B-C-N 材料都是以类石墨结构(六角层状结构)或立方结构存在。

本研究以具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 为对象，采用原位高压同步辐射能散 X 射线衍射技术，分析 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 在高压下的相结构及其体模量和体积随压力的变化关系。

2 样品制备与实验方法

合成样品的前驱物为三聚氰胺和硼酸，将其置于大腔体六面顶压机中，合成压力为 5.5 GPa，合成温度为 1 600 ℃，合成时间为 15 min。测量了样品的红外吸收谱和 X 光电子谱，分析得到样品的成键状态和 B、C、N 的原子配比。通过对 X 射线衍射谱进行指标化，可知合成样品为具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$。实验的详细过程见文献[11]。

将合成的样品置于金刚石对顶砧(Diamond Anvil Cell，DAC)中，采用液态氩作为传压介质，用红宝石荧光法对压力进行标定。原位高压同步辐射能散 X 射线衍射实验是在美国 Argonne 国家实验室先进光子源(Advanced Photon Source，APS)的高压实验站完成的，每个衍射光谱的扫描时间均为20 min。

3 实验结果与分析

具有六角相结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的高压 X 射线衍射谱(X-Ray Diffraction，XRD)如图 1 所示。当压力为 1.4 GPa 时，对 XRD 谱进行指标化处理，结果列于表 1。

表 1 1.4 GPa 压力下 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 晶面参数的 XRD 测量结果

Table 1 XRD measurement results of the lattice parameters for $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ at 1.4 GPa

(*hkl*)	2θ/(°)	*d*/(nm)	(*hkl*)	2θ/(°)	*d*/(nm)
(002)	27.282	0.326 62	(004)	56.234	0.163 45
(100)	41.837	0.215 74	(103)	60.472	0.152 97
(011)	44.332	0.204 16	(110)	76.184	0.124 86
(102)	50.396	0.180 93	(112)	82.834	0.116 44

从图 1 可以看出，随着压力的增大，1.4 GPa 压力下出现的所有衍射峰均逐渐向高角度方向移动。当压力增大到 14.9 GPa 时，出现了 4 个新衍射峰(图 1 中标记为 1、2、3、4)。值得注意的是，衍射峰 1、3 并不是样品在 14.9 GPa 压力下的(100)和(110)晶面衍射峰。这是因为：当晶格结构不发生改变时，所受压力越大，晶面间距 *d* 越小，2θ 值越大，而 14.9 GPa 压力下衍射峰 1、3 对应的 2θ 值分别为 41.39°和 75.6°，小于 1.4 GPa 压力下六角层状结构的(100)、(110)晶面衍射峰的 2θ 值 42.39°和 77.46°。因此，可以确定衍射峰 1、3 是两个新峰，只是这两个新峰的峰位在六角层状结构的(100)、(110)晶面衍射峰的附近，形成了双峰结构。并且，随着压力增大，衍射峰 1、3 越来越强，而六角层状结构的(100)、(110)晶面衍射峰逐渐变弱。14.9 GPa 压力下，4 个新峰的出现也充分说明了样品中出现

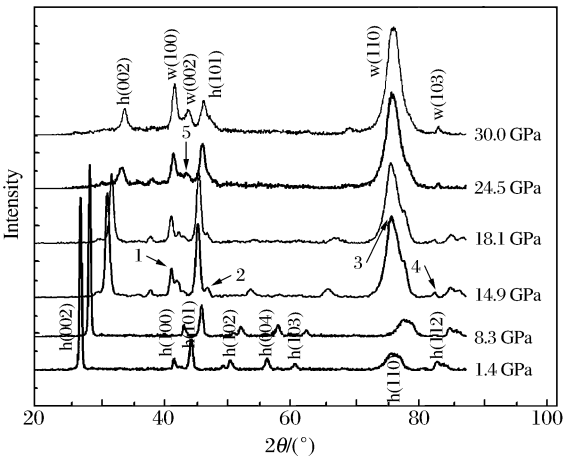


图 1 不同压力下六角相 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the hexagonal $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ sample under different pressures

了新相,即具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 发生了结构相变。随着压力的继续升高,在 24.5 GPa 压力下样品又出现了一个新峰,将其标记为 5。对30 GPa 压力下的样品衍射峰进行指标化,得出新相的结构为六方纤锌矿结构,衍射峰 1、2、3、4、5 分别对应于新相的(100)、(101)、(110)、(103)和(002)晶面。观察图 1 发现,1.4 GPa 压力下出现的六方纤锌矿结构的(101)晶面衍射峰(2 峰)在 30 GPa 压力下观察不到。这可能是由于高压下 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 样品中六角层状结构和六方纤锌矿结构共同存在,并且两种结构的(101)晶面衍射峰的峰位十分接近,两个峰相互影响,而六角层状结构的(101)晶面衍射峰强度相对较大,所以六方纤锌矿结构的(101)晶面衍射峰很可能被掩盖,或者湮没在背底中。

为了进一步了解新相的结构特性,将具有纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的晶格常数 a、c 和晶胞体积 V 随压力的变化情况与六角层状结构进行比较,利用 Materials Studio 软件,得到的结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,相对于六方纤锌矿结构,具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的 c 轴更易于压缩,这是由于六角层状结构中,层与层之间是通过较弱的范德华力结合起来,易于压缩。具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的晶格常数 a 随压力变化不明显,直到压力达到 14.9 GPa 时才从 0.246 05 nm 膨胀到六方纤锌矿结构的 0.251 98 nm。这是由于六角网格平面内主要以共价键形式结合,因而六角网格内不易被破坏,即 a 轴难以压缩。另外,随着压力增加,具有六方纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的晶格常数并没有明显改变,表明六方纤锌矿结构是比较稳定的,这应该与六方纤锌矿结构的高致密性有关。进一步观察图 2,发现随着压力增加,具有六方纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的 a 轴和 c 轴表现出相似的压缩性,这不同于六角层状结构中 a 轴、c 轴迥异的压缩性,说明六方纤锌矿结构在 c 轴方向的原子结合方式发生改变,不是通过范德华力结合,而是以共价键方式结合。

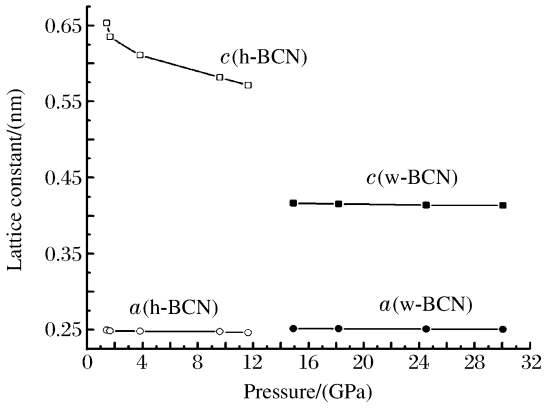


图 2(a) 晶格常数随压力变化的关系

Fig. 2(a) The pressure dependence of lattice parameters

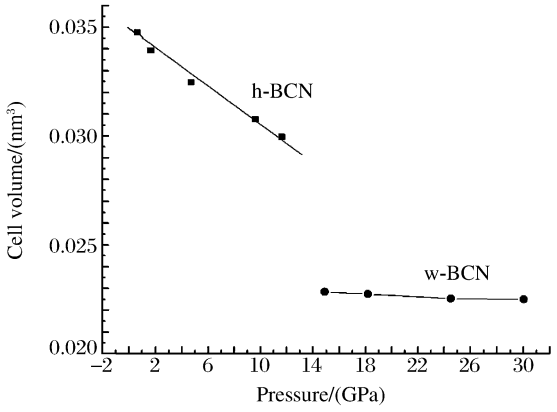


图 2(b) 晶胞体积随压力变化的关系

Fig. 2(b) The pressure dependence of lattice volume

图 3 给出了具有纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的原胞体积随压力变化的曲线。从图 3 可以看出:相变前,具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的体积随压力增加而急剧减小,在 14.9 GPa 压力附近,样品完成了由六角层状结构向六方纤锌矿结构的转变,体积发生突变,体积变化比为 $\Delta V/V=29.2\%$;相变后,六方纤锌矿结构的体积只是随压力微微减小,压力从 14.9 GPa 增加到 30 GPa 时,体积变化比为 $\Delta V/V=1.5\%$,这意味着六方纤锌矿结构具备超硬材料的结构特性。

利用布里奇曼方程,可以得到具有纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的体模量[12],即

$$p = 3K_0 f(1+2f)^{5/2}(1+af+bf^2) \tag{1}$$

式中:p 为压力;a、b 为常数;f 为欧拉应变参数,$f=[(V_0/V)^{2/3}-1]/2$。忽略(1)式中的 bf^2 项。定义标准化压力 F,令 $F=p[3f(1+2f)^{5/2}]^{-1}$。将标准化压力 F 与参数 f 进行拟合,拟合直线的截距即为体模量 K_0,直线斜率为体模量的一阶导数 K_0'。通过拟合,得到 $K_0=(275\pm26)$GPa,$K_0'=7.9\pm0.7$,非

常接近立方 BC_2N 的体模量(282±15)GPa[7]。这意味着具有六方纤锌矿结构的 B-C-N 也具有非常高的硬度。

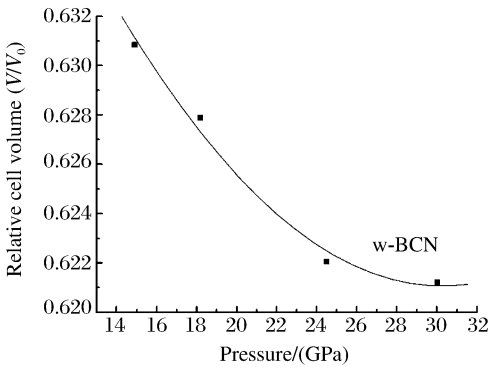


图 3 具有纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的相对晶胞体积与压力的关系

Fig. 3 Relationship between relative cell volume and pressure for wurtzite-type $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$

4 结 论

采用原位高压同步辐射能散 X 射线衍射和金刚石压砧技术,对静高压下合成的具有六角层状结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 进行高压相变及物理特性研究。实验结果表明:样品发生了从六角层状结构到六方纤锌矿结构的转变,即产生了以前没有发现的新相,且相变压力约为 14.9 GPa。分析得到六角层状结构、六方纤锌矿结构的晶格常数和轴压缩率及其随压力的变化规律。通过布里奇曼方程,计算得到具有六方纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 的体模量为(275±26)GPa,与立方 BC_2N 的体模量非常接近,说明具有六方纤锌矿结构的 $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ 具备超硬材料的特性。六方纤锌矿结构的存在为 B-C-N 相图添加了新的成员。

References:

[1] Bundy F P, Hall H T, Strong H M. Diamond Facets [J]. Nature, 1955, 176: 51-55.

[2] Liander H, Lundblad E. Artificial Diamonds [J]. J ASEA, 1955, 28: 97-101.

[3] Liander H. Diamond Synthesis—The True Story [J]. Ind Diamond Rev, 1980, 40(11): 412-415.

[4] Wentorf R H. Cubic Form of Boron Nitride [J]. J Chem Phys, 1957, 26: 956-959.

[5] Badzian A R, Niemyski T, Appenheimer S, et al. B-C-N Solid Solutions by CVD [A]//Glaski F A. Proceedings of the International Conference on Chemical Vapor Deposition [C]. Hinsdale: American Nuclear Society, 1972: 747.

[6] Cohen M L. Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinc-Blende Solids [J]. Phys Rev B, 1985, 32(12): 7988-7991.

[7] Solozhenko V L, Turkevich V Z, Sato T. Phase Stability of Graphitelike BC_4N up to 2 100 K and 7 GPa [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(12): 3229-3232.

[8] Badzian A R. Cubic Boron Nitride-Diamond Mixed Crystals [J]. Mater Res Bull, 1981, 16(11): 1385-1393.

[9] 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(18): 12149-12156.

[10] Vladimir L S, Denis A, Guillaume F, et al. Synthesis of Superhard Cubic BC_2N [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(10): 1385-1387.

[11] Tian Y J, He J L, Yu D L, et al. B-C-N Compound Synthesized under High Temperature and High Pressure [J]. Radiat Eff Defects Solids, 2002, 157(1-2): 245-247.

[12] Brich F. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-Temperature Domain [J]. J Geophys Res, 1986, 91(B5): 4949-4954.

Study on High-Pressure Phase Transition of Hexagonal B-C-N Compound

YANG Jie[1,4], LI Ming[1,2], LIN Peng[1], YU Dong-Li[3], HE Ju-Long[3]

(1. *State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454000, *China*;
3. *State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*;
4. *Fundamental Department, Aviation University of Air Force, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Using *in situ* high-pressure synchrotron X-ray diffraction and diamond anvil cell (DAC) techniques, the phase transition and physical characteristics of $B_{0.47}C_{0.23}N_{0.30}$ compound were observed in the pressure range of 1.4～30 GPa. The experimental results showed that the B-C-N compound experiences a phase transition from hexagonal structure to wurtzite phase at 14.9 GPa. The pressure dependences of the lattice parameters and volume of wurtzite-type B-C-N were calculated. By fitting the Brich-Murnaghan equation of state to the pressure-volume data, the bulk modulus of wurtzite-type B-C-N compound was obtained as (275±26)GPa, which is very close to the value of (282±15)GPa for the cubic BC_2N.

Key words: high pressure; phase transition; compressibility