

新型 BCN 化合物的结构表征和相转变^{*}

白锁柱^{1,2)} 姚 斌^{1,3)} 郑大方⁴⁾ 邢国忠¹⁾ 苏文辉¹⁾

1) 吉林大学物理学院, 长春 130023)

2) 内蒙古民族大学化学学院, 通辽 028043)

3) 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态重点实验室, 长春 130033)

4) 吉林大学测试科学实验中心, 长春 130023)

(2006 年 3 月 26 日收到, 2006 年 6 月 14 日收到修改稿)

将石墨和六方氮化硼(h-BN)混合粉球磨 120h 形成的非晶 B-C-N 粉在 4.5GPa, 1600K 等温退火 45min. XRD, TEM 和 Raman 散射测量结果表明, 高压合成的产物由晶格常数为 $a_1 = 0.2551\text{nm}$, $c_1 = 0.6716\text{nm}$ 的六方 I 相和 $a_2 = 1.2360\text{nm}$, $c_2 = 0.8570\text{nm}$ 的六方 II 相组成, 其中六方 II 相为 B-C-N 新相. 在室温该新相在 1279, 1368, 1398 cm^{-1} 出现三个特征 Raman 峰. 变温 Raman 测量结果表明, 在测量温度 $T = 93\text{K}$ 时, 样品中的主要相为六方 I 相. 随着温度的升高, 六方 I 相逐渐向六方 II 相转变, 当 $T > 473\text{K}$ 时, 六方 I 相完全转变成六方 II 相. 当温度从 673K 降到 93K 过程中, 样品又从六方 II 相逐渐变回到六方 I 相. 对这一相变的机理进行了讨论.

关键词: B-C-N, 机械球磨, 高温高压, 相转变

PACC: 0735, 7830

1. 引 言

新型材料的合成及其性质的研究, 一直是凝聚态物理和材料科学研究的重要热点问题之一. B-C-N 化合物是一种新型材料, 据理论预测^[1-3], 它具有优异的电学、光学和力学等性质, 并有可能成为新一代超硬材料和高温半导体而被广泛应用.

近年来, 有关 BCN 化合物的研究越来越多^[4-6], 人们采用各种方法和手段试图得到与理论预测相一致的六方或立方结构的 BCN 晶体, 并已制备出各种成分和结构的 BCN 化合物. 其中有六方和立方结构, 也有在高温高压下制备出正交结构 B_2CN 的报道^[6,7], 但得到的产物多数还是乱层石墨结构. 因此通常用来测量结构的 X 射线衍射法在此也受到了限制. 由于目前还未得到尺寸足够大的 BCN 单晶体和块状多晶体, 因此有关 BCN 化合物性质方面的研究还很少, 同时也缺乏各种表征方法可靠数据.

BCN 化合物作为一种新型材料, 已引起人们广泛的关注, 但还存在许多问题有待于解决. 而探索制备块体非晶或块体晶态 BCN 化合物的实用方法

仍是现阶段该领域的重要研究方向之一.

本文以石墨和 h-BN 粉为原料, 利用高能机械球磨与高压相结合的方法合成出具有六方结构的 B-C-N 新相, 并对 B-C-N 新相的形成、结构及相转变规律进行了研究.

2. 实 验

将光谱纯石墨粉和分析纯 h-BN 粉按摩尔比 1:1 混合, 球料比为 20:1, 在 Ar 气保护下进行高能机械球磨, 将经 120h 球磨的石墨和 h-BN 混合粉在 4.5GPa, 1600K 进行高压热处理. 利用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku-D-max-rA, 12kW, $\text{CuK}\alpha$, 波长 1.5418Å, 角度步长 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$)对样品进行物相分析. 利用透射电子显微镜(TEM, 日本日立 H-8100 型透射电子显微镜, 操作电压为 200kV)观察高压产物的微观形貌和进行选区电子衍射(SAED)分析. 利用变温 Raman 散射光谱(Raman, 法国 JY-HR800 型拉曼光谱仪, 激发光源波长为 632.8nm, 分辨率为 1cm^{-1})对样品的结构以及结构随温度的变化规律进行研究.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50472003)和教育部博士点基金(批准号 20040183063)和吉林大学创新基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: binyao@jlu.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. 高温高压合成产物的相组成

图 1 给出非晶 B-C-N (a) 及其高压合成产物 (b) 的 X 射线衍射谱. 由图 1(a) 可以看出, 经 120h 球磨后, 原料石墨和 h-BN 尖锐的衍射峰已完全消失, 取而代之的是 2θ 约为 25° 和 43° 出现的两个宽衍射峰, 具有典型的非晶化合物特征, 表明形成了非晶相^[8,9]. 这种非晶 B-C-N 在 4.5GPa, 1600K 条件下退火 45min 后, 其 X 射线谱由许多尖锐的衍射峰组成, 如图 1(b) 所示, 表明非晶 B-C-N 已晶化为晶态化合物.

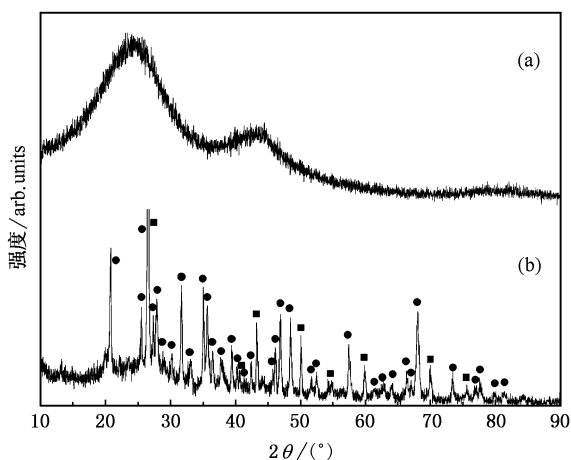


图 1 非晶 B-C-N (a) 及其高压合成产物 (b) 的 XRD 谱 (■ 六方 I 相; ● 六方 II 相)

图中出现了 41 个衍射峰, 为了准确确定这一高压晶化产物的相组成及其晶体结构, 我们采用 XRD

和 TEM 技术相结合的方法对图 1(b) 的 XRD 资料进行了分析. 利用 TREOR 软件对 XRD 资料进行了处理, 并通过对大量透射电镜的选区电子衍射花样进行标定, 我们发现高压合成产物中存在两个不同的六方相, 如图 1(b) 标记所示. 为便于区别, 分别记为六方 I 相和六方 II 相.

在 X 射线衍射谱中有 8 个衍射峰的 d 值与六方 I 相吻合, 另有 35 个衍射峰的 d 值与六方 II 相对应. 其中六方 I 相 (002) 和 (100) 晶面与六方 II 相的 (202) 和 (033) 晶面重合. 六方 I 相的 XRD 数据与已知—已经报道的六方 BCN 晶体的相同^[7], 六方 II 相为目前尚未见报道的 B-C-N 新相. 图 2 和图 3 分别给出六方 I 相和六方 II 相 (B-C-N 新相) 形貌和选区电子衍射图.

利用 XRD 和 TEM 电子衍射结果, 计算出六方 I 相和六方 II 相的晶格常数分别为 $a_1 = 0.2551\text{nm}$, $c_1 = 0.6716\text{nm}$ 和 $a_2 = 1.2360\text{nm}$, $c_2 = 0.8570\text{nm}$. 并对图 1(b) 各个 XRD 衍射峰进行了 Miller 指数标定, 分别见表 1 和表 2.

表 1 六方 I 相的 X 射线衍射结果

No.	$2\theta/^\circ$	d/nm	h	k	l	相对强度 ^{a)}
1	26.53	0.3361	0	0	2	vs
2	40.60	0.2223	1	0	0	vw
3	43.29	0.2091	1	0	1	s
4	50.08	0.1822	1	0	2	s
5	54.68	0.1679	0	0	4	w
6	59.89	0.1549	1	0	3	w
7	69.98	0.1345	1	0	4	m
8	75.55	0.1259	1	1	0	vw

a) 表中 vs, s, m, w 和 vw 分别表示很强, 强, 中, 弱和很弱.

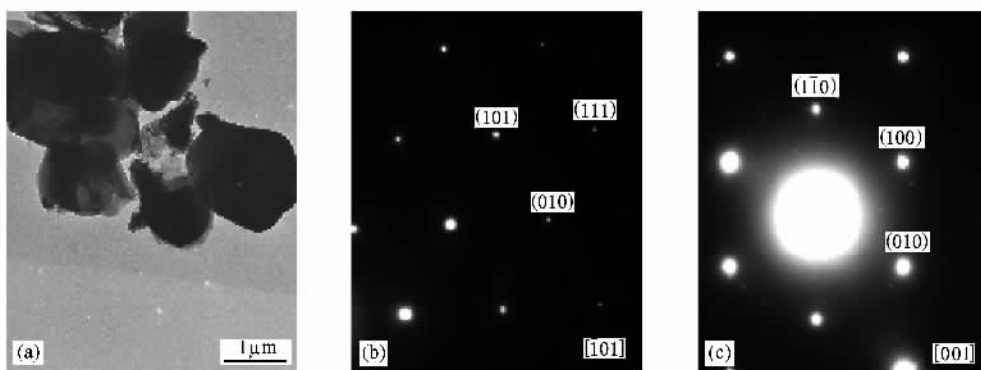


图 2 六方 I 相的 TEM 明场相 (a) 和沿 $[101]$ (b) 及 $[001]$ (c) 方向的选区电子衍射图

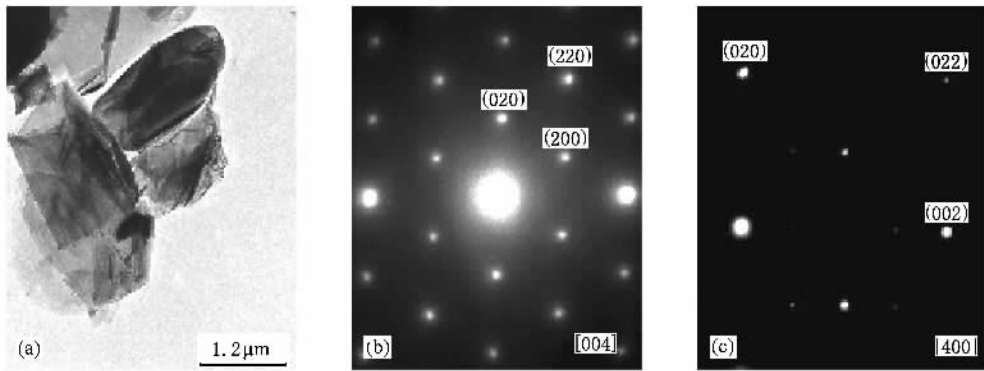


图3 B-C-N 新相的 TEM 明场相(a)和沿[004] (b)及[400] (c)方向的选区电子衍射图

表2 B-C-N 新相的 X 射线衍射结果

No.	$2\theta(^{\circ})$	d/nm	h	k	l	相对强度 ^{b)}
1	20.74	0.4285	0	0	2	s
2	25.48	0.3497	1	1	2	m
3	26.53	0.3361	2	0	2	vs
4	27.33	0.3264	3	0	1	m
5	27.85	0.3205	0	3	1	s
6	28.91	0.3090	2	2	0	w
7	30.18	0.2962	1	3	0	w
8	31.65	0.2828	0	0	3	s
9	32.95	0.2720	0	3	2	m
10	35.06	0.2561	1	1	3	s
11	35.65	0.2519	2	0	3	s
12	36.47	0.2465	1	3	2	m
13	37.88	0.2376	2	1	3	m
14	39.43	0.2286	0	4	2	m
15	40.19	0.2245	4	1	1	w
16	40.60	0.2223	0	3	3	vw
17	42.37	0.2134	2	3	2	w
18	45.71	0.1986	2	0	4	w
19	46.14	0.1968	4	2	1	m
20	46.88	0.1939	5	0	2	s
21	48.47	0.1879	1	5	1	s
22	51.67	0.1770	1	5	2	vw
23	52.50	0.1744	0	0	5	vw
24	57.50	0.1604	6	1	1	ms
25	61.41	0.1510	1	6	2	vw
26	62.74	0.1482	1	3	5	w
27	64.12	0.1453	4	4	2	w
28	66.38	0.1409	3	2	5	w
29	67.07	0.1396	1	1	6	vw
30	68.02	0.1379	0	6	4	s
31	73.46	0.1290	6	3	2	w
32	76.86	0.1241	5	3	4	vw
33	77.69	0.1230	4	3	5	w
34	79.86	0.1202	1	1	7	vw
35	81.40	0.1183	1	6	5	vw

b)表中 vs, s, m, w 和 vw 分别表示很强, 强, 中, 弱和很弱.

3.2. 高温高压合成产物的变温 Raman 谱

利用变温装置对高压合成产物在 93—673K 范围进行了变温 Raman 测试,其结果如图 4 所示. 由图可以看出,高压合成产物在 298K(室温)分别在 1279, 1368, 1398 和 1627 cm^{-1} 处出现了 4 个 Raman 散射峰. 这里值得注意的是 1627 cm^{-1} 峰,由图可以观察到,当温度降低到 173K 时该峰已劈裂成波数为 1596 和 1620 cm^{-1} 的两个峰,随着温度的继续降低到 93K 时这两个峰又分别红移至 1588 cm^{-1} 和 1614 cm^{-1} 处,且其峰形逐渐变窄,峰强逐渐增大. 这说明温度的降低减少了原子的热振动,使得 298K 时已存在的 1627 cm^{-1} 双峰得以分开. 而另外 3 个峰,即 1279, 1368 和 1398 cm^{-1} Raman 峰,随着温度降低到 93K,分别红移到 1262, 1352 和 1381 cm^{-1} 处,同时它们的峰强却逐渐减弱,这一变化规律与 1627 cm^{-1} 峰的变化规律正好相反. 4 个 Raman 峰强度随温度降低表现出的两种相反的变化规律证明了高压合成样品中存在两相,这与 XRD 和 TEM 的结果一致. 尽管目前还没有较完全的 B-C-N 化合物的 Raman 标准谱图,但根据文献报道^[10-13],高压合成样品在 93K 时出现的 1588 和 1614 cm^{-1} 峰与已知六方 BCN 的 Raman 特征峰相似. 因此,我们可以推断这两个峰属于六方 I 相. 其他 3 个峰,即 1279, 1352 和 1381 cm^{-1} 峰可归因于目前尚未见报道的六方 II 相. 由图 4 可以看到,随着温度的降低,六方 I 相的 Raman 峰强度逐渐增大,而六方 II 相的 Raman 峰强度逐渐减小,这意味着随着温度的降低,六方 II 相逐渐向六方 I 相转变. 到 93K,可以发现,六方 I 相 Raman 峰强很强,而六方 II 相的非常弱. 因此,可以推测随着温度的继续降低到某一温度,六方 II 相的 Raman 峰将完全消失,即六方 II 相完全转变为六方

I 相 样品中只有六方 I 相。

另一方面,由图 4 可见,随着温度的升高,六方 I 相 Raman 峰的强度逐渐减弱,并在 473K 时完全消失,而六方 II 相 Raman 峰强逐渐增强,在 473K 时达到最强。这一结果说明当温度大于 473K 时,六方 I 相完全转变为六方 II 相,样品中只有单一六方 II 相。由前面 XRD 分析结果可知,六方 I 相和 II 相的晶格常数有很大的差别,这意味着它们的摩尔体积可能不同。当六方 I 相向 II 相转变时将伴随体积突变。因此,我们推论六方 I 相和六方 II 相之间的相互转变是热力学一级相变。

由图 4 还可观察到,随着温度的升高(或降低),高压合成产物在 298K 出现的 4 个 Raman 峰都发生了蓝移(或红移)。Ching-Prado 等^[14,15]认为,当晶体中存在缺陷和应力作用时,可导致声子频率红移或蓝移。而应力作用的结果与压力作用于样品上所产生的频率向低频移动的结果一致。众所周知,高压合成样品中存在着一定缺陷和应力。随着温度的升高,由于样品的应力逐渐释放变小,因此其 Raman 峰峰位发生了蓝移。而随着温度的降低,其 Raman

峰峰位发生了红移。这说明,在升温 and 降温过程中样品不同相的 Raman 峰峰位随温度具有相同的变化规律。

另外,随着温度的升高,晶格热振动加剧,从而使 Raman 散射峰变宽、变弱,如图 4 所示。由图可以看出,当温度从 473K 升到 673K 时,由于晶格热振动的作用,使六方 II 相的 1368 和 1398 cm^{-1} Raman 峰变宽、变弱。

4. 结 论

将石墨和 h-BN 混合料在 Ar 气保护下进行高能机械球磨 120h 制备出非晶 B-C-N。这种非晶 B-C-N 在 4.5GPa,1600K 退火 45min 后晶化为晶格常数为 $a_1 = 0.2551\text{nm}$, $c_1 = 0.6716\text{nm}$ 的六方 I 相和晶格常数为 $a_2 = 1.2360\text{nm}$, $c_2 = 0.8570\text{nm}$ 的六方 II 相。六方 II 相为 B-C-N 新相,在 298K(室温)该新相分别在 1279,1368,1398 cm^{-1} 出现三个 Raman 特征峰。变温 Raman 分析结果表明,随着温度的升高(或降低)所有 Raman 峰位均发生了蓝移(或红移)。

在 473—93K 范围,随着温度的降低,六方 II 相逐渐向六方 I 相转变,并可以推测当温度继续降低到低于 93K 的某一温度时,六方 II 相的 Raman 峰将完全消失,即六方 II 相完全转变为六方 I 相,样品中只有六方 I 相。

另一方面,随着温度的升高,六方 I 相逐渐向六方 II 相转变,当温度大于 473K 时,六方 I 相完全转变为六方 II 相,样品中只有单一六方 II 相。由 XRD 分析结果可知,六方 I 相和 II 相的晶格常数有很大的差别,这意味着它们的摩尔体积可能不同。当六方 I 相向 II 相转变时将伴随体积突变。因此,我们推论六方 I 相和六方 II 相之间的相互转变是热力学一级相变。

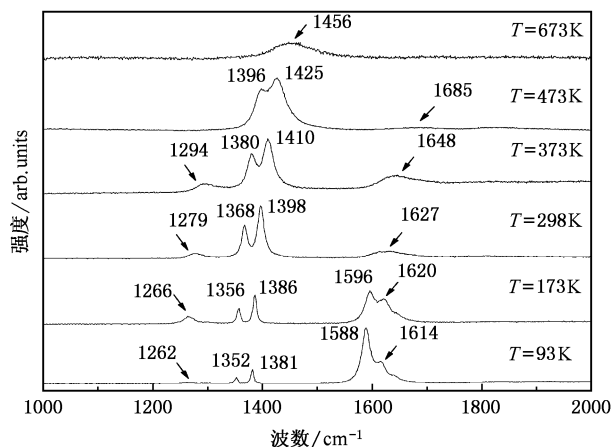


图 4 高压合成产物的变温 Raman 散射谱

- [1] Cohen M L 1993 *Science* **261** 307
- [2] Liu A Y, Wentzcovitch R M, Cohen M L 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1760
- [3] Miyamoto Y, Cohen M L, Louie S G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14971
- [4] Knittle E, Kaner R B, Jeanloz R et al 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12149
- [5] Kawaguchi M, Kawashima T, Nakajima T 1996 *Chem. Mater.* **8** 1197
- [6] He J L, Tian Y J, Yu D L et al 2001 *Chem. Phys. Lett.* **340** 431
- [7] He J L, Tian Y J, Yu D L et al 2002 *J. the Chinese Ceramic Society* **30** 51 (in Chinese) 何巨龙、田永君、于栋利等 2002 硅酸盐学报 **30** 51
- [8] Huang J Y, Zhu Y T, Mori H 2001 *J. Mater. Res.* **16** 1178
- [9] Yao B, Chen W J, Liu L et al 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1412
- [10] Bai S Z, Yao B, Su W H et al 2005 *Chem. J. Chinese Universities* **26** 811 (in Chinese) 白锁柱、姚斌、苏文辉等 2005 高等学校化学学报 **26** 811

- [11] Zhang H R , Liang E J , Ding P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2901 (in Chinese) [张红瑞、梁二军、丁 佩等 2002 物理学报 **51** 2901]
- [12] Bai S Z , Yao B , Su W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4627 (in Chinese) [白锁柱、姚 斌、苏文辉 2005 物理学报 **54** 4627]
- [13] Zang H Y , Chen J , Liu S H *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 375
- [14] Chen J , Tang X G , Zhang Y H *et al* 2000 *J. Instrumental Analysis* **19** 24 (in Chinese) [陈 建、唐新桂、张宇晖等 2000 分析测试学报 **19** 24]
- [15] Ching-Prado E , Reynés-Figueroa A , Katiyar R S 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1920

Structural characterization and phase transition of an unknown phase of boron carbon nitride compound^{*}

Bai Suo-Zhu^{1,2)} Yao Bin^{1,3)†} Zheng Da-Fang⁴⁾ Xing Guo-Zhong¹⁾ Su Wen-Hui¹⁾

¹⁾ College of Physics , Jilin University , Changchun 130023 , China)

²⁾ Chemistry College , Inner Mongolia University for Nationalities , Tongliao 028043 , China)

³⁾ Key Laboratory of Excited State Processes , Chinese Academy of Sciences , Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130033 , China)

⁴⁾ Testing Scientific Experimentation Center of Jilin University , Changchun 130023 , China)

(Received 26 March 2006 ; revised manuscript received 14 June 2006)

Abstract

Amorphous BCN was prepared by ball milling the mixture of graphite and hexagonal BN for 120h , and then annealed for 45 min. at 1600K under 4.5GPa. The XRD ,TEM and Raman scattering measurement indicated that the as-prepared sample consists of hexagonal phase I with lattice constants $a_1 = 0.2551\text{nm}$ and $c_1 = 0.6716\text{nm}$ and hexagonal phase II with lattice constants $a_2 = 1.2360\text{nm}$ and $c_2 = 0.8570\text{nm}$, of which the hexagonal phase II is an unknown phase of boron carbon nitride. Three characteristic Raman peaks located at 1279 , 1368 and 1398cm^{-1} respectively , were observed in the Raman spectra recorded at room temperature. The temperature dependent Raman scattering spectra of the sample were taken at temperature ranging from 93 to 673K. The measuring results indicate that the hexagonal phase of I mainly exist in the sample at 93K and hexagonal phase of I convert to hexagonal phase of II completely when at above 473K. The phase transition from the hexagonal phase of I to II occurs with increasing temperature , vice versa. The mechanism of the phase transition is discussed in the present work.

Keywords : B-C-N , mechanical milling , high pressure and high temperature , phase transition

PACC : 0735 , 7830

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472003) , the Doctoral Foundation of State Education Ministry of China (Grant No. 20040183063) and Innovative Foundation of Jilin University.

[†] E-mail : binyao@jlu.edu.cn