

先驱体热解制备富硼、氮 BCN 化合物及其发光性能研究

杨建, 丘泰, 沈春英, 潘丽梅

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 以三聚氰胺和硼酸为原料, 在水溶液中反应合成出纤维状 $C_3N_6H_6(H_3BO_3)_2$ 先驱体, 通过使其在高温氮气气氛下热解制备出了富硼、氮 BCN 化合物. 利用 XRD、FT-IR、XPS、SEM、HRTEM 等对热解产物进行了表征, 采用 FS 测量了热解产物的室温光致发光光谱, 研究了热解温度对产物及其光致发光性能的影响. 结果表明, 1000℃ 以上热解均可制备出乱层石墨结构富硼、氮 BCN 化合物. 随热解温度的升高, BCN 化合物中的 B、N 含量逐渐增大, C 含量逐渐减小. BCN 化合物的晶体形状为棒状或纤维状, 由相互交织的平均直径在 2nm 左右的纳米纤维构成. 这些 BCN 化合物均为宽带隙半导体, 在 340~450nm 和 670~705nm 出现了两个很强的呈明显宽化的光致发光峰, 且随热解温度的升高, 短波长的发射峰波长基本呈逐渐减小的变化趋势.

关键词: BCN 化合物; 富硼、氮; 热解; 光致发光

中图分类号: O613; O482; O75

文献标识码: A

Photoluminescence of (Boron and Nitrogen)-rich BCN Compounds Pyrolysed from Precursor

YANG Jian, QIU Tai, SHEN Chun-Ying, PAN Li-Mei

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: $C_3N_6H_6(H_3BO_3)_2$ precursor was synthesized with $C_3N_6H_6$ and H_3BO_3 as raw materials in aqueous solution, which was followed by pyrolysis at high temperature in flowing N_2 atmosphere to prepare (boron and nitrogen)-rich BCN compounds. The pyrolysis products were characterized by FTIR, XRD, XPS, SEM and HRTEM. The room-temperature photoluminescence (PL) spectra of the pyrolysis products were measured by fluorescence spectrometry. Effect of pyrolysis temperature on the pyrolysis products and their photoluminescence were investigated. The results indicate that (boron and nitrogen)-rich BCN compounds with turbostratic graphite structure can be obtained when the pyrolysis temperature is above 1000℃. With the increase of pyrolysis temperature, the contents of B and N in the BCN compounds increase whereas the content of C decreases. These BCN compounds show bar-like or fibrous morphologies similar to the precursor. HRTEM analysis reveals that these BCN compounds are composed of interweaved nanofibers with average diameter of *ca.* 2nm. PL results indicate that these BCN compounds are semiconductors with two strong and broad PL peaks centered at 340-450nm and 670-705nm. With the increase of pyrolysis temperature, the wavelength of the peak centered in the shorter wavelength range decreases due to the variation of the chemical composition.

Key words: BCN compounds; (boron and nitrogen)-rich; pyrolysis; photoluminescence

三元硼碳氮 (BCN) 化合物具有与 BN 和 C 相似的结构和介于两者之间的随成分可调的物理、化学特性, 其特殊的电学、光学、热学、力学等性质以及潜在的应用前景引起了人们的极大兴趣^[1,2]. 新型 BCN 化合物的制备、表征和性能研究已成为研究热点. 研究人员依据理论计算选取各种不同的原料, 采用多种合

成方法制备出了各种成分和结构的 BCN 化合物 (薄膜、纳米棒、粉末). 制备方法有先驱体氮化法^[3]、固相热解法^[4]、化学气相沉积法 (CVD)^[5]、物理气相沉积法 (PVD)^[6]、高温高压法^[7]、冲击合成 (机械球磨) 法^[8] 等, 但目前得到的多为富碳的 BCN 化合物, 尤其对 BC_2N 化合物的理论和实验研究较广泛, 而对富硼、

氮 BCN 化合物的合成还鲜见报道. 在 B-C-N 三元系的富硼、氮区可能存在一些新的物相, 这些新相可能具有与富碳 BCN 化合物不同的新的物理、化学性质.

目前 BCN 化合物优异而独特的发光特性已得到了一些实验研究结果的证实, 其发光特性可通过其组成、相结构、形貌等进行调整和控制. 1991 年, Kawaguchi 等^[9] 最早发现 CVD 法制备的 BN(C, H) 室温下被 310nm 波长光激发时光致发光范围较宽 (300 ~ 500nm), 在 375nm (3.3eV) 处光强度最大, 用肉眼就可观察到白-蓝色的光. Watanabe 等^[10] 报道了 BC₂N 薄膜的发光现象, 在 4.2K 和室温均观察到了波长在 580 ~ 600nm 的光致发光峰. 对用电子回旋波共振 (ECWR) 等离子辅助沉积得到的纳米晶立方相 B₄₂C₃₃N₂₅ 薄膜, Cao 等^[11] 在室温下用 380nm 波长的光对其进行激发时, 在 430nm 处观察到了很强的光致发光峰, 说明其带隙约为 3.0eV. He 等^[12] 发现高温高压合成的正交 B₂CN 在 302nm 波长光的激发下也具有较宽的发光特性, 发光范围较宽 (350 ~ 450nm), 峰值为 374nm, 对应带隙为 3.2eV, 明显大于层状 BC₂N^[10] 的带隙, 而与纤锌矿型 GaN 的发光光谱接近. Bai 等^[13] 报道了用 HFCVD 法合成的大范围有序生长的 BCN 纳米纤维和富硼纳米管的室温光致发光现象. 随 BCN 纳米纤维/纳米管组成的不同, 发光峰的波长在 470 ~ 390nm 的范围变化, 表现出很强且可调的蓝光、紫光发光现象. Terrones 等^[14] 研究证实了一束均匀结构的 BC_xN 纳米管的半导体光学性质. Yin 等^[2] 合成并研究了单根多孔 BCN 管纤维的阴极发光性能和带隙结构, 发现该材料在 319nm 处有很强的紫外发光峰, 说明其带隙为 3.89eV. 可以预见, 作为一类新型的光学材料, BCN 化合物将有望在未来的光致发光、电致发光、发光二极管、透光材料等领域获得广泛应用.

通过适宜的有机元素聚合体热解转换制备多元陶瓷是控制材料结构和性能演化的极具前途的方法^[15]. 本工作以三聚氰胺 C₃N₆H₆ 和硼酸 H₃BO₃ 为原料合成了 C₃N₆H₆(H₃BO₃)₂ 先驱体, 通过使其在高温氮气氛下热解制备出了不同组成的富硼、氮 BCN 化合物, 并对其光致发光性能进行了研究.

1 实验

1.1 实验过程

原料为分析纯三聚氰胺 C₃N₆H₆ 和硼酸 H₃BO₃. 向 400cm³ 约 60℃ 的去离子水中加入 11.71g 硼酸使之完全溶解, 继续加热至 95℃ 后加入 8g 三聚氰胺, 同时开始搅拌并维持水温在 95℃. 15min 后停止搅拌, 在室温放置自然冷却, 12h 后析出白色纤维状 C₃N₆H₆(H₃BO₃)₂ 晶体. 经抽滤、干燥后, 将 C₃N₆H₆(H₃BO₃)₂ 先

驱体装在石墨坩锅中, 置于真空石墨电阻炉内, 在流动氮气氛 (纯氮 99.99%, 流量 2L/min) 中于一定温度保温 3h 进行热解. 热解产物经热处理 (550℃ 空气中保温 2h) 除去可能的游离碳后得到 BCN 化合物.

1.2 表征

采用 ARL X'TRA X 射线衍射仪对 BCN 化合物进行物相分析, 衍射仪采用 Cu Kα 靶, λ = 0.15406nm, 管电压/管电流为 40kV/40mA, 步长 0.02°, 扫描速度 8°/min. BCN 化合物的红外光谱由 Nicolet Nexus 670 红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片法. 采用 VG ESCALAB MK-2 型多功能 X 光电子能谱仪分析 BCN 化合物的元素组成和价键结构. 采用日本 JEOL 公司 JSM-5900 型扫描电镜和 JEM-2010 型高分辨透射电镜 (HRTEM, 加速电压 200kV) 观察 BCN 化合物的形貌和显微结构. 用 Perkin-Elmer LS-50B 型荧光光谱仪测试所合成的 BCN 化合物的室温光致发光 (PL) 性能, 入射和出射狭缝均为 10nm.

2 结果与讨论

2.1 BCN 化合物的表征

C₃N₆H₆(H₃BO₃)₂ 热解制备 BCN 化合物的过程可表示为:

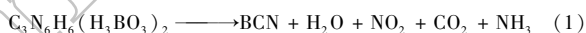


图 1 是不同温度热解产物的 XRD 图谱. 由图可见, 热解产物中均只存在乱层石墨结构 BCN 化合物的两个宽的特征衍射峰 (002) 和 (100)^[3,16], 随热解温度的升高, 两个衍射峰的宽度和位置基本没有变化, 说明在 1000℃ 以上热解均可得到较纯的 BCN 化合物.

图 2 是不同温度热解产物的红外光谱图. 由图可见, 所有热解产物的红外结果基本相同, 均只在 1380、

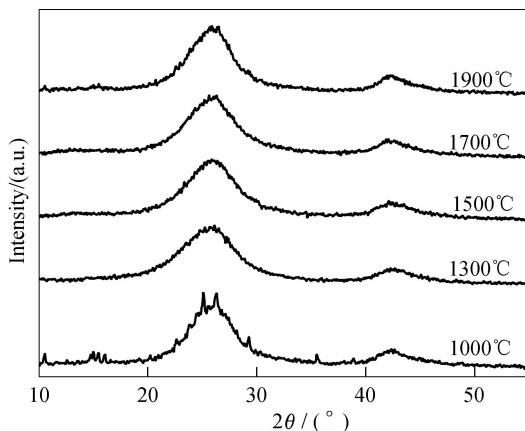


图 1 不同温度热解产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products pyrolysed at different temperatures

793 和 3403cm^{-1} 附近出现明显的吸收峰,随热解温度的升高, 1380cm^{-1} 附近的峰逐渐细化、变尖. 3418cm^{-1} 处吸收峰是自由 NH_2 基团的伸缩振动引起的, 793cm^{-1} 处的峰归属于 B-C-N 环的面外弯曲振动^[8], 1380cm^{-1} 处的吸收峰在低波数方向带有肩膀,发生了明显的宽化. 由于对应于 B-C 键和 C-N 键的吸收峰分别位于约 1100cm^{-1} ^[17] 和 $1020 \sim 1220\text{cm}^{-1}$ ^[6,18], 所以 1380cm^{-1} 处的宽峰可认为是 B-N 、 B-C 、 C-N 三种化学键共同作用的结果. 由上述结果可见, 1000°C 以上热解的产物中均含有 B-C 、 B-N 和 C-N 三种化学键,说明得到了 B 、 C 、 N 原子级水平杂化的三元 BCN 化合物,而不是 $h\text{-BN}$ 和石墨的混合物.

为准确测定不同温度热解得到的 BCN 化合物的组成元素及其化学键合态,实验通过 X 射线光电子能谱测定它们的 $1s$ 电子的结合能, X 射线源为 $\text{Mg K}\alpha$ 射线,扫描步长为 -0.50eV ,以吸附烃类的 $\text{C}1s$ (284.6eV) 谱线为标准,对样品进行荷电校正. 表 1 是不同温度热解得到的 BCN 化合物的 XPS 元素分析结果. 由表可见,在这些 BCN 化合物中除 B 、 C 、 N 元素外还含有一定量的 O 元素, B 、 N 含量均明显高于 C 含量,说明得到了富 B 、 N 的 BCN 化合物,其中的 O 主要来源于表面吸附氧和结构中尚未完全脱除的氧,而且随着热解温度的升高, BCN 化合物中的 B 、 N 含量逐渐增大, C 含量逐渐减小, O 含量也随着结构氧的进一步脱除而明显减小.

以 1900°C 热解得到的 BCN 化合物为例,利用各元素结合能的化学位移分析 B 、 C 、 N 元素之间的化学键合态,以进一步验证是否得到了原子级水平杂化的三元 BCN 化合物. 图 3(a) 为 1900°C 热解得到的 BCN 化合物的 XPS 全谱. 由表 1 可知其 B 、 C 、 N 的原子比为 $3.397:1.000:3.246$, 故可认为其近似组成为 B_3CN_3 . 用 $\text{SCALab SpecDaq (V 1.3.2)}$ 软件分别对 $\text{C}1s$ 、 $\text{B}1s$ 和 $\text{N}1s$ 谱进行了退卷积处理,拟合图谱分别如图 3(b)、(c) 和 (d) 所示. 三个谱的半高宽均在 2.0eV

左右,明显大于石墨和 BN 的半高宽,说明 B_3CN_3 化合物中 B 、 C 、 N 均至少存在两种化学键态. 在 $\text{C}1s$ 谱中,结合能为 284.6eV 的最强峰对应于 C-C 键^[6,19], 低能侧的 284.0eV 峰和高能侧的 286.1eV 峰分别归属于 C-B 键^[17,19] 和 C-N 键^[19], 此外还存在一个强度非常弱的 C-O 键的峰 (288.5eV)^[20]. 在 $\text{B}1s$ 谱中, 190.2eV 的峰归属于 B-N 键^[6,17]. 由于 C 原子的电负性比 N 原子小,故 189.5eV 的较低结合能的峰可归因于 B-C 键^[6,19,21]. 192.0eV 的峰对应于 B-O 键^[22], 同样其强度也是最低的,故可将 B_3CN_3 化合物中的氧忽略. 在 $\text{N}1s$ 谱中, 397.3 和 397.9eV 的峰分别归属于 N-B 键和 N-C 键^[23]. 上述结果进一步证实了 B_3CN_3 化合物中含有 B-C 、 B-N 和 C-N 化学键,即 B 、 C 、 N 元素中的任一元素与其它两种元素都发生了化学键合, B 、 C 、 N 元素是以原子级水平化合形式存在的,而不是 $h\text{-BN}$ 和石墨的简单混合物.

图 4 为 1900°C 热解得到的 B_3CN_3 化合物的扫描电镜照片,由图可见, B_3CN_3 化合物具有与先驱体相似的形貌,呈棒状或纤维状,表面光滑,直径在 $1 \sim 20\mu\text{m}$ 之间.

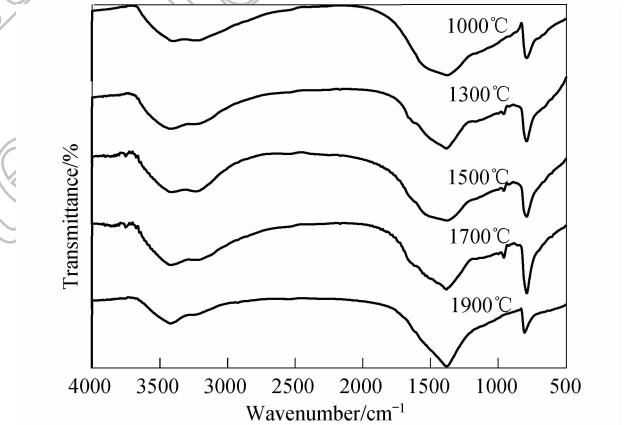


图 2 不同温度热解产物的红外光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of the products pyrolysed at different temperatures

表 1 不同温度热解得到的 BCN 化合物的化学组成
Table 1 Chemical composition of BCN compounds pyrolysed at different temperatures

Pyrolysis temperature/ $^\circ\text{C}$	at%				Stoichiometric proportion of BCN
	B	C	N	O	
1000	35.66	15.83	26.32	22.19	2.253:1.000:1.663
1300	36.61	13.39	30.23	19.77	2.733:1.000:2.257
1500	36.84	13.61	30.10	19.46	2.707:1.000:2.212
1700	37.56	12.64	31.46	18.34	2.971:1.000:2.488
1900	39.50	11.63	37.75	11.12	3.397:1.000:3.246

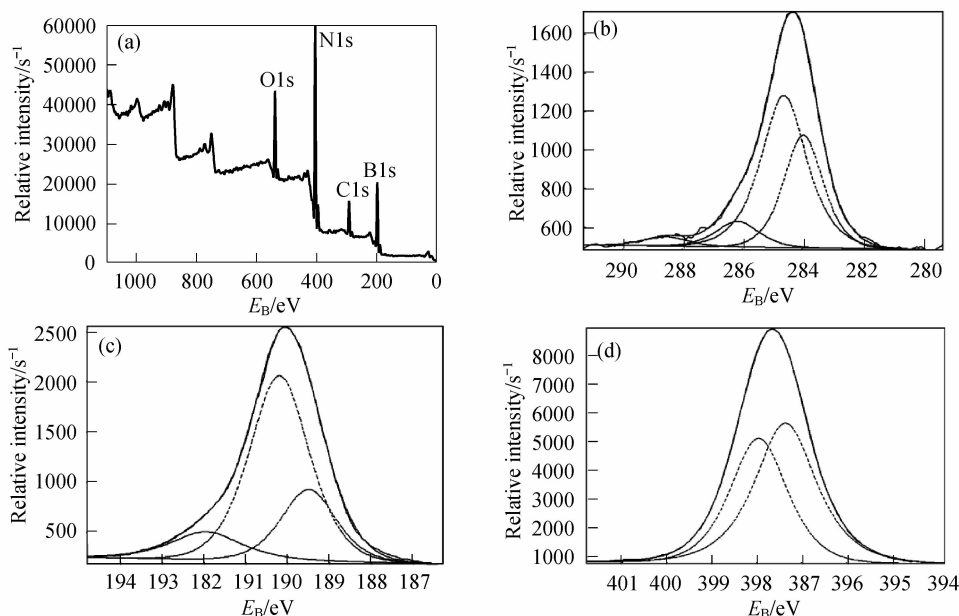


图3 1900℃热解得到的BCN化合物的XPS全谱(a)和C1s(b)、B1s(c)和N1s(d)的拟合谱
Fig.3 XPS survey spectrum(a) of the BCN compound(pyrolysed at 1900℃) and the deconvoluted spectra of C1s(b), B1s(c) and N1s(d)

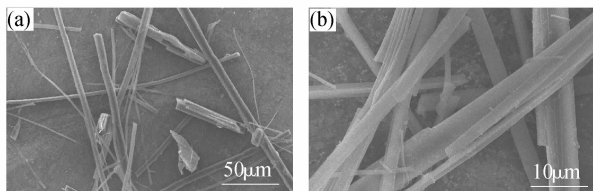


图4 B_3CN_3 化合物的SEM照片
Fig.4 SEM images of the B_3CN_3 compound

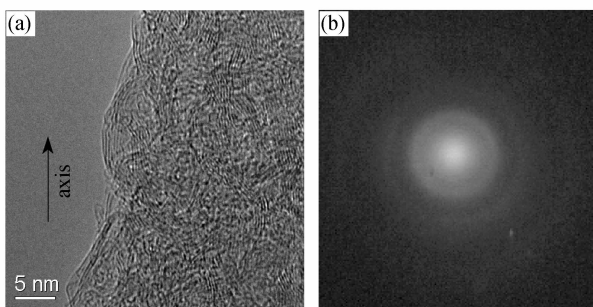


图5 B_3CN_3 化合物的HRTEM图像(a)和选区电子衍射花样(b)
Fig.5 HRTEM image(a) and SAED pattern(b) of the B_3CN_3 compound

图5是 B_3CN_3 化合物的高分辨图像。由图可见,棒状的 B_3CN_3 化合物是由相互交织的平均直径在2nm左右的纳米纤维构成。其选区电子衍射花样是衍射环,说明为多晶结构。

2.2 BCN化合物的光致发光性能

图6是不同温度热解得到的BCN化合物的PL谱。由于试样均在310nm(4.0eV)波长出现最强烈吸收,故以310nm作为激发波长,图中620nm处的峰为

倍频峰,与试样无关。由图可见,这五种BCN化合物呈现出相似的光致发光现象,即均在340~450nm和670~705nm出现两个很强的光致发光峰,表明这五种BCN化合物均为宽带隙半导体。目前的文献中尚未见BCN化合物在700nm附近存在光致发光峰的报道,说明这些富B、N的BCN化合物组成和结构与其它文献合成的BCN化合物不同。随着热解温度的升高,短波长的发射峰波长基本呈逐渐减小的变化趋势,这可能与BCN化合物化学组成的变化有关。由表1可知,随热解温度的升高,BCN化合物的B、N含量增大,C含量减小,禁带变宽,故发射峰的中心向短波长方向移动。此外,某些BCN化合物的发射峰还出现了双峰或肩膀,这可能是由于化学组成的不均匀性造成的。由此可以预见,如果能够精确控制BCN化合物的组成,就可使光致发光峰更窄和向长波方向移动;同时这些具有宽带隙的BCN化合物也展现出在发光材料领域的广阔应用前景。

由图6可见,这些BCN化合物的两个发射峰均具有非对称的形状,在短波长一侧强度急剧增大,而在长波长一侧强度缓慢降低,呈现明显的宽化现象。说明这些BCN化合物的光致发光过程可能存在多个通道。在先驱体非平衡热解过程中,类石墨结构的平面层被B和N原子随机楔入,而且B、C、N原子扩散到各自的理想晶格位的速率也各不相同,从而导致BCN化合物结构中存在一定的缺陷,而且缺陷能级广泛分布在其电子能带结构中,这可能是这些BCN化合物的光致发光峰发生明显宽化的主要原因。同时,

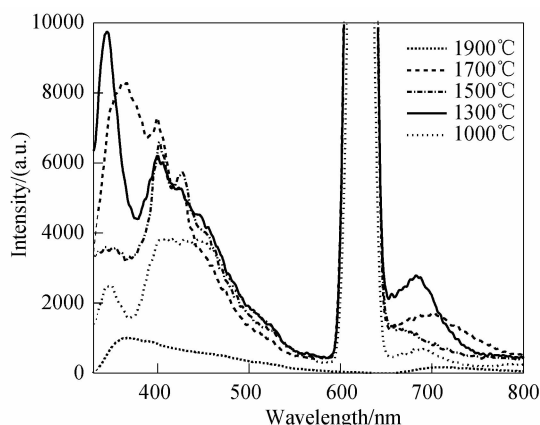


图6 不同温度热解得到的 BCN 化合物的室温光致发光光谱
Fig. 6 Room-temperature photoluminescence spectra of the BCN compounds pyrolysed at different temperatures

由于六方 BCN 结构的带隙能一般小于 1.6eV ^[24], 如此宽的带隙也说明在这些 BCN 化合物中可能存在一定量的立方相. 由图 5 可以看出, 在 B_3CN_3 化合物中纳米纤维发生了显著的弯曲和交织, 这会导致类石墨结构网络形成一些 sp^3 键合^[25]. 波长在 700nm 左右的发光峰可能就是由这些 sp^3 键合的结构引起的, 而 BCN 纤维的量子限域效应会促进缺陷捕获态的形成从而导致强的发光.

3 结论

1) 以合成的纤维状 $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ 为先驱体, 通过使其在 1000°C 以上高温氮气氛围下热解制备出了不同组成的乱层石墨结构富硼、氮 BCN 化合物.

2) 随热解温度的升高, BCN 化合物中的 B、N 含量逐渐增大, C 含量逐渐减小. BCN 化合物的晶体形状为棒状或纤维状, 与先驱体相似, 它是由相互交织的平均直径在 2nm 左右的纳米纤维构成的.

3) 在 1000°C 以上热解得到的 BCN 化合物均为宽带隙半导体, 具有相似且强烈的光致发光现象, 即均在 $340\sim 450\text{nm}$ 和 $670\sim 705\text{nm}$ 出现两个很强的呈明显宽化的光致发光峰. 随热解温度的升高, BCN 化合物的 C 含量减小, 禁带变宽, 短波长的发射峰波长基本呈逐渐减小的变化趋势. BCN 化合物结构中存在一定的缺陷, 从而使光致发光峰发生明显宽化. 较宽的带隙说明这些 BCN 化合物中形成了一定量的立方相.

参考文献:

[1] Kawaguchi M. *Advanced Materials*, 1997, **9**(8): 615-625.

[2] Yin L W, Bando Y, Golberg D, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(47): 16354-16355.
[3] Kawaguchi M, Kawashima T, Nakajima T. *Chemistry of Materials*, 1996, **8**(6): 1197-1021.
[4] Sauter D, Weinmann M, Berger F, *et al.* *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(7): 2859-2870.
[5] Hegemann D, Riedel R, Oehr C. *Thin Solid Films*, 1999, **339**(1-2): 154-159.
[6] Kim D H, Byon E, Lee S, *et al.* *Thin Solid Films*, 2004, **447-448**: 192-196.
[7] Knittle E, Kaner R B, Jeanloz R, *et al.* *Physical Review B (Condensed Matter)*, 1995, **51**(18): 12149-12156.
[8] 白锁柱, 姚斌, 黄保坤, 等. *高等学校化学学报*, 2005, **26**(5): 811-815.
[9] Kawaguchi M, Nozaki K, Kita Y, *et al.* *Journal of Materials Science*, 1991, **26**(14): 3926-3930.
[10] Watanabe M O, Htoh S, Sasaki T, *et al.* *Physical Review Letters*, 1996, **77**(1): 187-189.
[11] Cao Z X, Liu L M, Oechsner H. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2002, **20**(6): 2275-2280.
[12] Tian Y J, He J L, Yu D L, *et al.* *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2002, **157**(1-2): 245-251.
[13] Bai X D, Wang E G, Yu J. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(1): 67-69.
[14] Terrones M, Golberg D, Grobert N, *et al.* *Advanced Materials*, 2003, **15**(22): 1899-1903.
[15] Bill J, Aldinger F. *Advanced Materials*, 1995, **7**(9): 775-787.
[16] Hubacek M, Sato T. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **114**(1): 258-264.
[17] Zhou Z F, Bello I, Lei M K, *et al.* *Surface and Coatings Technology*, 2000, **128-129**: 334-340.
[18] Linss V, Rodil S E, Reinke P, *et al.* *Thin Solid Films*, 2004, **467**(1-2): 76-87.
[19] Wada Y, Yap Y K, Yoshimura M, *et al.* *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**(3): 620-624.
[20] Ling H, Wu J D, Sun J, *et al.* *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**(9): 1623-1628.
[21] Etou Y, Tai T, Sugiyama T, *et al.* *Diamond and Related Materials*, 2002, **11**(3-6): 985-988.
[22] Perrone A, Caricato A P, Luches A, *et al.* *Applied Surface Science*, 1998, **133**(4): 239-242.
[23] Laidani N, Anderle M, Canteri R, *et al.* *Applied Surface Science*, 2000, **157**(3): 135-144.
[24] Liu A Y, Wentzovitch R M, Cohen M L. *Physical Review B (Condensed Matter)*, 1989, **39**(3): 1760-1765.
[25] Bourgeois L N, Bursill L A. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties*, 1997, **76**(4): 753-768.