

BCN 非晶电性的实验研究*

陈万金, 孙颖, 华中, 李海波

(四平师范学院, 辽宁四平 136000)

摘要:以六方 BN 和石墨粉为原料, 通过机械球磨的方法制备出非晶 BCN 粉, 在 1470 K, 10^{-5} Torr 的条件下, 对非晶 BCN 粉进行烧结, 获得了块状非晶 BCN 化合物, 对其电导率测量的结果表明: 在从室温到 560 K 范围内, 它属于半导体, 能隙为 0.11 eV, 在 560 K ~ 740 K 内, 它属于半金属。

关键词:非晶半导体; BCN; 半金属

中图分类号: O471.4

文献标识码: A

文章编号: 1008-5092(2001)01-0043-02

石墨和六方 BN 在结构上的相似性和电性上的相反性一直激励着人们进行硼-碳-氮(B-C-N)化合物合成方面的研究工作, 由于石墨具有半金属特性, 能形成许多参杂化合物, 六方 BN 是一种含有极有限的参杂成份的绝缘体, 所以, 这种化合物的导电性和参杂特性可望介于石墨和六方 BN 之间, 而其力学性质与金刚石和立方 BN 相似^[1-2]。因此, 开展 B-C-N 化合物的制备和性能的研究具有重要的潜在应用价值, 在过去的几年里, 以 BCl_3 、 CCl_4 、 N_2 和 H_2 , 或者氰甲烷和三氯化硼为原料, 通过气相沉积的方法(CVD)已经制备出了各种化学结构的 B-C-N 薄膜^[3-4], 这些 B-C-N 薄膜具有类石墨层状结构, 不同的能隙及导电类型的半导体的特性^[5-6], Liu 等对这种类石墨层状结构 BCN 薄膜的原子排列和电子结构进行了理论研究^[2], 给出了具有三种能隙的三种可能的原子排列, 其中具有半导体能隙的两种排列已有了其定性的实验结构的报道。

据我们所知, 由于石墨和六方 BN 的化学惰性, 迄今为止有关通过固态反应合成 B-C-N 化合物, 包括非晶 B-C-N 固体的报道尚未见到, 本工作以六方 BN 和石墨粉为原料, 通过机械球磨的方法, 制备出非晶 B-C-N 化合物, 它将成为一种新的生产块状 B-C-N 半导体和超硬材料的原料^[1]。

1 实验方法

将摩尔比为 1:1 的石墨和六方 BN 粉的混合物装入球磨罐中, 球料比为 20:1, 在氩气的保护下进行机械球磨, 每隔 5 h 停机一次, 取出适量样品进行测试分析, 为了制备块状 B-C-N 化合物, 将球磨 120 h 后的原料取出, 压制直径为 12 mm, 厚度为 2 mm 的圆柱压块, 然后在 10^{-5} Torr, 570 K ~ 1470 K 范围内对压块等温烧结 1 h, 利用 X-射线衍射仪(XRD), (D/max-RA, Cu 靶)和透射电镜(TEM)对样品进行结构分析, 用直流四电极电阻测量仪对块状样品在各种温度下的电导率进行测量, 温度的控制与测量由镍铬-镍铝热电偶和自动温控仪完成。

2 结果与讨论

图 1 给出了在不同温度下烧结成的块状非晶 BCN 的室温电导率。显然, 它处于半导体的电导率范围内, 并且随着烧结温度的升高而增大, 在 1070 K, 块状非晶 BCN 的电导率随着烧结温度变化的曲线分为两部分。图 2(a)、(b)分别为在 930 K、1470 K 下烧结成的块状非晶 BCN 的 TEM 的明场照片。图 2(a)表明, 在 930 K 烧结成的块状非晶 BCN 是由纳米尺寸的非晶 RCN 颗粒组成的, 具有许多颗粒边界, 所以, 它是一种纳米非晶 BCN

* 收稿日期: 2000-10-19

作者简介: 陈万金(1957-), 男, 吉林省通化市人, 四平师范学院副教授。

固体,但在图 2(b)中没有发现明显的颗粒边界,这说明在 1470 K 烧结成的块状非晶 BCN 是一种均匀的非晶固体。因此,在 1070 K 以下,块状非晶 BCN 的室温电导率随着温度的升高而增大可以归因为由独立的纳米非晶 BCN 颗粒之间通过热扩散反应而形成的晶界引起的;在 1070 K 以上,归因为纳米非晶固体中颗粒迅速增大而大量晶界消失。

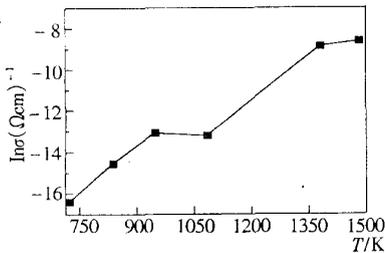


图 1 块状 BCN 非晶室温电导率随温度的变化
Fig.1 Room-temperature conductivity of the amorphous BCN cylinders sintered at various sintering temperatures

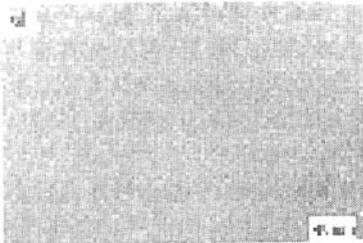


图 2 在 930 K(a)和 1470 K(b)下烧结成的块状 BCN 非晶的 TEM 明场照片
Fig.2 TEM images of bright field of the bulk amorphous BCN compound formed by sintering at (a)930K and (b)1470K

图 3 给出了经 1470 K 烧结成的非晶 BCN 压块的电导率随着温度变化的曲线,它显示出半导体的特性。然而,与类石墨 B-C-N 晶体的情况不同^[7],此块状非晶 BCN 的电导率-温度曲线难以用单一的线性函数拟合,而是用两个线性函数拟合而成。根据两直线的斜率,可得到在室温到 560 K 范围内,非晶 BCN 半导体的能隙为 0.11 eV,在 560 ~ 740 K,能隙为 0.01 eV。根据实验所测得的电导率和能隙,块状非晶 BCN 在室温到 560 K 范围内具有窄能隙的半导体的特性;在 560 ~ 740 K 的范围内属于半金属,因为在这个温度范围内 $kT \geq 0.01$ eV。在 560 K 附近,块状非晶 BCN 中发生

了半金属-半导体转变,其 XRD 的结果表明,在电导率测量过程中,当加热到 740 K 以后,块状非晶 BCN 仍处于非晶态,如图 4 所示。所以,这种转变不能归因于非晶 BCN 的结构相变,而应归因于它的能带的交叠,这种能带交叠可能是由于温度的增加所引起的。

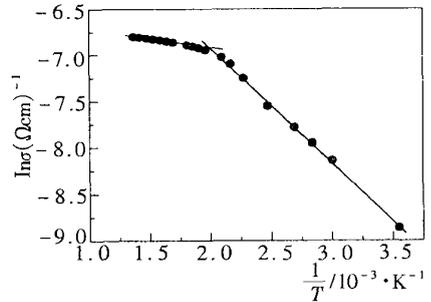


图 3 经 1470 K 烧结成的块状 BCN 非晶的电导率随温度的变化曲线
Fig.3 Change of conductivity of the bulk amorphous BCN compound obtained at sintering temperature of 1470 K with temperature

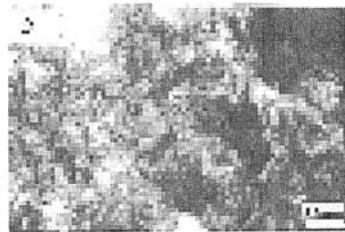


图 4 在 1470 K 烧结成的块状 BCN 非晶的 XRD 图
Fig.4 XRD pattern of the bulk amorphous BCN sintered at 1470 K

根据非晶态的能带理论,已报道的实验结果^[2-6]以及前面的分析和讨论,我们推断,这种块状非晶 BCN 是一种 n 型半导体,它的电导率主要来自于非晶化合物中扩展态电子的贡献。

3 结论

以六方 BN 和石墨粉为原料,通过机械球磨的方法制备出了非晶 BCN 粉。在 1470 K, 10^{-5} Torr 的条件下,对非晶 BCN 粉进行烧结,获得了块状非晶 BCN 化合物。对其电导率测量的结果表明:在室温到 560 K 范围内,它属于半导体,能隙为 0.11 eV;在 560 K ~ 740 K 内,它属于半金属。

(下转第 47 页)

4 理论曲线适用范围及结论^[3]

(1)从以上两图中可以看出,毛涤及涤棉混纺织物的折皱回复性能与涤纶混纺比的关系均满足 $k=2$ 理论曲线。

(2)本理论曲线适用于混纺纤维的应力与应

变在一定范围具有的线性关系,即线性粘弹性,以上两例中毛、涤、棉在一定的受力范围内均满足此条件。

(3)由于混纺中纤维以及纱线间具有一定的作用力及少量纤维的粘弹性形变等原因,会使实测与理论曲线有一定的差异。

参考文献:

- [1] 赵书经.纺织材料实验教程[M].北京:纺织工业出版社,1987.
- [2] 李汝勤,宋心远.纤维与纺织品的测试原理与仪器[M].上海:中国纺织大学出版社,1994.
- [3] 姚穆,周锦芳.纺织材料学[M].北京:纺织工业出版社,1988.

The Theoretical Analysis of Wrinkle Recovery of Polyester-Wool Fabrics

MIN Ting-yuan¹, LIAN Jun²

(1. Yancheng Fibre Inspection Office, Jiangsu Yancheng 224001, PRC; 2. Department of Textile Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

Abstract: This article puts forward a theoretical model of the wrinkle recovery of the polyester-wool fabrics based on the standard wrinkle recovery test. After several tests, this theoretical curve can be successfully applied to the polyester-cotton fabrics.

Keywords: polyester-wool fabrics; wrinkle recovery; theory curve

(上接第 44 页)

参考文献:

- [1] Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids[J]. Science, 1989, 245(6): 841 ~ 843.
- [2] Liu A Y, Wentzcovitch R M, Cohen M L. Atomic arrangement and electronic structure of BC₂N[J]. Phys Rev B, 1989, 39(2): 1760 ~ 1764.
- [3] Badzian A R, Niemysky T, Olkusnik E. Preparation of B-C-N crystal with graphite-like structure by chemical vapor deposition, Proceedings of the International Conference on Chemical Vapor Deposition, ed by F A[J]. Glaski(American Nuclear Society, Hinsdale, IL), 1972. 747 ~ 750.
- [4] Watanabe M O, Itoh S, Mizushima K. Bonding characterization of BC₂N thin films[J]. J Appl Phys, 1955, 78(2): 2880 ~ 2884.
- [5] Pryor R A W. Carbon-doped boron nitride cold cathodes, Appl[J]. Phys Lett, 1996, 68(7): 1602 ~ 1605.
- [6] Kaner R B. Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure[J]. Mater. Res. Bull, 1987, 22(4): 399 ~ 402.
- [7] Knittle E, Kanner R B, Cohen M L, et al. High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic C-B-N solid solution[J]. Phys. Rev. B, 1995, 51(8): 2149 ~ 2953.

Experimental Investigation on the Conductivity of the Amorphous BCN

CHEN Wan-jin, SUN Ying, HUA Zhong, LI Hai-bo

(Siping Normal College, Liaoning Siping 136000, PRC)

Abstract: Amorphous BCN powders were prepared by mechanical milling with hexagonal boron nitride and graphite as starting material. A bulk amorphous BCN compound was produced by sintering the as-milled amorphous BCN powders in a vacuum of 10^{-5} Torr at a temperature of 1470 K. The conductivity measurement for the bulk amorphous BCN compound showed that it behaves as a semiconductor with band gap energy of 0.11 eV for temperatures ranging from room temperature to 560 K and a semimetal for temperatures between 560 and 740 K.

Keywords: amorphous semiconductor; semimetal; BCN