

06 Получение покрытий гексагонального нитрида бора из концентрированных растворов боратов щелочных металлов

© И.Н. Волков, А.М. Ковальский, Ж.С. Ермакова, Д.В. Барилюк, А.Б. Карabanова,
В.В. Калинина, А.С. Конопацкий, Д.В. Штанский, А.Т. Матвеев[¶]

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

[¶] E-mail: matveev59@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 20 октября 2020 г.

Принято к публикации 20 октября 2020 г.

Получены сплошные нанокристаллические покрытия гексагонального нитрида бора (*h*-BN) толщиной ~ 100–350 нм из высококонцентрированных водных растворов боратов Li и Na, обладающих хорошими пленкообразующими свойствами. Растворы боратов наносились на кремниевые подложки методом центрифугирования, высушивались на воздухе и обрабатывались в аммиаке при температуре 1300°C. Данный метод представляется перспективным для создания защитных покрытий (например, для защиты углеродных изделий от окисления при повышенных температурах).

Ключевые слова: нитрид бора, растворы боратов, *h*-BN-покрытия.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50570.18552

Гексагональный нитрид бора (*h*-BN) обладает уникальной комбинацией свойств. Высокая термическая стабильность в окислительных условиях, химическая инертность, высокие теплопроводность и электросопротивление, низкий коэффициент трения делают *h*-BN перспективным материалом для различных приложений. Одной из областей применения гексагонального нитрида бора является его использование в качестве защитных покрытий [1]. *h*-BN применяется в качестве гидрофобных [2] и антифрикционных покрытий [3], тонкие пленки *h*-BN позволяют пассивировать материал и предотвращать его окисление [3,4]. Кроме того, наноструктурированные покрытия *h*-BN обладают высокой удельной поверхностью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных носителей катализаторов [5].

Существуют два основных метода формирования покрытий *h*-BN: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [6] и физическое осаждение (PVD) [7]. Эти методы позволяют получать пленки *h*-BN заданной толщины и высокого кристаллического совершенства. Недостатками указанных методов являются высокая стоимость и токсичность используемых борсодержащих реагентов. Дешевыми и слаботоксичными реагентами для синтеза *h*-BN являются борная кислота и оксид бора. Эти материалы широко используются для производства порошков *h*-BN, однако они не позволяют получать тонкие и однородные покрытия *h*-BN, поскольку их водные или спиртовые растворы не обладают пленкообразующими свойствами. В результате этого покрытия *h*-BN получают островковыми и необходимо многократно повторять циклы нанесения растворов и их реакционного отжига [8]. В работе [9] показано, что борная кислота активно реагирует с аммиаком при комнатной температуре с образованием гидрата-

бората аммония, который взаимодействует с аммиаком с образованием нанокристаллического *h*-BN при температуре около 600°C. Однако борат-гидрат аммония также не может быть нанесен в виде пленки, поскольку он нерастворим в воде или спирте. Бораты щелочных или щелочно-земельных металлов являются малотоксичными и дешевыми реагентами для синтеза *h*-BN. Кроме того, в зависимости от боратобразующего металла и его концентрации в борате можно получать наноструктуры *h*-BN разных морфологий: графеноподобные листы, нанотрубки, нановолокна, нанопористый материал [10].

Настоящая работа посвящена изучению пленкообразующих свойств водных растворов боратов Li и Na, а также их реакции с аммиаком и образованию гексагонального нитрида бора.

Используемые реактивы имели квалификацию хч. Синтезированные в работе материалы изучались с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JSM7600F, JEOL, Япония), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (X-MAX, Oxford Instruments, Великобритания), рентгенофазового анализа (ДРОН-4-07, Буревестник, Россия), инфракрасной спектроскопии (ИКС) (Vertex 70, Bruker, США), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (DXR, Thermo Scientific, США) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (iCAP RQ ICP-MS, Thermo Scientific, США).

Водные растворы боратов Li и Na готовились путем совместного растворения их гидроксидов и борной кислоты. Такая методика позволяет многократно повысить концентрацию растворов боратов. Концентрация раствора, отвечающего составу тетрабората лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), в 50 раз превышала концентрацию насыщенного водного раствора, полученного при растворении кристаллическо-

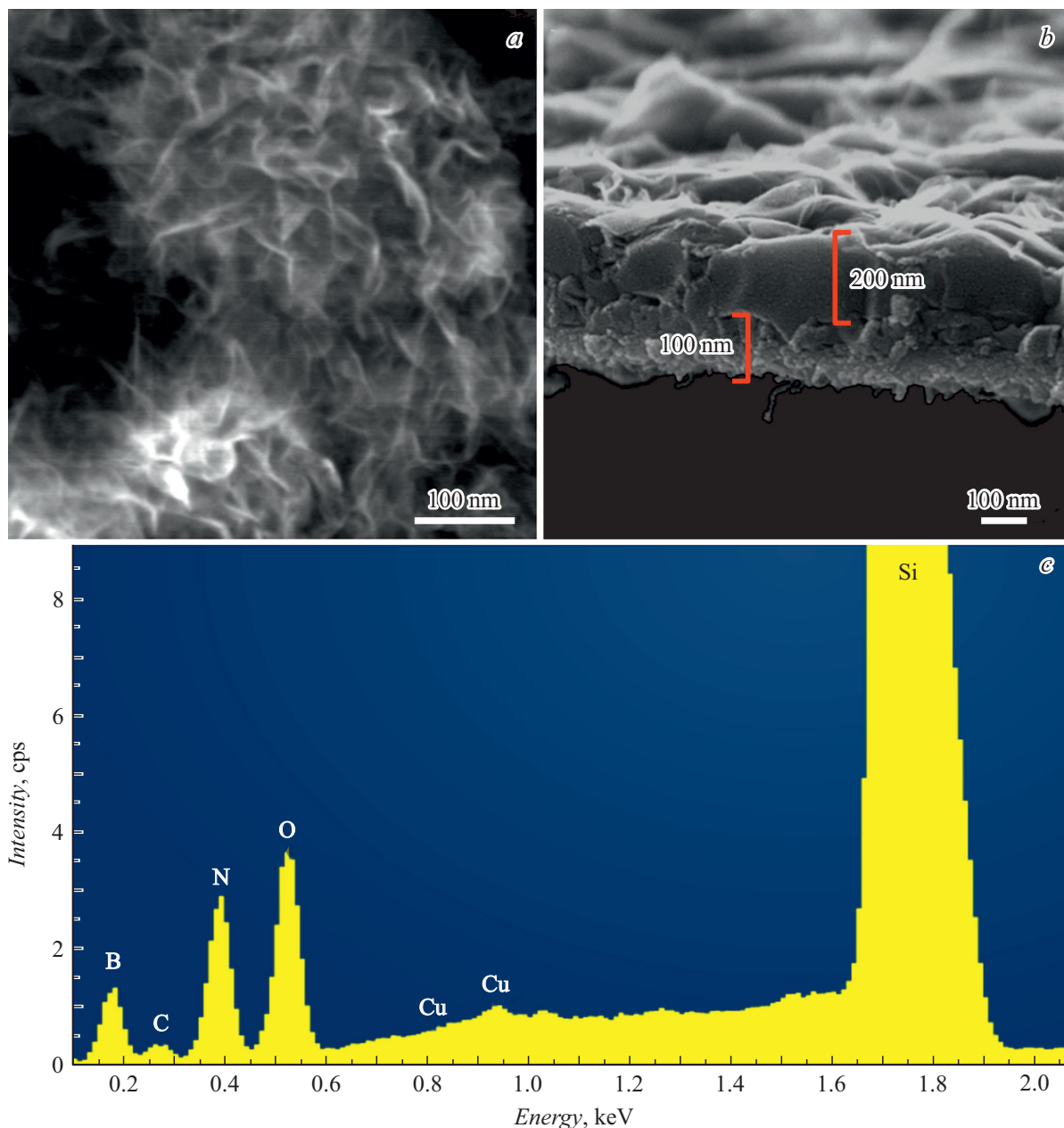


Рис. 1. *a, b* — СЭМ-изображения покрытий *h*-BN после обработки пленок боратов в аммиаке при 1300°C; *c* — ЭДРС пленки *h*-BN, полученной из бората $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$ при 1300°C.

го тетрабората лития. Плотность такого концентрированного раствора составила 1.25 g/cm^3 . Следует отметить, что большая разница в растворимости свидетельствует о различной структуре растворов. Были приготовлены концентрированные растворы с соотношением бора и щелочного металла B : Li(Na) от 1 : 1 (метаборат лития или натрия) до 5 : 1. Значение pH этих растворов уменьшалось от 9 (при соотношении B : Li(Na) = 1 : 1) до 7 (при соотношении B : Li(Na) = 5 : 1). Растворы с соотношением бора и щелочного металла 5 : 1 являлись неустойчивыми, что проявлялось в кристаллизации тетрабората в течение суток. Концентрированные растворы боратов, полученные методом нейтрализации

щелочи борной кислотой, обладают хорошими пленкообразующими свойствами. Растворы наносились на подложки из монокристаллического кремния методом центрифугирования и высушивались на воздухе. Таким методом были получены сплошные пленки толщиной около 100–350 nm.

Полученные пленки боратов нагревались в потоке аммиака со скоростью 5 K/min до температуры 1050 или 1300°C, выдерживались в изотермических условиях в течение 1 h и охлаждались с такой же скоростью. На рис. 1 представлены типичные СЭМ-изображения поверхности (*a*) и поперечного сечения (*b*) пленок, полученных из боратов $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$ и $\text{Na}_{25}\text{B}_{75}\text{O}_x$ при

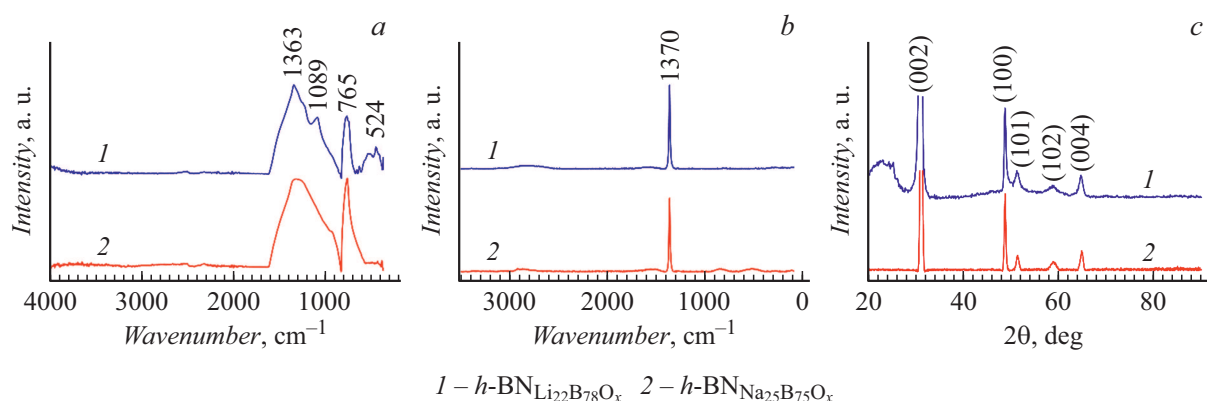


Рис. 2. Спектры ИКС (а), КРС (b) и рентгенограммы (с) порошков *h*-BN, полученных из боратов $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$ и $\text{Na}_{25}\text{B}_{75}\text{O}_x$ после обработки в аммиаке при 1300°C .

температуре 1300°C . На поверхности пленки (рис. 1, а) наблюдаются наноструктуры в виде листов, типичные для *h*-BN, синтезированного из боратов щелочных металлов [10]. Следует отметить, что влияния щелочного металла (Li или Na) на морфологию получаемых пленок не выявлено. Пленки формируются с образованием переходного слоя подложка–покрытие толщиной ~ 100 nm (рис. 1, б). Элементный состав полученных пленок был изучен методом ЭДРС. На рис. 1, с представлен энергодисперсионный рентгеновский спектр пленки *h*-BN, полученной из бората $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$ при 1300°C . В спектре наблюдаются выраженные пики, соответствующие B, C, N, O и Si. Интенсивный пик Si относится к подложке, а небольшие пики углерода и меди возникают соответственно от углеродного скотча, используемого для фиксации образца на держателе, и латунного держателя образцов. Анализ состава пленки показал, что она содержит около 20 at.% бора, 15 at.% азота и 10 at.% кислорода, что свидетельствует о наличии нитрида и оксида бора. В пленках, синтезированных при 1050°C , содержание кислорода выше и составляет 15 at.%. Следует отметить, что в пленках, приготовленных из бората натрия, содержание кислорода было примерно в 2 раза ниже, чем в пленках, приготовленных из бората лития, что может быть связано с меньшей стабильностью оксида натрия.

Для более детального изучения процесса конверсии боратов в нитрид бора концентрированные растворы боратов были высушены и полученные материалы были обработаны в аммиаке при тех же условиях, что и пленки боратов. На рис. 2 представлены результаты исследований боратов $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$ и $\text{Na}_{25}\text{B}_{75}\text{O}_x$, обработанных в аммиаке при 1300°C . По данным ИКС (рис. 2, а) основные пики приходятся на значения 1363 и 765 cm^{-1} , которые соответствуют продольным и поперечным колебаниям B–N-сетки в *h*-BN. В образце, приготовленном на основе бората лития, присутствуют пики в районе 1089 cm^{-1} , которые могут соответствовать колебаниям $\nu_3[\text{BO}_3]$. Пики, расположенные ниже 600 cm^{-1} , отвечают различным колебаниям связей O–B–O [9]. В спектрах

КРС (рис. 2, б) наблюдаются узкие пики с максимумом около 1370 cm^{-1} , характерные для *h*-BN. Рентгенограммы образцов (рис. 2, с) соответствуют фазе *h*-BN (COD #96-101-0603). *h*-BN, полученный из $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$, имеет широкие пики со смешанными индексами (101) и (102), что типично для турбостратного *h*-BN. Наличие широкого пика в районе 25 deg и повышение уровня фона в районе 40 – 60 deg, по-видимому, связаны с присутствием аморфного оксида бора. *h*-BN, полученный из $\text{Na}_{25}\text{B}_{75}\text{O}_x$, является нанокристаллическим. Таким образом, бораты номинального состава $\text{Li}_{22}\text{B}_{78}\text{O}_x$ и $\text{Na}_{25}\text{B}_{75}\text{O}_x$ при 1300°C вступают в реакцию с аммиаком с образованием нанокристаллического *h*-BN различной степени совершенства. *h*-BN, полученный из Li-бората, содержит примесь оксида бора.

Таким образом, показано, что высококонцентрированные водные растворы боратов Li и Na, полученные при совместном растворении их гидроксидов и борной кислоты, обладают хорошими пленкообразующими свойствами, позволяющими получать сплошные пленки с толщиной в пределах 100 – 350 nm. Установлено, что в результате термической обработки боратов в аммиаке при температуре 1300°C образуется гексагональный нитрид бора, степень кристалличности которого зависит от исходного бората: в случае бората лития образуется турбостратный *h*-BN, а в случае бората натрия — нанокристаллический. Покрытия *h*-BN на кремнии, синтезированные из высококонцентрированных боратов Li и Na, имеют на поверхности нанолиты, характерные для *h*-BN, полученного по бор-оксидному методу [10,11].

Финансирование работы

И.Н. Волков благодарит Министерство образования и науки РФ (программа повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“ № К2А-2018-039) за поддержку в части структурных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.V. Shtansky, K.L. Firestein, D.V. Golberg, *Nanoscale*, **10** (37), 17477 (2018).
- [2] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Langmuir*, **29** (24), 7529 (2013).
- [3] X. Li, J. Yin, J. Zhou, W. Guo, *Nanotechnology*, **25** (10), 105701 (2014).
- [4] Z. Liu, Y. Gong, W. Zhou, L. Ma, J. Yu, J.C. Idrobo, J. Jung, A.H. MacDonald, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, *Nature Commun.*, **4** (1), 2541 (2013).
- [5] H. Zhao, J. Song, X. Song, Z. Yan, H. Zeng, *J. Mater. Chem. A*, **3** (12), 6679 (2015).
- [6] H. Chou, S. Majumder, A. Roy, M. Catalano, P. Zhuang, M. Quevedo-Lopez, L. Colombo, S.K. Banerjee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (51), 44862 (2018).
- [7] M. Singh, H. Vasudev, R. Kumar, *Mater. Today: Proc.*, **26** (2), 2277 (2020).
- [8] Y. Zhou, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **24** (5), 1400 (2014).
- [9] A.T. Matveev, E.S. Permyakova, A.M. Kovalskii, D. Leibo, I.V. Shchetinin, K.I. Maslakov, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, A.S. Konopatskya, *Ceram. Int.*, **46** (12), 19866 (2020).
- [10] A.T. Matveev, K.L. Firestein, A.E. Steinman, A.M. Kovalskii, I.V. Sukhorukova, O.I. Lebedev, D.V. Shtansky, D. Golberg, *J. Mater. Chem. A*, **3** (41), 20749 (2015).
- [11] A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, O.I. Lebedev, I.V. Sukhorukova, K.L. Firestein, A.E. Steinman, D.V. Shtansky, D. Golberg, *CrystEngComm*, **18** (35), 6689 (2016).