

Własności azotku boru i metody jego otrzymywania

W s t ę p

Azotek boru znajduje w elektronice zastosowanie głównie jako materiał, z którego wytwarzane są stałe płytkowe źródła boru dla procesów dyfuzji oraz jako izolator o dobrym przewodnictwie cieplnym. Stosuje się go w postaci kształtek, uzyskiwanych przez mechaniczną obróbkę wyprasek, otrzymywanych przez prasowanie w wysokiej temperaturze proszku heksagonalnej odmiany azotku boru.

Zaletą azotku boru jako źródła dyfuzji boru jest jego nietoksyczność i obojętność chemiczna, co stanowi ogromną wygodę w stosowaniu. Inne związki boru stosowane jako dopanty są aktywne chemicznie i tak np. BBr_3 i BCl_3 są żrące, B_2O_3 jest silnie higroskopijny, a B_2H_6 jest toksyczny. Przewodnictwo cieplne bardzo czystego azotku boru jest bliskie przewodnictwu ceramiki berylowej, lecz zależy silnie nie tylko od parametrów spiekania, ale i metody syntezy azotku boru. Ciekawą własnością azotku boru jest duża anizotropia przewodnictwa cieplnego. Własność ta umożliwia różnorodne zastosowania takie, jak np. „ciepłowody” lub płytki podłożowe o ukierunkowanym przewodnictwie.

Oprócz wyżej wymienionych zastosowań, które są głównym przedmiotem zainteresowań autorów, azotek boru jest stosowany jako katalizator w petrochemii, nośnik katalizatora w katalizie wysokotemperaturowej, materiał na ceramikę wysokotemperaturową, składnik kompozytów oraz jako surowiec do produkcji borazonu, który jest azotkiem boru o strukturze diamentu i zbliżonej twardości.

W artykule przedstawiono podstawowe własności α -BN i ceramiki z azotku boru oraz nową metodę sterowanej syntezy heksagonalnego azotku boru.

1. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE AZOTKU BORU

Azotek boru występuje w trzech odmianach krystalograficznych:

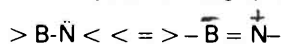
α -BN o strukturze heksagonalnej, analogicznej do struktury grafitu

β -BN o strukturze regularnej, analogicznej do struktury diamentu

γ -BN o strukturze heksagonalnej ściśle upakowanej (romboedrycznej) analogicznej do struktury β -grafitu.

Struktury krystalograficzne odmian azotku boru i dla porównania ich analogów węglowych przedstawiono na rys. 1.

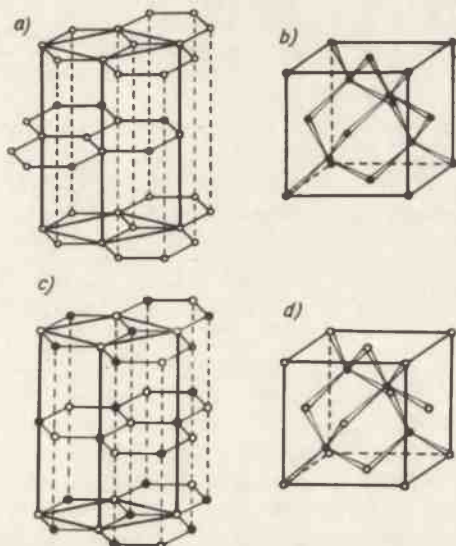
Długość wiązań B-N w płaszczyźnie $\langle 001 \rangle$ heksagonalnego azotku boru wynosi 1,45 Å, co jest wielkością pośrednią pomiędzy teoretyczną długością wiązania pojedynczego 1,54 Å i podwójnego 1,36 Å. Jest to wiązanie jonowo-kowalencyjne, które przedstawić można w postaci dwóch struktur rezonansowych:



Analogicznie, długość wiązania kowalencyjnego C-C w graficie, wynosząca 1,45 Å, ma wartość pośrednią między wiązaniem pojedynczym 1,54 Å i podwójnym 1,32 Å.

W odróżnieniu od grafitu, w którym rzut atomu węgla z jednej warstwy leży w środku heksaedru warstwy sąsiedniej, w α -BN heksaedry są ułożone ściśle jeden

pod drugim, przy czym w sąsiadujących warstwach atomy boru i azotu są ułożone naprzemiennie. Duże odległości międzypłaszczyznowe w α -BN i graficie powodują, że w obu przypadkach między atomami sąsiednich warstw nie występują zwykłe wiązania chemiczne, a jedynie oddziaływanie Van der Waalsa o energii około 16,7 kJ/mol. Z tego powodu występują częste zaburzenia w układzie warstw, dlatego taką strukturę nazywano turbostratyczną. Porównanie danych krystalograficznych α -BN i grafitu podaje



Rys. 1. Struktury krystalograficzne węgla i azotku boru
a - grafit, b - diament, c - α -BN, d - β -BN

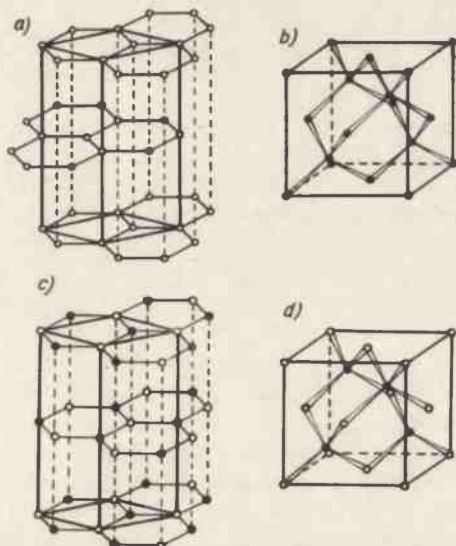
tabela 1. Ze względu na podobieństwo do grafitu, heksagonalny azotek boru był dawniej nazywany „białym grafitem”.

• TABLICA 1. Parametry krystalograficzne α -BN i grafitu

Parametr	Jednostka	α BN	Grafit
Stała sieciowa a	Å	2,504	2,460
c	Å	6,661	6,709
Odległość płaszczyzn	Å	3,34	3,35
Gęstość rentgenowska	g/cm ³	2,29	2,265

Podawane przez różnych autorów na podstawie pomiarów makroskopowych wielkości przewodnictwa cieplnego α -BN różnią się znacznie, starsze publikacje podają wielkości od 0,12 do 0,30 W/cm·K (dane dotyczące α -BN prasowanego na gorąco, podawane w katalogach firm zachodnich, osiągają nawet wielkość 0,45 w kierunku prostopadłym do siły prasowania i 0,60 W/cm·K w kierunku równoległym); dane te nie są prawdziwe dla monokryształu α -BN. Wydaje się, że to względnie niskie wartości przewodnictwa cieplnego wynikają z dokonywania pomiarów na materiale o niedostatecznej czystości i niepełnym uporządkowaniu struktury. Ponieważ przewodnictwo cieplne α -BN ma charakter fononowy, defekty struktury, a tym bardziej obce atomy powodują zaburzenia w harmoniczności drgań atomów, a w konsekwencji zmniejszenie przewodnictwa cieplnego i można się spodziewać, iż możliwe jest uzyskanie znacznie większego przewodnictwa polikrystalicznego α -BN. Wobec charakteru przewodnictwa cieplnego i budowy krystalograficznej α -BN można oczekiwać znacznej anizotropii przewodnictwa. I rzeczywiście warstwy osadzone pirolitycznie osiągają stosunek $\lambda_{\parallel}:\lambda_{\perp} = 40$ (równoległość odnosi się tu do płaszczyzny osadzania).

pod drugim, przy czym w sąsiadujących warstwach atomy boru i azotu są ułożone naprzemiennie. Duże odległości międzypłaszczyznowe w α -BN i graficie powodują, że w obu przypadkach między atomami sąsiednich warstw nie występują zwykłe wiązania chemiczne, a jedynie oddziaływanie Van der Waalsa o energii około 16,7 kJ/mol. Z tego powodu występują częste zaburzenia w układzie warstw, dlatego taką strukturę nazywano turbostratyczną. Porównanie danych krystalograficznych α -BN i grafitu podaje



Rys. 1. Struktury krystalograficzne węgla i azotku boru
a - grafit, b - diament, c - α -BN, d - β -BN

tabela 1. Ze względu na podobieństwo do grafitu, heksagonalny azotek boru był dawniej nazywany „białym grafitem”.

• TABLICA 1. Parametry krystalograficzne α -BN i grafitu

Parametr	Jednostka	α -BN	Grafit
Stała sieciowa a	Å	2,504	2,460
c	Å	6,661	6,709
Odległość płaszczyzn	Å	3,34	3,35
Gęstość rentgenowska	g/cm ³	2,29	2,265

Podawane przez różnych autorów na podstawie pomiarów makroskopowych wielkości przewodnictwa cieplnego α -BN różnią się znacznie, starsze publikacje podają wielkości od 0,12 do 0,30 W/cm·K (dane dotyczące α -BN prasowanego na gorąco, podawane w katalogach firm zachodnich, osiągają nawet wielkość 0,45 w kierunku prostopadłym do siły prasowania i 0,60 W/cm·K w kierunku równoległym); dane te nie są prawdziwe dla monokryształu α -BN. Wydaje się, że to względnie niskie wartości przewodnictwa cieplnego wynikają z dokonywania pomiarów na materiale o niedostatecznej czystości i niepełnym uporządkowaniu struktury. Ponieważ przewodnictwo cieplne α -BN ma charakter fononowy, defekty struktury, a tym bardziej obce atomy powodują zaburzenia w harmoniczności drgań atomów, a w konsekwencji zmniejszenie przewodnictwa cieplnego i można się spodziewać, iż możliwe jest uzyskanie znacznie większego przewodnictwa polikrystalicznego α -BN. Wobec charakteru przewodnictwa cieplnego i budowy krystalograficznej α -BN można oczekiwać znacznej anizotropii przewodnictwa. I rzeczywiście warstwy osadzone pirolitycznie osiągają stosunek $\lambda_{\parallel}:\lambda_{\perp} = 40$ (równoległość odnosi się tu do płaszczyzny osadzania).

W przeciwieństwie do grafitu, mającego w przestrzeniach międzywarstwowych niesparowane elektrony wiązania metalicznego, α -BN pary elektronowe (1 para od każdego elementu struktury B-N), wobec czego jest izolatorem. Jego oporność właściwa w temperaturze pokojowej wynosi wg różnych autorów $10^{12} \div 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, w temperaturze 1300 K około $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, a w temperaturze 2300 K około $2 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, jest więc jednym z najlepszych znanych izolatorów.

Pod względem chemicznym α -BN jest związkiem odpornym na działanie większości substancji nawet w wysokich temperaturach. Nie reaguje z wodorem i jodem, w atmosferze azotu jest trwały do 3000 K. Z chlorem reaguje dopiero w temperaturze czerwonego żaru tworząc BCl_3 . W atmosferze suchego tlenu lub dwutlenku węgla utlenia się w temperaturze 1000 \div 1100 K. Pod wpływem wilgotnego powietrza, gorącej wody i rozcieńczonych kwasów hydrolizuje z utworzeniem amoniaku i kwasu borowego; analogicznie zachowuje się w obecności gorących zasad. Z węglem reaguje w temperaturze powyżej 2300 K, tworząc węgiel boru. W wysokich temperaturach reaguje z trudno topliwymi metalami i ich węglnikami, tworząc borki, przez większość stopionych metali jest jednak niezwilżalny.

β -BN o strukturze diamentu i zbliżonej twardości jest stosowany jako materiał ścierny, rysują się także perspektywy wykorzystania jego właściwości półprzewodnikowych. Odmiana γ -BN nie znalazła dotychczas żadnego zastosowania.

2. METODY OTRZYMYWANIA HESKAGONALNEGO AZOTKU BORU

Wszystkie znane metody otrzymywania α -BN, z wyjątkiem bezpośredniej syntezy z pierwiastków, polegają na wytworzeniu wysokoenergetycznego wiązania bor-azot, a następnie pirolitycznego odszczepiania pozostałych atomów lub grup od produktu pośredniego. Istnieje bardzo bogata literatura naukowa i patentowa na temat otrzymywania α -BN. Próbę usystematyzowania tych metod podjęli autorzy w pracy *Opracowanie metody syntezy azotku boru i wytwarzania płytek z azotku boru* [2]. I tak do ważniejszych metod należą:

(a) azotowanie amoniakiem lub azotem produktów reakcji tlenowych związków boru ze związkami organicznymi zawierającymi azot.

Najczęściej stosowanymi reagentami są tu: mocznik [3], [4], melamina [5], [6], dwucyjanodwuamid [7] lub aminy [8]; niekiedy stosuje się dodatek azotków wapniowców jako katalizatorów [9], [10]. Otrzymany tymi metodami azotek boru jest turbostratyczny; uzyskanie struktury heksagonalnej wymaga przeprowadzenia rekrytalizacji, np. przez ogrzewanie pod ciśnieniem;

(b) synteza z tlenowych związków boru i nieorganicznych związków azotujących. Najczęściej stosuje się tu cyjanki metali alkalicznych [11] i cyjanamidki wapniowców [12];

(c) azotowanie amoniakiem tlenku boru na nośniku lub w stopionych solach. Jako nośników używa się najczęściej MeO , MeCO_3 lub $\text{Me}_3/\text{PO}_4/2$, gdzie $\text{Me} = \text{Mg}$, Ca lub Ba [13]. Jako soli stopionych używa się najczęściej chlorków wapniowców, potasowców i amonu. Jako nośniki katalizujące stosowano α -BN [14], oraz rozkładające się podczas reakcji borany cynku i kadmu [15], [16];

(d) azotowanie azotem lub amoniakiem tlenowych związków boru w obecności reaktorów, jak np. węgiel lub magnez [17];

(e) piroliza produktów reakcji estrów lub halogenków boru z amoniakiem [18], [19] lub piroliza lotnych związków boroorganicznych, np. B-trójchloroborazolu [20], [21].

Metody z grupy (a) charakteryzują się znaczną prostotą aparaturową, prostotą procesu technologicznego i niskim kosztem surowców, jednakże uzyskany produkt posiada mierną czystość i bardzo źle uporządkowaną strukturę, ta ostatnia cecha ułatwia jednak prasowanie.

Metody z grupy (e) pozwalają na otrzymanie BN o bardzo wysokiej czystości, wymagają jednak użycia drogich i specjalnie oczyszczonych surowców oraz drogiej aparatury. Ich zasadniczą zaletą jest możliwość otrzymania warstw azotku boru o strukturach bliskich strukturom monokryształu.

Metody z grupy (c) zajmują miejsce pośrednie: dają produkt o dobrej strukturze i dość wysokiej czystości, przydatny do większości zastosowań, jednakże trudno podlegający prasowaniu.

Metody z grupy (b) i (d) wskutek toksyczności substratów i miernej czystości produktu obecnie nie stosuje się.

Opracowana przez autorów metoda łączy prostotę aparaturową metod z grupy (a) z czystością produktu zbliżoną do metod z grupy (e); zasadnicze novum stanowi tu zastosowanie rekrytalizacji azotującej na nośniku. Polega ona na azotowaniu amoniakiem w wysokich temperaturach adduktu baroazotowego, otrzymanego w wyniku reakcji tlenowego związku boru z organicznym związkiem zawierającym azot. Metoda ta jest nieskomplikowana aparaturowo, przebiega w umiarkowanie wysokich temperaturach, pozwala uzyskać czysty produkt, a co najważniejsze pozwala bez zmian aparaturowych i zasadniczych zmian technologicznych wpływać, poprzez zmianę temperatury azotowania i zmianę nośnika, na własności otrzymywanego azotku boru, można otrzymać w temperaturze do 1500°C produkt od niemal bezpostaciowego do krystalicznego.

Metoda ta jest zastrzeżona zgłoszeniem patentowym [22].

3. AZOTEK BORU JAKO TWORZYWO

Azotek boru bezpośrednio po syntezie ma postać proszku, którego uziarnienie jest bardzo różne. Ciężar nasypowy azotku boru powstałego w wyniku reakcji w fazie gazowej chlorku boru z amoniakiem jest np. mniejszy niż 0,01 g/cm³, a ciężar nasypowy azotku boru otrzymanego wg metody autorów wynosi aż od 0,3 do 0,6 g/cm³. Jest oczywiste, że ceramiki z azotków boru otrzymane przez spiekanie proszków tak różnych jakościowo, powinny mieć bardzo zróżnicowane własności. Dla uzyskania gęstości spieku ok. 2,0 g/cm³ należy stosować, jak podaje literatura, temperatury od 1700 do 2000°C i naciski rzędu 19,6 MPa.

Wielka różnorodność ceramiki z azotku boru i możliwość uzyskania w szerokim zakresie zmian jej właściwości w zależności od metody syntezy i sposobu spiekania jest jej cechą charakterystyczną. Dodatkowym czynnikiem różnicującym ceramikę jest struktura krystalograficzna α -BN, która powoduje, że możemy oczekiwać znacznie większej niż przy innych tworzywach anizotropii właściwości w kierunkach równoległym i prostym do siły nacisku przy prasowaniu.

Na właściwości ceramiki z azotku boru wpływają przede wszystkim następujące czynniki (a) metoda syntezy i stosowane surowce, (b) temperatura i nacisk przy prasowaniu, (c) domieszki wprowadzane dla ułatwienia spiekania. Przedstawienie danych literaturowych dających pełną charakterystykę zależności właściwości ceramiki z azotku boru od technologii wytwarzania jest niemożliwe ze względu na niekompletność danych literaturowych. W tabelicy 2 przedstawiono dane literaturowe dla wybranych parametrów ceramiki z α -BN, które pozwalają ocenić rząd wielkości oraz zakres zmian właściwości uzyskiwanych w różnych technologiach.

W tabelicy 3 przedstawiono przykładowe dane dwu ceramik BN-10 i BN-11, wytworzonych w Z-8 ITME.

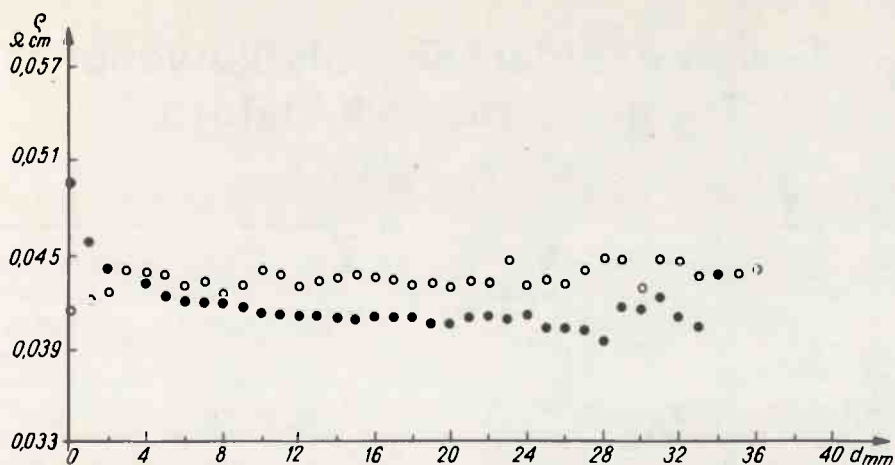
Wytworzone z tych tworzyw płytki o średnicy 50 mm i grubości 1 mm zastosowano jako źródło boru w procesie dyfuzji metodą podaną przez Rupprechta [23]. Otrzymane parametry złącza zgodne z WT dla diody BPYP 30. Na rysunku 2 ukazano oporność powierzchniową mierzoną wzdłuż średnicy równoległej do ścieżki bazowego; niewielki rozrzut świadczy o jednorodności płytki.

TABLICA 2. Podstawowe właściwości ceramiki z α -BN

	Jednostka	Zakres
Gęstość piknometryczna	g/cm ³	1,7 – 2,20
Twardość makroskopowa	skala Mohsa	1,5 – 2
Moduł sprężystości	MPa	29 000 ± 980 000
Wytrzymałość na rozierwanie	MPa	49 – 117,6
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	245 – 343
Przewodnictwo cieplne	J/cm.sek.K	25°C 0,20 ÷ 0,65 1000°C 0,08 ÷ 0,40
Współczynnik rozszerzalności termicznej	1/K	0,0 ÷ 10 ⁻⁵
Oporność właściwa	Ω · cm	25°C 10 ¹⁵ ÷ 10 ¹² 1000°C 10 ¹⁴ ÷ 10 ⁸ 2000°C 10 ⁴
Stała dielektryczna dla częstotliwości 1 MHz	–	3,2 – 4,3
Kąt stratności tg δ dla częstotliwości 1 MHz	–	0,0004 – 0,006

TABLICA 3. Przykładowe własności ceramik BN-10 i BN-11

	BN-10	BN-11
Odporność na utlenianie	pocz. utleniania °C	780
	maks. utleniania °C	1040
Gęstość piknometryczna g/cm ³	2,06	1,96
Stała dielektryczna dla 1 MHz	3,81	4,26
Kąt stratności tg δ dla 1 MHz	4 · 10 ⁻⁴	6 · 10 ⁻⁴



Rys. 2. Oporność powierzchniowa płytek krzemu z wdyfundowanym borem z BN-10 i BN-11

Wnioski

Parametry ceramiki z α -BN pozwalają przypuszczać, że będzie ona znajdować, coraz szersze zastosowania, również poza elektroniką. Przedstawione przykładowe ceramiki wytworzone w Z-8 ITME pozwalają stwierdzić, że podstawowe problemy technologiczne związane z wytwarzania α -BN, zostały opanowane.

LITERATURA

1. Samsonow T.W.: *Nitrydy*, Kijów, Naukowa Dumka 1969.
2. Opracowanie metody syntezy azotku boru. *Opracowanie ONPMP*, 1976
3. *Pat. USA 3 241 919*
4. *Pat. Jap. 70 36 213*
5. *Pat. RFN 1 0 87 578*
6. *Pat. RFN 1 112 052*
7. *Pat. USA 2 922 699*
8. *Pat. USA 3 495 955*
9. *Pat. Franc. 2 063 844*
10. *Pat. USA 3 473 894*
11. Tiede E., Buschev F.: *Ber.* 53, 1920, 2206
12. *Pat. USA 2 834 650*
13. *Pat. USA 2 974 013*
14. *Pat. Wielk. Brytania 770 000*
15. *Pat. Wielk. Brytania 742 326*
16. *Pat. RFN 1905 424*
17. *Pat. ZSRR 129 647*
18. Lanbengayer A. W., Condile G. F.: *J. Anal. Chem. Soc.* 70, 2274 1948
19. *Pat. USA 2 606 818*
20. Belfarti D. i in.: *Nature* 190, 1961, 901
21. Branovich L.E. i in.: *Gouv. Rep. Annaunce (U.S.)* 72, N2, 50, 1972 (wg *Chem. Abstr.*)
22. *Zgl. Pat. Polskie*
23. Ruppeecht D., Stach J.: *J. Elektrochemical Soc.* 120, 1973, 1266

Iwona FLAKUS, Sławomir KOŃCZAK, Krzysztof WACZYŃSKI
Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
Wacław Marek REĆKO
ITME

Ocena przydatności płytkowego źródła domieszek fosforu do krzemu

Powszechnie obecnie w kraju stosowaną metodą domieszkowania krzemu fosforem jest domieszkowanie z wykorzystaniem ciekłych źródeł fosforu, takich jak tlenochlorek fosforu (POCl_3) lub trójchlorek fosforu (PCl_3). Technologia takiego domieszkowania, polegająca na umieszczeniu płytek krzemowych w strumieniu par domieszki, których ciśnienie cząstkowe reguluje się zmieniając przepływ gazu rozcieńczającego pary źródła, stwarza liczne problemy techniczne, co jest jej istotną wadą. Jednym z bardziej krytycznych parametrów procesu, trudnym do kontrolowania, jest dopasowanie szybkości przepływu gazu nośnego do temperatury źródła par domieszki oraz do temperatury strefy pieca, w której przebiega proces dyfuzji. Jedynie temperaturę strefy