

Síntesis y caracterización de nanoestructuras estequiométricas de nitruro de boro

Nocua J. E.²

¹ *Institute for Functional Nanomaterials, University of Puerto Rico
San Juan, PR 00931, EE.UU.*

Morell G.¹

² *Departamento de Física, Universidad de Puerto Rico
Recinto de Río Piedras, San Juan, PR 00931, EE.UU.*

Piazza F.

*Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra, Santo Domingo
P.O. Box 2748, República Dominicana*

Weiner B. R.^{1,4}

*Departamento de Química, Universidad de Puerto Rico
Recinto de Río Piedras, San Juan, PR 00931, EE.UU.*

(Recibido: 17 de diciembre de 2011; Aceptado: 12 de abril de 2012)

Las nanoestructuras de nitruro de boro (BN) son materiales químicamente inertes, eléctricamente aislantes y potencialmente importantes en aplicaciones mecánicas. Utilizando borazina ($B_3N_3H_6$) en la fase gaseosa como precursor químico y la técnica de deposición de vapor química (CVD) se obtuvieron nanoestructuras de BN con un alto rendimiento de 80.5 g/h, cuyos tamaños oscilan entre los 20 y 50 nanómetros. Su estructura, morfología y composición química se realizó por medio de: rayos X, TEM, EDS, FT-IR, EELS y XPS. En conjunto, los resultados obtenidos indican que todo el material nanoestructurado es BN estequiométrico con estructura hexagonal y romboédrico.

Palabras claves: Nanoestructura; CVD; FT-IR; Nitruro de boro; Borazina

Boron nitride (BN) nanostructures are chemically inert, electrically insulating, and potentially important in mechanical applications. Using borazine ($B_3N_3H_6$) gas as chemical precursor and the Chemical Vapor Deposition (CVD) BN nanostructures were obtained at a rate of 80.5 g/h, with sizes ranging between 20 and 50 nm. Their structure, morphology and chemical composition were analyzed by: X-ray, TEM, EDS, FT-IR, EELS and XPS. Taken altogether, the results obtained show that all the nanostructured material is stoichiometric BN with hexagonal and rhombohedral structure.

Keywords: Nanostructure; CVD; FT-IR; Boron nitride; Borazine

1. Introducción

El BN cristaliza en varias formas alotrópicas las cuales son análogas a las de carbono (grafito, diamante, nanotubos de carbono) en términos de sus correspondientes estructuras. [1] La fase cúbica y la hexagonal de BN muestran propiedades mecánicas como las del diamante y térmicas muy similares al grafito. A diferencia de las nanofibras y nanotubos de carbono (CNT's), las nanoestructuras de BN son eléctricamente aislantes, con un ancho de banda prohibida de energía de ~ 5.5 eV [2-4] y son resistentes a la oxidación hasta los 800 °C. [5,6] Estas características hacen que las nanoestructuras de BN sean más apropiadas que las de carbono para reforzar las cerámicas de uso industrial, como la alúmina (Al_2O_3) y el nitruro de silicio (SiN), de manera que toleren mejor las fluctuaciones térmicas abruptas. [7,8]

Las nanoestructuras de BN son estructuralmente similares a las de carbono [9] y los métodos empleados para sintetizarlas por lo general son modificaciones de los utilizados para la síntesis de CNTs. Por ejemplo,

utilizando partículas de boruro de níquel como catalizador, ha sido posible fabricar nanotubos de BN de múltiples paredes por medio de la técnica de CVD. [10] Se han realizado muchos otros esfuerzos para sintetizar nanomateriales de nitruro de boro, incluyendo nanofibras,[11] nanotubos,[12] nanocapsulas, [13] nanoalambres, [14] nanopartículas [15] y películas de nitruro de boro[16], todos los cuales han resultado de bajo rendimiento.

Las nanoestructuras de BN se pueden fabricar utilizando diferentes compuestos de boro y nitrógeno como precursores, entre ellos la borazina empleada en este estudio. Este compuesto inorgánico ofrece la ventaja de no ser corrosivo y ser menos tóxico que otros candidatos, tales como B_2H_2 y BCl_3 . Además, la borazina tiene un alto vapor de presión, la proporción exacta de B:N y tres enlaces de B-N, todo lo cual es favorable para la síntesis estequiométrica de nanoestructuras de BN.[17] En este artículo, reportamos la síntesis de alto rendimiento y calidad de nanoestructuras de BN mediante la técnica de CVD usando borazina como precursor, sin ningún tipo de

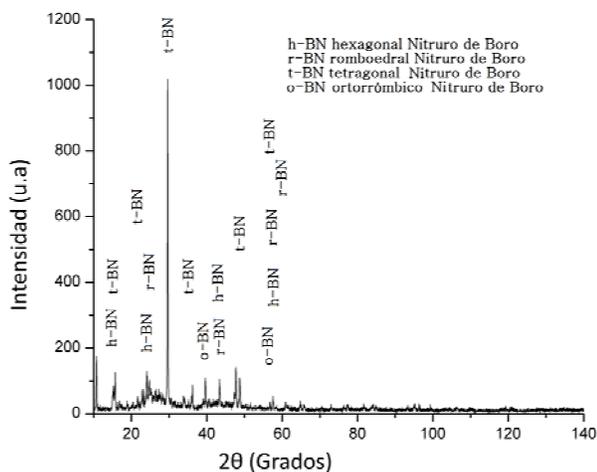


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X obtenidos en la muestra.

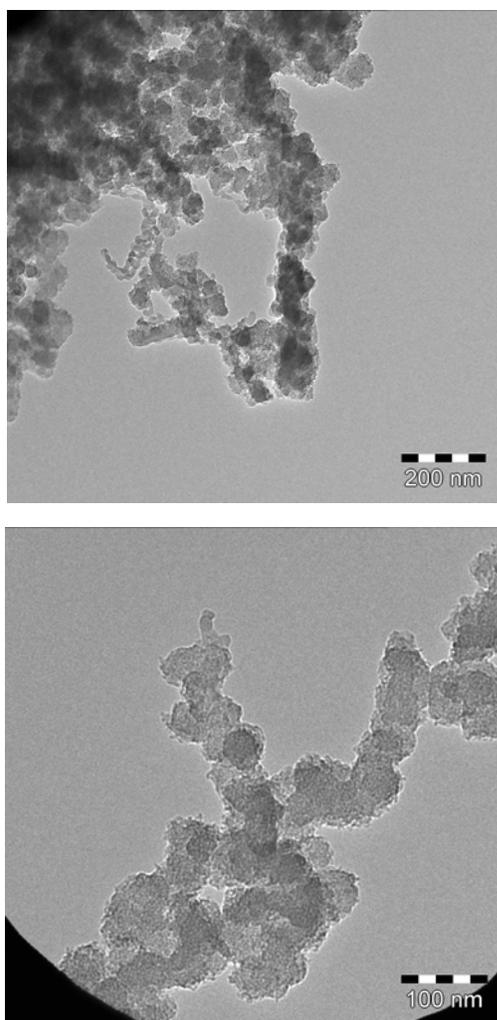


Figura 2. Imágenes de TEM que muestran las nanoestructuras de aproximadamente 20-50 nm.

catalizador y en poco tiempo de deposición. Esta técnica se destaca por su capacidad de proveer un control preciso de la temperatura y la presión, lo cual es esencial para poder obtener un alto rendimiento.

2. Método experimental

El reactor para el CVD consiste de una cámara de acero inoxidable de 27 cm de diámetro y 27 cm de altura. En el centro de la cámara se encuentra un calentador de sustrato de 5 cm de diámetro colocado debajo del filamento. El filamento consiste de un alambre de renio de 8 cm de largo y 0.5 mm de diámetro enrollado en forma de una de espiral de 0.5 cm de diámetro. Se colocó un sustrato de cobre de 15.0 mm de diámetro y 1.0 mm de espesor sobre el calentador y se ajustó la altura del filamento a 8.0 milímetros del sustrato de cobre. El sustrato de cobre fue previamente lavado mediante ultrasonido en metanol por 5 minutos.

Utilizando una bomba mecánica, se le hizo un vacío a la cámara de 29.3 Pa (2.2×10^{-2} Torr). Para minimizar la presencia de impurezas residuales, se llenó la cámara con nitrógeno de alta pureza y se volvió a hacer vacío, repitiendo este procedimiento en tres ocasiones consecutivas. Una vez la cámara alcanzó 29.3 Pa nuevamente, se dejó fluir la borazina hasta que la presión se estabilizó a 320 Pa (2.4 Torr). El filamento se calentó a 2300 °C y el sustrato a 500 °C. Después de 5 segundos de iniciado el proceso de calentamiento, se observó un cambio abrupto en la presión total desde 320 Pa hasta 973 Pa indicando la formación de hidrógeno molecular y el consumo de la borazina. Se observó el recubrimiento total, tanto del sustrato como del calentador del mismo. Sistemáticamente, se obtuvieron muestras de varias partes del recubrimiento del sustrato para hacerle análisis de estructura y composición.

Las muestras fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas para determinar su estructura, morfología y composición química: El EDS (*EDAX modelo Genesis 2000* modelo de detector CDU LEAD), acoplado al SEM. Inicialmente se hace un vacío del orden de 10^{-4} Pa, el haz de electrones incidente es acelerado con un voltaje de 20kV, y con un número de cuentas de fotones aproximado a 2000; En relación al XRD (*BNKers 5000 Powder Diffractometer Brukers Hy-star*) fue ajustado a 45 kV y 40 mA, realizando un barrido $0 < 2\theta < 140^\circ$ y 0.1 sec/STP. Otra técnica empleada fue el FT-IR (*Bruker modelo TENSOR27/Helios ATR Diamond*). Los espectros de absorción se han obtenido a partir de medidas de transmisión, con incidencia normal, a temperatura ambiente, usando una presión sobre la muestra de 13.33 Newtons, en un rango $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, a una resolución de 4 cm^{-1} , con un tiempo de escaneo de 32 s.

En cuanto al TEM y EELS (*LEO 922 OMEGA*), este fue operado con un voltaje de aceleración de 200kV y 360,000 de magnificación óptica. Para hacer TEM y EELS, parte del material depositado sobre el sustrato (el cual ha sido

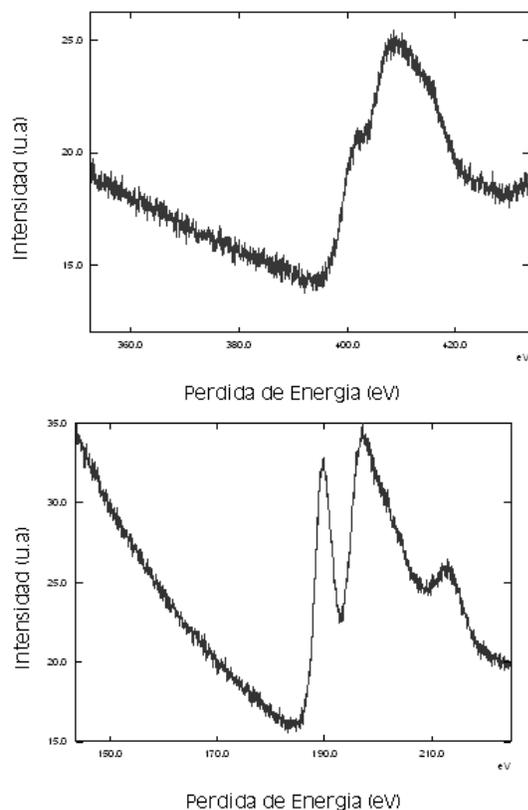


Figura 3. Espectros de EELS que muestran las bandas correspondientes a boro y nitrógeno.

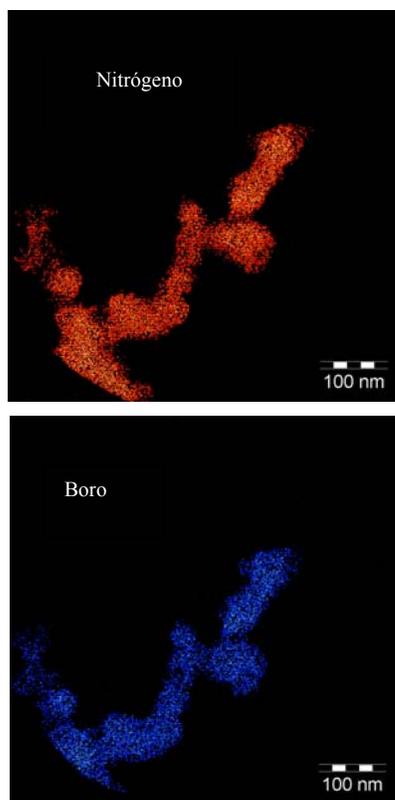


Figura 4. Mapeo elemental de EELS de las nanoestructuras de BN. Los colores rojo y azul corresponden a la presencia de boro y nitrógeno, respectivamente.

recubierto en su totalidad) se raspa con una microespátula. Parte de lo raspado se sumerge en agua desionizada y se coloca en el ultrasonido por un tiempo de 5 minutos. Depositamos algunas gotas de esta solución sobre la rejilla de cobre de 2 mm de diámetro que se emplea en el TEM. Se deja secar a temperatura ambiente (cubierta para evitar se depositen cualquier tipo de impureza).

Para el XPS (*Physical Electronics PHI 5600 ESCA system*) los espectros fueron adquiridos con un monocromador

Mg Ka de rayos X ($h\nu = 1253,6$ eV) con una fuente de 300 W, una presión base inferior a 10^{-8} Torr y comenzando a un ángulo de 45° .

3. Resultados y discusión

La espectroscopia de difracción de rayos X se usó con el objetivo de analizar el tipo de estructura de la muestra, conocer si estaba presente la fase hexagonal, romboédrica o cúbica del nitruro de boro, y las demás técnicas se usaron para caracterizar la morfología y composición química de dicha muestra.

Al hacer una comparación del difractograma obtenido en la difracción de rayos X (figura 1), con el JCPDF 85-1068 (h-BN), 73-0109 (o-BN), 71-1108 (t-BN), 45-1171 (r-BN) estándares del instrumento, encontramos que los picos coinciden con los de estructuras de nitruro de boro en su fase hexagonal, ortorrómbica, tetragonal y romboédrica. Se observaron picos alrededor de los 13.22° , 14.47° , 22.62° , 26.63° , 26.72° , 28.90° , 37.24° , 41.58° , 43.75° , 45.57° , 48.00° , 54.76° , 54.85° , 55.06° , 55.81° , 56.07° . De estos corresponden a la fase hexagonal 13.22° , 26.63° , 43.75° , 54.85° en los planos (001), (002), (101) y (004) respectivamente. Los picos en 41.58° en el plano (020) y en 54.76° en el plano (002) corresponde a la fase del nitruro de boro ortorrómbico. De la fase romboédrica encontramos los picos alrededor de 26.72° , 45.57° , 55.06° y 56.07° en los planos (003), (012), (006) y (104) respectivamente. En relación a la fase tetragonal del nitruro de boro encontramos picos alrededor de 14.47° , 22.62° , 28.90° , 37.24° , 48.00° y 55.81° en los planos (110), (111), (211), (311) (31) y (113) respectivamente. Por esta razón, al tener todas las fases valores tan cercanos no nos permite diferenciar cual de las estructuras es la que predomina en la muestra o si coexisten todas o alguna de ellas. Sin embargo, la comparación entre los difractogramas evidencia y garantiza claramente que las estructuras obtenidas en el material se componen de nitruro de boro.

La figura 2 muestra imágenes de TEM en donde se observa que el material obtenido está formado de nanoestructuras casi esféricas, con un diámetro aproximado entre los 20 y 50 nm. Esto concuerda con el resultado que se obtiene aplicando la ecuación de Scherrer [18] a los datos de XRD, según el cual el tamaño promedio de las estructuras es del orden de 27.7 nm. Ambas técnicas proveen evidencia de que el material obtenido se compone de nanoestructuras de BN.

EELS suministra información sobre la presencia de nitrógeno y boro. Los picos en 191 y 401 eV se asocian a la pérdida de energía característicos de estos dos elementos respectivamente. La estructura cercana al borde K de los espectros de boro (figura 3) consiste de un pico estrecho π^* , un pico amplio σ^* y un pico estrecho adicional. [19] La presencia del pico π^* en 191 eV indica que la capa de la superficie está formada de BN con estructura sp^2 . El mapeo elemental utilizando EELS (figura 4) muestra claramente la presencia de B (color rojo) y N (color azul) de forma uniforme en cada una de las nanoestructuras. Los colores empleados para indicar la presencia del boro y nitrógeno en el mapeo recubren la estructura en forma homogénea. El correspondiente análisis cuantitativo indica que las nanoestructuras tienen B y N en proporción 1:1 dentro un margen de error de 2%. No se evidencia la presencia de carbono, lo que nos permite afirmar que no existe la formación de nanoestructuras de carbonitruro de boro (BCNNT's). Sin embargo, el EDS reveló la presencia de oxígeno y carbono, además de boro y nitrógeno, debido a la presencia de adsorbatos, ya que la muestra permaneció expuesta al ambiente por un tiempo considerable después de ser sintetizada.

El espectro de infrarrojo de las partículas de nitruro de boro (figura 5) muestra picos en números de onda cerca a los 1379.51 y 801.51 cm^{-1} , los cuales corresponden a ligaduras de BN hexagonal [20,21] y romboédrico [22]. El pico en 1379.51 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión del enlace B-N en la estructura hexagonal y la pequeña banda de absorción en el pico 801.51 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión de B-N en h-BN. Cabe destacar que no hay diferencias significativas entre los coeficientes de absorción de las diferentes fases de B-N. [23] Los resultados de infrarrojo nos permiten deducir que las nanoestructuras de BN presentan fase hexagonal o romboédrica, o una mezcla de estas dos, lo cual concuerda con los resultados de XRD. Sin embargo, el patrón de XRD además sugería la formación de estas nanoestructuras en su fase ortorrómbica y tetragonal, pero esto se descarta, ya que no se observaron los picos de esta fase en el infrarrojo, los cuales están cerca de 1096 – 1166 cm^{-1} y son atribuidos al modo vibracional transversal óptico. [24].

Para determinar cuantitativamente la composición atómica de las nanoestructuras de BN, se utilizó la Espectroscopia de rayos X de fotoelectrones. Los datos obtenidos revelaron la presencia de nitrógeno, boro, carbono y oxígeno con picos correspondientes a energías de 398.76, 190.1, 284.85, 534.87 eV, asociados a los niveles electrónicos N 1s, B 1s, C 1s y O 1s, respectivamente. Los picos de C 1s y O 1s indican la existencia de impurezas de oxígeno y carbono, lo cual se debe a la adsorción de CO_2 , H_2O y O_2 sobre la superficie de las muestras analizadas. El análisis cuantitativo del porcentaje de los pesos de los materiales obtenidos en el XPS del pico N 1s centrado en torno a 398 eV (38.3 wt%) [25] y el pico correspondiente a B 1s centrado en 190.1 eV (41.2 wt%) ([26] (figura 6) revela que la proporción atómica de B a N es de 1.1:1 (± 0.5), indicando que las nanoestructuras son esencialmente estequiométricas,

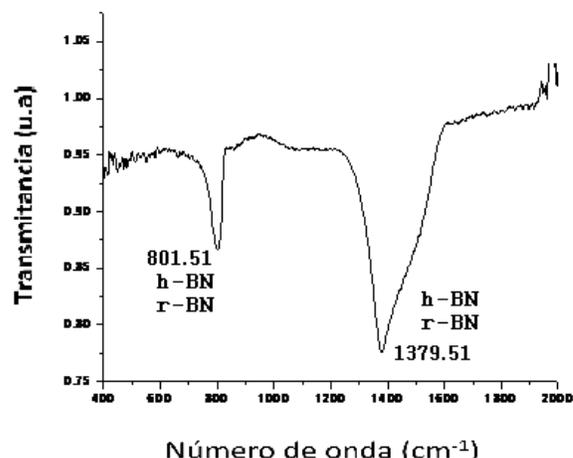


Figura 5. Espectro de FT-IR que muestra las bandas características de las estructuras hexagonales y romboédricas de BN.

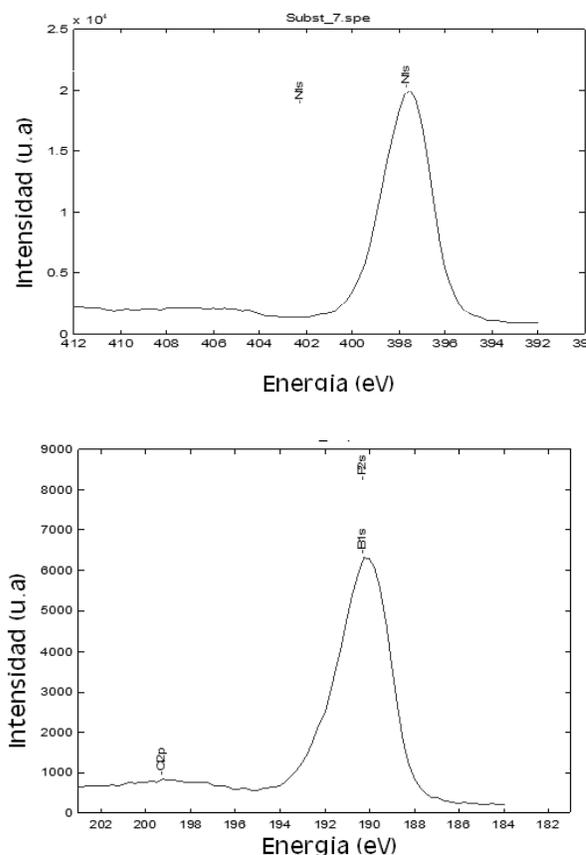


Figura 6. Espectro de XPS en la zona de N1s (398 eV) y B1s (190 eV).

corroborando así los resultados obtenidos a través de EELS.

Un aspecto medular de este trabajo de investigación es la producción de alto rendimiento de nanoestructuras de BN. La técnica aquí empleada de deposición química en fase de vapor usando borazina como precursor y sin catalizador alcanzó un rendimiento aproximado al 80.5 g/h. lo cual se lo podríamos atribuir a la capacidad que tiene la borazina de reaccionar rápidamente bajo los parámetros establecidos. Este valor es superior a los valores reportados hasta la fecha. Por ejemplo, Chen et al [27] obtuvo un rendimiento de 6 g/h de nanotubos de nitruro de boro usando un método mecanotérmico que consta de varias fases. Por otro lado, Lee et al [28] obtuvo un rendimiento del 0.6 g/h de nanotubos de nitruro de boro usando un reactor ablación y un láser continuo de CO₂ sin usar ningún metal como catalizador.

4. Conclusiones

Se ha demostrado la formación de síntesis de nanoestructuras de BN con alto rendimiento (aproximadamente 80.5 g/h) utilizando borazina en la fase gaseosa como precursor químico y la técnica de CVD. Las nanoestructuras de BN fabricadas tienen tamaños entre los 20-50 nanómetros. Se estudió la estructura, morfología y composición química de estas nanoestructuras. El análisis indica que todo el material nanoestructurado que se obtiene es BN estequiométrico en fase hexagonal y romboédrico. El resultado de esta investigación contribuye al desarrollo de un método para la síntesis de alto rendimiento que puede proveer las cantidades de nanoestructuras de BN requeridas para reforzar materiales estructurales de uso industrial.

Agradecimientos

Los autores reconocen el apoyo económico de Institute for Functional Nanomaterials (NSF Cooperative Agreement No. 1002410), PR NASA Space Grant (Training Grant No. NNX10AM80H) y PR NASA EPSCoR RID (Cooperative Agreement No. NNX07AO30A). También agradecen a Josué Ortiz (SEM), Oscar Resto y Javier Ávalos (TEM), Neiza Hernández (FT-IR), Esteban Fachini (XPS). Piazza agradece a la Secretaría de Educación Superior de Ciencia y Tecnología de la República Dominicana y a la Vicerrectoría de Relaciones Interinstitucionales, de Investigación e Innovación de la Pontificia Universidad Católica Madre y Maestra.

Referencias

- [1] Z. Karim, D. C. Cameron, M.J. Murphy, J. Hashmi, and E. Masme, Eurotech Direct '91, Materials and Processes. Engin.TA401.3.E96 , 181 (1991).
- [2] Ng. Man-Fai, and R.Q. Zhang, Phys. Rev. B69, 115417 (2004).
- [3] G.G. Fuentes, E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, A. Graff, G. Behr, R.J. Kalenczuk, M. Knupfer, and J. Fink, Phys. Rev. B 67, 035429 (2003).
- [4] W. Han, W. Mickelson, J. Cumings, and A. Zettl, Appl. Phys. Lett. 81, 1110 (2002).
- [5] L.A. Chernozatonskii, E.G. Galpern, I.V. Stankevich, and Y.K. Shimkus, Carbon 37, 117 (1999)
- [6] D. Golberg, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, and M. Terrones, Chem. Phys. Lett. 360, 1 (2002)
- [7] A. Bath, P.J. Van der Put, L. Schoonman, and B. Lepley, Appl. Surf. Sci. 39, 135 (1989)
- [8] H. Miyamoto, M.Horose, and Y.Osaka, Japn. J. of Appl. Phys. 22 [4], L216 (1983)
- [9] S. Ijima, Nature (London) 354, 56 (1991).
- [10] O.R. Lourie, C.R. Jones, B.M. Bartlett, P.C. Gibbons, R.S. Ruoff, and W.E. Buhro, Chem. Mater. 12, 1808 (2000).
- [11] L. Liang-xu, Z. Ying, Z. Yong, and W. Ke-mei, Mater. Lett. 61, 1735 (2007).
- [12] W. Mickelson, S. Aloni, W.Q. Han, J. Cumings, and A. Zettl, Science 300, 467 (2003).
- [13] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, and I. Narita, Int. J. Inorg. Mater. 3, 597 (2001).
- [14] F.L. Deepack, C.P. Vinod, K. Mukhopadhyay, A. Govindaraj, and C.N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. 353, 345 (2002).
- [15] T. Oku, K. Hiraga, T. Matsuda, T. Hirai, and M. Hirabayashi, Diamond Relat. Mater. 12, 1918 (2003).
- [16] A. Essafti, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 46 [3], 127 (2007).
- [17] S. Shanfield and R. Wolfson, J. Vac. Sci. Technol. A 1, 323 (1983).
- [18] V. Alexandrov and N.A. Enikeev, Mat. Sci. and Eng. 286 [1], 110 (2000).
- [19] D.R. McKenzie, W.D. McFall, W.G. Sainty, C.A. Davis, and R.E. Collins, Diam and Relat. Mater. 2, 970 (1993).
- [20] L. Y. Chen, Y.L. Gu, Z.F. Li, Y.T. Qian, Z.H. Yang, and J.H. Ma, J. Cryst. Grown 273, 646 (2005).
- [21] W. X. Pan, L. Vandenbulcke, J.P. Rouan, P. Baillif, and R. Erre, J. Mater. Sci. 29, 1417 (1994).
- [22] L. Yu, B. Gao, Z. Chen, C. Sun, D. Cui, C. Wang, Q. Wang, and M. Jiang, Chinese Science Bulletin 50 [24], 2827 (2005).
- [23] P.B. Mirkarimi, K.F. Mccarty, and D.L. Medlin, Mater. Sci. Eng. R21, 47 (1997).
- [24] M. Yu, K. Li, De-L. Cui, S. Dong, Q. Wang, and M. Jiang, Chinese J. of Chem, 22, 528 (2004)
- [25] C. Gomez-Aleixandre, A. Essafti, and J.M. Albella, J. Phys. Chem. B, 104 [18], 4397 (2000)
- [26] A. Essafti, C. Gomez-Aleixandre, J.L.G. Fierro, M. Fernandez, and J.M. Albella, J. Mater. Res. 11 [10], 2565 (1996)
- [27] Y. Chen, M. Conway, and J.S. Williams, J. Mater. Res., 17 [8], 1896 (2002).
- [28] R.S. Lee, J. Gavillet, M. Lammy de la Chapelle, and A. Loiseau, Phy. Rev. B 64, 121405-1 (2001).