

温度对 CVD 法在纤维表面制备 BN 涂层的影响

Effect of Temperature on Preparing Boron Nitride Interface
on Fiber Surface by Chemical Vapor Deposition

马良来^{1,2,3}, 高 乐^{1,3}, 胡建宝^{1,3}, 乔振杰^{1,2,3}, 董绍明^{1,3}

(1 中国科学院上海硅酸盐研究所 结构陶瓷与复合材料工程研究中心,
上海 200050; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 中国科学院上海硅酸盐
研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

MA Liang-lai^{1,2,3}, GAO Le^{1,3}, HU Jian-bao^{1,3},
QIAO Zhen-jie^{1,2,3}, DONG Shao-ming^{1,3}

(1 Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 200050, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100049, China; 3 State Key Laboratory of High Performance
Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of
Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

摘要: 采用 $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ 体系, 在不同温度下通过化学气相沉积法在 SiC 纤维表面沉积 BN 涂层。研究温度对 BN 涂层的沉积速率、形貌、组成以及结构的影响。结果表明: 在低温阶段 ($700\sim 900^\circ\text{C}$), 生长速率随着温度的增加而增大, 该结果与阿仑尼乌斯定律相一致, 计算得出该反应表观活化能为 57.2 kJ/mol 。涂层表面光滑致密, 沉积均匀, 沉积速率受表面反应控制。在 900°C 时, 反应速率达到最大值 (174 nm/h), 此时, 反应速率由表面反应控制转变为物质运输控制。在高于 900°C 时, 由于气相成核的缘故, 沉积速率随着温度的增加而减小, 涂层变得疏松粗糙。BN 涂层为化学计量比 $1:1$ 的乱层结构, 有序度随着制备温度的升高而增大。

关键词: CVD; BN 涂层; 沉积速率; 微观结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001069

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)04-0031-07

Abstract: Boron nitride interface was deposited on SiC fibers by chemical vapor deposition at different temperatures from $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ mixtures. The effect of temperature on deposition rate, morphology, composition and structure of the interface was studied. The results show that in the low temperature range of $700\text{-}900^\circ\text{C}$, the deposition rate increases with increasing temperature complying with Arrhenius law, and the apparent active energy calculated is 57.2 kJ/mol . The interface is smooth and dense and uniformly deposited on fibers, the deposition rate is controlled by surface reaction. At 900°C , the deposition rate reaches a maximum (174 nm/h), at the same time, surface reaction control is changed to be mass-transportation control. Above 900°C , the deposition rate decreases with the increasing temperature due to the gas-phase nucleation, and the interface surface becomes loose and rough. BN interface is turbostratic structure with stoichiometric ratio $1:1$, and the order degree increases with increasing temperature.

Key words: CVD; BN interface; deposition rate; microstructure

连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFCMCs)具有高韧性、高可靠性及非灾难破坏等优异性能,在航空航天

领域得到广泛应用^[1-4]。CFCMCs 的优异性能不仅取决于纤维和基体,也与界面密切相关^[5]。界面相作

为连接纤维和基体的纽带,在复合材料中起到传递载荷、裂纹偏转、纤维脱粘、缓解残余热应力以及保护纤维的作用^[6-8]。

热解碳因其具有特殊的层状晶体结构,赋予材料良好的裂纹偏转能力,成为陶瓷基复合材料中常用界面材料^[9-11]。热解碳氧化温度较低,在 400℃ 左右就会发生氧化反应。材料在服役过程中受到高温、氧化、腐蚀等环境效应耦合作用的影响,热解碳会因抗氧化性能差而遭到破坏,失去界面的功能,导致材料性能恶化^[12]。

与热解碳相比,氮化硼具有更好的抗氧化性能。氧化温度高达 800℃,氧化后形成液态的 B₂O₃ 能够渗透进裂纹深处,起到弥合裂纹的作用,赋予材料自愈合功能;与热解碳相似的层状晶体结构,具有良好的裂纹偏转能力,能有效延长裂纹扩展路径,提高材料力学性能^[13-15]。

在纤维表面制备 BN 涂层存在两个问题:一是如何保证在纤维表面制备得到均匀的涂层;二是如何降低涂层制备过程中对纤维造成的热损伤。Sneddon 等^[16]以聚硼吡啶为原料,对纤维进行涂覆、干燥之后,在氨气气氛下于 1200~1400℃ 裂解得到 BN 涂层。Paciorek 等^[17]通过三氯硼吡啶与六甲基二硅烷反应获得一种聚合物,然后将该聚合物对纤维进行涂覆、干燥,在氨气气氛下缓慢加热至 1000℃,制备得到 BN 涂层。聚合物裂解转化法虽然制备工艺简单、设备要求低,但是聚合物裂解过程中会产生大量的小分子气体,气体逸出时会形成气孔,容易造成涂层开裂,多次涂覆裂解往往会造成纤维粘连。与聚合物裂解转化法相比,化学气相沉积法通过对生长工艺的调控,能够在纤维表面制备得到光滑致密的涂层,且制备温度低,对纤维造成的热损伤小,涂层不会残留气孔或开裂脱落^[12]。目前,CVD 法制备 BN 涂层先驱体主要包括单

组元先驱体和双组元先驱体。单组元先驱体同时含有硼元素和氮元素,主要有氨基硼烷(如 B(N(CH₃)₂)₃)、硼烷与氨或烷基胺的络合物(如 H₃B·NH₃,H₃B·NH(CH₃)₂)、硼吡啶及其衍生物等。Jacques 等^[18]以 B(N(CH₃)₂)₃ 为先驱体在 SiC 纤维表面制备了 BN 涂层,B(N(CH₃)₂)₃ 中含有较多的有机基团,需要通入 NH₃ 来去除。硼吡啶由于合成和获取困难,相关的研究较少^[19]。双组元先驱体包含氮源、硼源以及载气或者稀释气体,氮源一般为 NH₃,载气和稀释气体为 H₂ 或 N₂,硼源为三卤化硼 BX₃(X 可以为 F,Br,Cl)。以 BF₃ 为先驱体能得到结晶良好的 BN 涂层,但是高温下副产物 HF 对纤维的腐蚀严重^[20]。Gallet 等^[21]以 BCl₃ 为先驱体在 Nicalon 纤维表面制备 BN 涂层,研究了先驱体组成对涂层微观结构的影响。以三卤化硼和氨气为先驱体的双组元体系在室温下就会发生反应,生成 NH₃Cl 或者 NH₃F 等固态产物,只有在高温才会沉积出纯相 BN。温度作为 CVD 法制备 BN 涂层的主要影响因素,对 BN 涂层组成和结构有重要影响。本工作通过化学气相沉积法,以 BCl₃-NH₃-H₂ 体系为先驱体,在 700~1100℃ 范围内制备出均匀致密的 BN 涂层,研究了温度对 BN 涂层的沉积速率、形貌、结构的影响。

1 实验材料与方法

1.1 BN 涂层的制备

BCl₃ 活性较高,先驱体在任何温度范围内都能反应生成沉积物,且沉积物的组成与温度有关,只有在高温下反应才能生成单相 BN。针对该问题,对 CVD 装置做适当改进,将输气管路通入至沉积区上方的高温区,防止反应气体被过早消耗,改进后的 CVD 装置如图 1 所示。

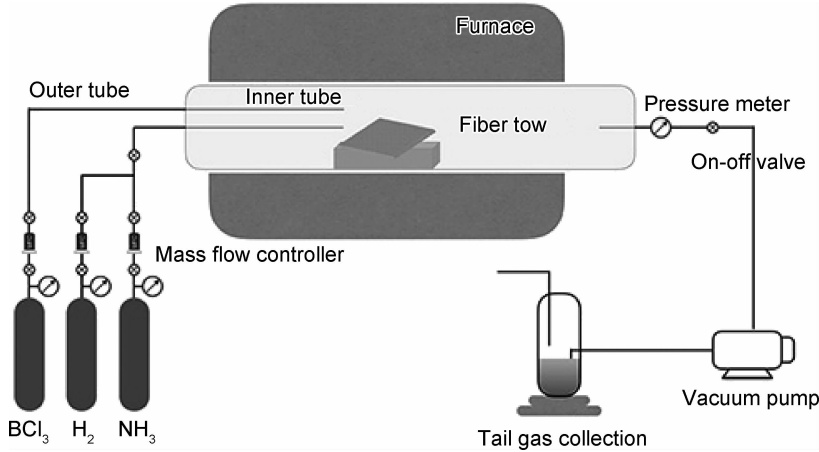


图 1 CVD 法制备 BN 涂层装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of BN interface by CVD

选用厦门大学生产的 amosic-SiC 纤维,在 1000℃ 下高温处理 2h,取出后在丙酮中超声清洗,去除纤维表面有机保护膜以及杂质,以免影响涂层与纤维结合。将高温处理后的 SiC 纤维放置在石英管中,在保护气氛下升温至实验设定温度,向管式炉内通入 BCl_3 , NH_3 和 H_2 , 气体流速分别为 5,10,50mL/min, 设定温度分别为 700,800,900,1000,1100℃, 压力维持在 0.5kPa,保温 3h 后取出,获得沉积均匀的 BN 涂层。

1.2 分析测试

采用 S-4800 扫描电镜观察 BN 涂层的表面和断面,计算涂层的沉积速率,分析不同温度下涂层的生长动力学。采用 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱分析涂层的化学组成。采用 Bruker D8 DISCOVER X 射线衍射仪分析涂层结晶情况。采用 XploRA ONE-532 拉曼光谱仪分析涂层结构。

2 结果与分析

2.1 生长动力学

温度是影响化学气相沉积过程的主要因素。在化学气相沉积制备 BN 涂层的过程中,反应气体以及气态中间产物在基板上的吸附、解吸、表面反应等过程的进行都与温度相关。可通过调节温度控制沉积速率,达到调控涂层生长的目的。沉积速率可结合纤维横截面 SEM 图片计算得到,取 5 根纤维测量值的平均值计算沉积速率,纤维横截面 SEM 图片如图 2 所示。从图 2 可以看出,涂层与纤维间分界清晰,并未出现涂层开裂现象,表明纤维与涂层匹配良好。通过 SEM 图片测量出涂层厚度,与沉积时间作比即可得到 BN 涂层的沉积速率。

图 3 为计算获得的沉积速率与温度间的关系曲

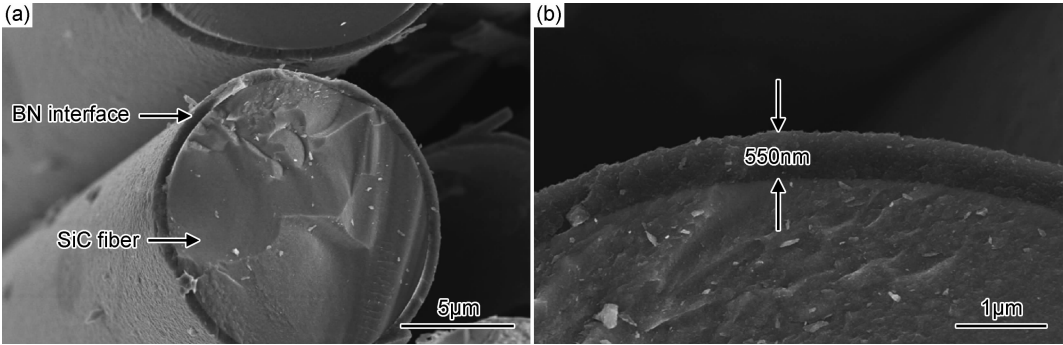


图 2 纤维横截面的 SEM 形貌 (a)低倍;(b)高倍
Fig. 2 SEM morphologies of fiber cross section (a)low magnification;(b)high magnification

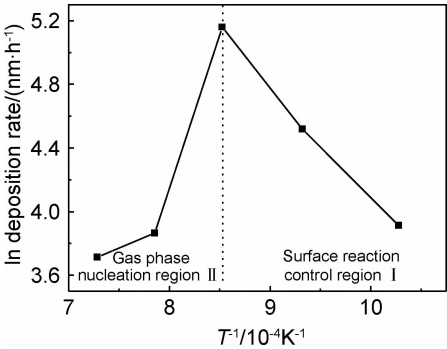


图 3 沉积速率与温度间的关系曲线
Fig. 3 Relationship between average deposition rate and temperature

体间的反应进行最为彻底。当温度高于 900℃ 时,沉积速率随着温度的升高而大幅降低。此时反应若受表面反应控制,沉积速率应随着温度的升高而升高。若沉积速率受物质运输控制,随着温度的升高沉积速率应保持恒定^[23]。在温度高于 900℃ 时,反应速率随着温度的升高而降低的现象,可以用气相成核理论来解释,见式(1)^[24]。

$$r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT\gamma}$$

(1)

式中: r_c 为临界成核半径; σ 为表面能; γ 为过饱和度; V_m 为气体摩尔体积; R 为气体常数; T 为热力学温度。

由临界成核半径表达式可知,临界成核半径随着温度的升高而减小,换言之,随着温度的升高气相成核变得越来越容易,导致大量气体在气流中形核被消耗,在气体流量不变的条件下,抵达纤维表面的气体减少,造成沉积速率降低。

线。在低温区(700~900℃),沉积速率随着温度升高而增大,且变化趋势与阿伦尼乌斯定律相一致,表明生长过程受表面反应控制,根据阿伦尼乌斯公式计算得到反应表观活化能为 59.2kJ/mol,与文献报道相当^[22]。沉积速率在 900℃ 时达到最大值,该温度下先驱体气

气相成核的产物被气流裹挟出沉积区,在石英管末端沉积,形成大量白色粉末。对白色粉末进行物相分析发现,主要成分为 NH_3Cl 。这是由于该温度下 BN 为无定形态且含量少,因而 XRD 中并未检测到 BN 的存在^[25]。

2.2 涂层形貌

涂层与纤维间的结合强度是制备涂层成功与否的关键。若两者不匹配,会出现涂层开裂脱落现象,将失去涂层的功能;若两者相互匹配,结合强度适中,裂纹扩

展到涂层处发生裂纹偏转,从而起到保护纤维的作用。

图 4 为不同温度制备 BN 涂层的表面形貌。从图 4(a-1),(b-1),(c-1)可以看出,涂层光滑平整,并没有出现开裂脱落现象。在高倍率照片中,700℃下制备得到的 BN 涂层是由鹅卵石状的颗粒组成,颗粒较平滑,相互之间堆积紧密。900℃下制备得到的样品颗粒状形貌增强,颗粒间隙增大,表面平整度降低。1100℃下制备得到的样品表面变得粗糙疏松,由尖锐的竖片状物组成。

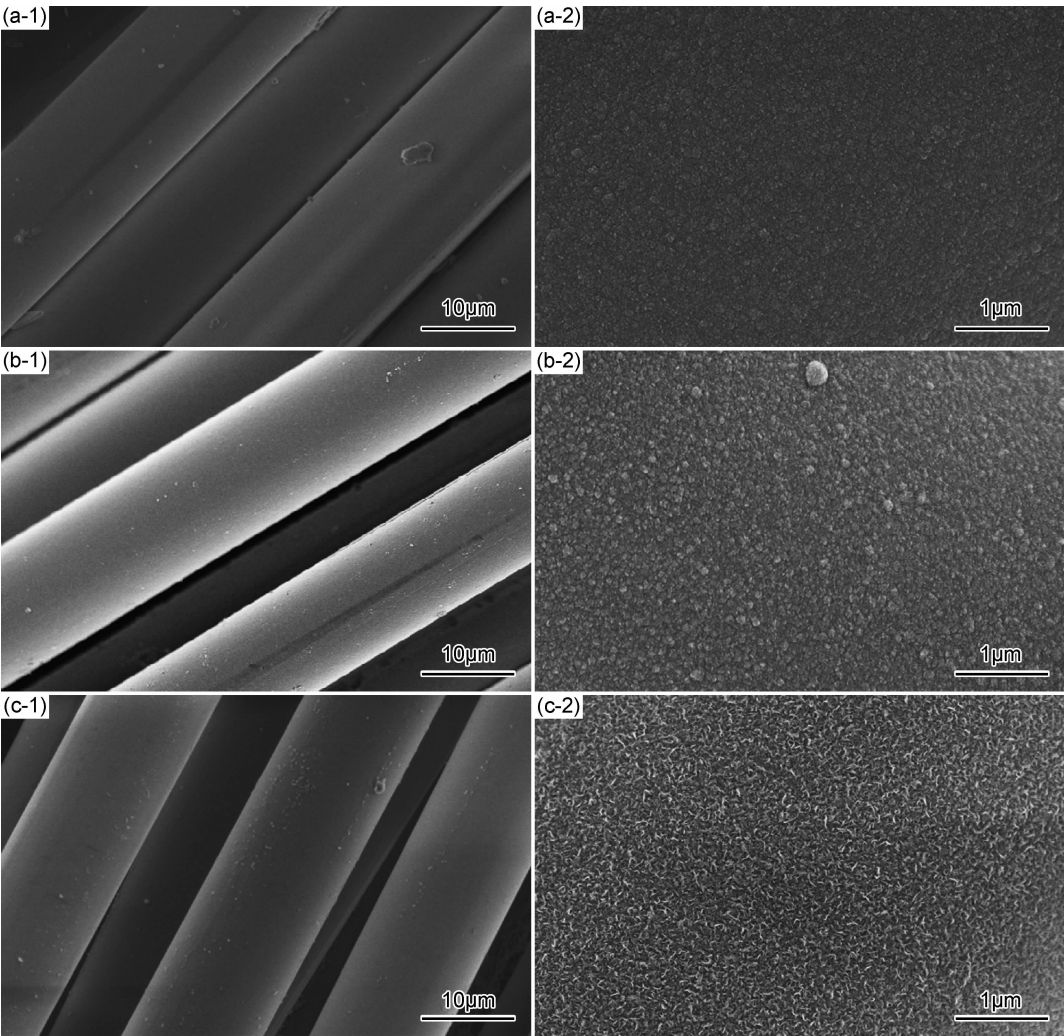


图 4 不同温度制备 BN 的表面形貌 1-低倍;2-高倍 (a)700℃;(b)900℃;(c)1100℃

Fig. 4 Morphologies of BN deposited at different temperatures 1-low magnification;2-high magnification (a)700℃;(b)900℃;(c)1100℃

表面形貌随着温度的变化与涂层的生长机理有关。一般薄膜生长被设想为 3 种生长模式^[26],如图 5 所示。这 3 种生长模式的制约因素主要有衬底表面能(σ_s)、薄膜沉积表面能(σ_c)、以及薄膜/衬底表面能(σ_i)。当 $\sigma_s > (\sigma_c + \sigma_i)$ 时,薄膜呈现层状生长模式(F-M 模型);当 $\sigma_s < (\sigma_c + \sigma_i)$ 时,薄膜呈现岛状生长模式(V-M 模型);介于两者之间时,薄膜生长呈现 S-K 生长

模式。

基于薄膜的生长模式以及 SEM 的实验结果分析可知,在 700℃时,涂层处于 S-K 生长模式。随着温度的升高,薄膜沉积表面能以及薄膜/衬底表面能逐渐增大,使薄膜生长由 S-K 模式向 V-M 模式转变。导致薄膜的颗粒状形貌逐渐变明显。如图 4 中涂层由 700~900℃颗粒状形貌逐渐变明显。随着温度继续升

高,气相成核加剧。气相中的中间产物形成较大的团聚体,最终吸附在纤维表面生成粗糙的片状结构。

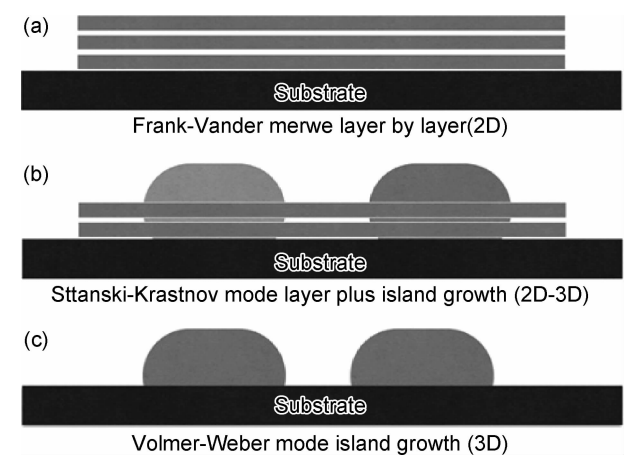


图 5 薄膜的 3 种生长模式
(a)层状模式;(b)层岛混合模式;(c)岛状模式
Fig. 5 Three growth modes of thin films (a)layer by layer growth mode;(b)layer plus island growth mode;(c)island growth mode

2.3 化学组成及结构

利用 X 射线光电能谱分析技术表征涂层的化学组成以及原子间的键合方式。表 1 为 XPS 的分析结果,涂层中主要含有 B,N,C,O 4 种元素。其中,碳元素来源于 SiC 纤维表面的游离碳,氧元素则有两个来源:一是反应过程中间产物不稳定,容易潮解吸氧;另一方面是制备得到的 BN 涂层多为无定形态的乱层结构,取向性差、化学活性高,在空气中易潮解吸氧^[27]。相较于 1100℃ 下制备得到的 BN 涂层,700℃ 下制备得到的涂层中含有更多的氧元素,BN 化学计量比也较低。这是因为较高的制备温度,可以在一定程度上提高涂层的结晶度。结晶度的提高可有效抑制涂层潮解吸氧,降低 O 键含量,使化学计量比更接近 1 : 1。

与无定形态石墨类似,无定形态 BN 含有直径极小的二维BN层面或三维微晶。B原子主要以 sp³ 方

表 1 不同温度制备 BN 涂层 XPS 测量扫描谱数据

Table 1 Measurement data of XPS of deposited BN at different temperatures

Orbit	Atom fraction/ %	
	700℃	1100℃
B1s	39.37	44.83
N1s	36.29	42.04
O1s	7.78	2.70
C1s	16.58	10.43

式键合,部分 B 原子以 sp² 方式键合。两种键合方式在离 B1s 大约 25eV 的位置产生等离子损失峰,即图 6 局部放大图中 215eV 位置。两者不同之处在于 sp² 键合在距离 B1s 大约 9eV 位置处产生 π 键等离子损失峰,即图 6 局部放大图中 199eV 位置^[26]。在 700℃ 以及 1100℃ 下制备得到的 BN 涂层中均有 B—N(sp²),B—N(sp³) 存在,两者比例可通过对 B1s 进行分峰拟合得到。

对 B1s 峰进行分峰拟合处理,得到图 7B1s 的分峰图谱,图 7(a), (b)分别为 700,1100℃ 制备得到的 BN 涂层 B1s 的分峰图谱,表 2 为 B1s 分峰拟合后得到不同键合方式含量数据。经过拟合分析可知,B原子包

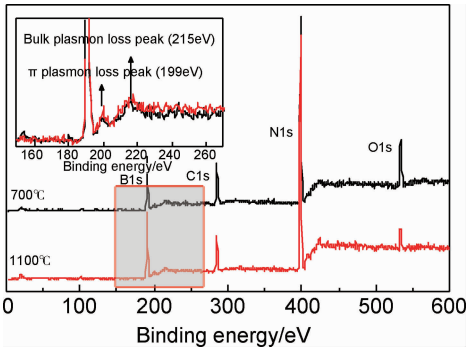


图 6 不同温度制备 BN 涂层的 XPS 图谱
Fig. 6 XPS patterns of the BN interface at different deposited temperatures

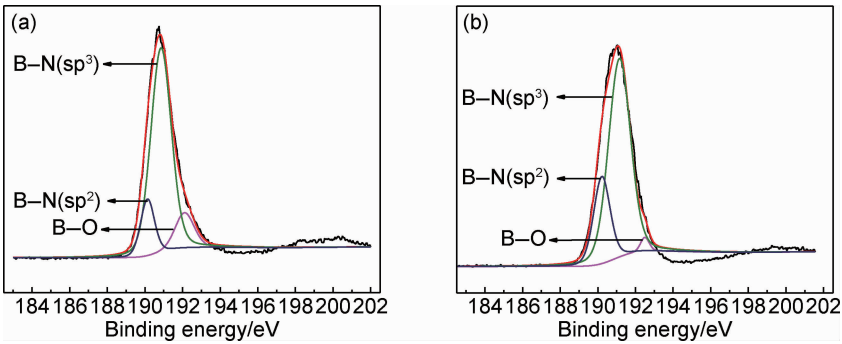


图 7 B1s 的高分辨拟合 XPS 图谱 (a)700℃;(b)1100℃
Fig. 7 High resolution fitting XPS map of B1s (a)700℃;(b)1100℃

含 3 种键合方式: B—O, B—N(sp^2), B—N(sp^3)。B—N 主要以 sp^3 方式键合, 少量以 sp^2 方式键合, 这是无定形态 BN 的特征。对比图 7(a), (b) 发现, 高温下制备得到的 B—N(sp^3) 含量降低, B—N(sp^2) 含量升高。若 B 原子以 sp^2 的方式进行杂化, 则每个 B 分子与周围的 3 个 N 原子成 σ 键, 键角为 120° , sp^2 含量的增多, 有利于层状结构的生成。若 BN 以 sp^3 键合的方式存在, 则每个 B 原子与周围的 4 个 N 原子键合, 形成类立方 BN 结构, 不利于层状结构的扩展。因而, B—N(sp^2) 键合含量越高, 涂层的层状结构越明显, 即 BN 涂层结晶程度越高。图 7(a), (b) 中 B—N(sp^3) 键合仍然占据主导地位, 表明涂层处于无定型态, 结晶程度低。通过 XRD 对涂层组成进行表征, 图 8 为不同温度制备 BN 涂层的 X 射线衍射图, 由图 8 可知 BN 涂层均处于无定形态。700℃ 下衍射峰不明显, 1100℃ 下观察到 BN 涂层的(002)和(100)衍射峰, 表明涂层结晶度升高。BN 衍射峰变化趋势与上述分析结果相符。

表 2 B1s 的高分辨拟合 XPS 图谱数据表

Table 2 Data of the high resolution fitted XPS spectra of B1s

Temperature/℃	B—O/%	B—N(sp^3)/%	B—N(sp^2)/%
700	6.2	87.1	6.7
1100	2.1	73.6	24.3

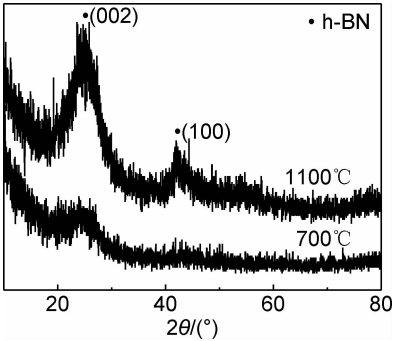


图 8 不同温度制备 BN 涂层的 XRD 衍射图
Fig. 8 XRD patterns of the BN interface prepared at different deposited temperatures

图 9 为不同温度制备 BN 涂层的拉曼图谱。由图 9 可知, 在 1370cm^{-1} 处有一个振动峰, 源于六方 BN 面内 B, N 原子的相对震动(E_{2g} 模式)。根据 Nemanich 的研究^[28], E_{2g} 的特征频率是与 BN 的结构组成相关。 E_{2g} 模式振动峰随 BN 结晶度的提高以及六方 BN 晶粒的长大而增强, 且向低频方向偏移。由图 9 可知, E_{2g} 模式振动峰随沉积温度的提高, 峰的强度逐渐增强、峰形变窄且向着低频方向偏移。这表明涂层随着

沉积温度的增高其结晶度逐渐提高, 与 XPS 中 B—N(sp^2) 比例逐渐增大相符。

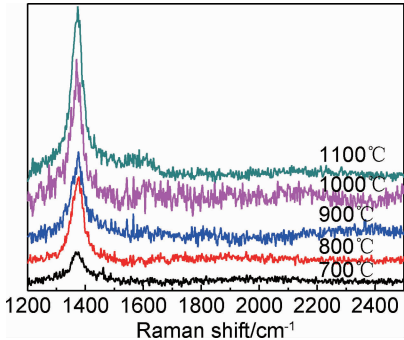


图 9 不同温度制备 BN 涂层的拉曼光谱
Fig. 9 Raman spectra of BN interface deposited at different temperatures

3 结论

(1)不同温度下 BN 涂层生长动力不同。温度小于 900℃ 时, 沉积速率的对数与温度的倒数成正比, 该结果与阿伦尼乌斯定律相一致, 沉积速率受表面反应控制; 在 900℃ 时, 沉积速率达到最大值; 温度继续升高, 生长由表面反应控制转变为物质运输控制, 涂层沉积速率降低。这是由于温度升高, 临界成核半径减小, 形核率增高, 气相成核消耗大量反应气体, 反应气体浓度限制沉积过程的进行, 使得反应速率大幅下降。

(2)不同温度下制备得到的 BN 涂层均处于无定型态, XPS 以及拉曼光谱结果表明, 温度的升高有利于 BN 涂层中 B—N(sp^2) 含量的增高以及 B, N 原子相对震动增强, 即较高的制备温度有利于 BN 涂层的结晶度的提高和层状结构的形成, 结晶度的提高能够缓解涂层潮解吸氧问题。

参考文献

[1] NASLAIN R R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactor; an overview[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 155-170.

[2] 周海军, 董绍明, 何平, 等. 碳/碳-碳化硅复合材料的摩擦磨损行为与机理[J]. 无机材料学报, 2013, 28(10): 1057-1061.

ZHOU H J, DONG S M, HE P, et al. Tribological behaviors and anti-wear mechanisms of carbon/carbon-silicon carbide composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(10): 1057-1061.

[3] KRENKEL W, BERNDT F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 412(1/2): 177-181.

[4] 卢国锋, 乔生儒, 许艳. 连续纤维增强陶瓷基复合材料界面研究进展[J]. 材料工程, 2014(11): 107-112.

LU G F, QIAO S R, XU Y. Progress in research on interface layer of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites

- [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(11): 107-112.
- [5] NASLAIN R R. The design of the fiber-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites[J]. *Composites Part A*, 1998, 29(9/10):1145-1155.
- [6] 刘伟,曹腊梅,王岭,等. RTM 成型工艺对 $C_f/SiBCN$ 陶瓷基复合材料性能的影响[J]. *材料工程*, 2015, 43(6): 1-6.
- LIU W, CAO L M, WANG L, et al. Effect of RTM process on the properties of $C_f/SiBCN$ ceramic matrix composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(6): 1-6.
- [7] KERANS R J, HAY R S, PARTHASARATHY T A, et al. Interface design for oxidation-resistant ceramic composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85 (11): 2599-2632.
- [8] 周清,董绍明,丁玉生,等. 界面涂层对气相渗硅 C_f/SiC 复合材料力学性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(6): 1142-1146.
- ZHOU Q, DONG S M, DING Y S, et al. Effect of interphase on mechanical properties of infiltration C_f/SiC composites fabricated by vapor silicon[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(6): 1142-1146.
- [9] MILLER J H, LIAW P K, LANDES J D. Influence of fiber coating thickness on fracture behavior of continuous woven nicalon-fabric-reinforced silicon-carbide matrix ceramic composites [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 317(1/2):49-58.
- [10] YANG W, ARAKI H, NODA T, et al. Hi-Nicalon fiber-reinforced CVI-SiC matrix composites: effect of PyC and PyC-SiC multilayers on the fracture behaviors and flexural properties [J]. *Materials Transactions*, 2002(10):2568-2573.
- [11] LOWDEN RA, MORE KL. The effect of fiber coatings on interfacial shear strength and the mechanical behavior of ceramic composites [J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1990, 170:205-214.
- [12] NASLAIN R R, PAILLER R J F, LAMON J L. Single and multilayered interphases in SiC/SiC composites exposed to severe environmental conditions: an overview [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, 7(3):263-275.
- [13] PODOBEDA L G, TSAPUK A K, BURAVOV A D. Oxidation of boron nitride under nonisothermal conditions [J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1976, 165(9):44-47.
- [14] COFER C G, ECONOMY J. Oxidation and hydrolytic stability of boron nitride. a new approach to improve the oxidation resistance of carbonaceous structure [J]. *Carbon*, 1995, 33(4):389-395.
- [15] LORRETTE C, WEISBECKER P, JACQUES S, et al. Deposition and characterization of hex-BN coating on carbon fibers using tris(dimethylamino) borane precursor[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(7):2737-2743.
- [16] SNEDDON L G, MIRABELLI M G L, LYNCH A T, et al. Polymeric precursors to boron based ceramics[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1991, 63(3):407-410.
- [17] PACIOREK K J L, KRATZER R H, HARRIS D H, et al. Boron nitride preceramic polymers:4906763[P]. 1990-03-06.
- [18] JACQUES S, BONNET B, BERTHET M P, et al. BN interphase processed by LP-CVD from tris (dimethylamino)borane and characterized using SiC/SiC minicomposites[J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2004, 25(4):123-128
- [18] SHETTY R, WILCOX W R. Boron nitride coating on fused silica ampoules for semiconductor crystal growth[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 153(3/4):97-102.
- [19] REBILLAT F, GUERRE A, BROSSE C R. Chemical and mechanical alterations of SiC nicalon fiber properties during the CVD/CVI process for boron nitride[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(5):1685-1696.
- [20] NASLAIN R, DUGNE O, GUETTE A, et al. Boron nitride interphase in ceramic-matrix composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(10):2482-2488.
- [21] LI J S, ZHANG C R, LI B. Preparation and characterization of boron nitride coatings on carbon fibers from borazine by chemical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11): 7752-7757.
- [22] LIU Y S, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Effect of deposition temperature on boron-doped carbon coatings deposited from a $BCl_3-C_3H_6-H_2$ mixture using low pressure chemical vapor deposition[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(21):8761-8768.
- [23] MARC L, LIONEL V. Influence of isothermal chemical vapor deposition and chemical vapor infiltration conditions on the deposition kinetics and structure of boron nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(5): 1187-1195.
- [25] 陈鹏,沈波,王牧,等. MOCVD 两步生长法制备 GaN 量子点 [J]. *高技术通讯*, 1998, 6(5):5-8.
- CHEN P, SHEN B, WANG M, et al. The fabrication of GaN-quantum dots using metal organic chemical vapor deposition [J]. *Chinese High Technology Letters*, 1998, 6(5):5-8.
- [26] CHOLET V, VANDENBULCKE L, ROUAN J P. Characterization of boron nitride films deposited from $BCl_3-NH_3-H_2$ mixtures in chemical vapor infiltration conditions[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(6):1417-1435.
- [27] PANAYIOTATOS Y, LOGOTHETIDIS S, HANDREA M, et al. Homogeneous and amorphous sputtered sp^3 -bonded BN films at RT: a stress, spectroscopic ellipsometry and XPS study [J]. *Diamond and Related Materials* 2003, 12(3):1151-1156.
- [28] NEMANICH R J, SOLIN S J, RICHARD M. Light scattering study of boron nitride microcrystals [J]. *Physical Review B*, 1981, 23(12):6348-6356.

基金项目:自然科学基金青年基金(51502323);上海市自然科学基金(14ZR1445800)

收稿日期:2016-09-08;修订日期:2017-03-20

通讯作者:董绍明(1962—),男,博士,主要从事先进结构陶瓷及复合材料的设计与制备科学、材料物理化学、表面技术等方面的研究与开发,联系地址:上海市嘉定区和硕路 588 号中国科学院上海硅酸盐研究所(200050),E-mail:smdong@mail.sic.ac.cn

(本文责编:杨 雪)