

УДК 546.26:546.171.1

Термобарический синтез кристаллического нитрида углерода

**О. В. Кравченко, К. П. Бурдина, Б. М. Бульчев, С. А. Трашин, Ю. Я. Кузяков,
В. Н. Леднев, Н. Б. Зоров, А. Г. Буяновская, Р. У. Таказова**

ОЛЕГ ВЛАДИМИРОВИЧ КРАВЧЕНКО — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: неорганическая химия, сверхтвердые материалы.

КЛАВДИЯ ПЕТРОВНА БУРДИНА — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: сверхтвердые материалы. E-mail Burdina@highp.chem.msu.ru

БОРИС МИХАЙЛОВИЧ БУЛЫЧЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: неорганическая химия, высокие давления, сверхтвердые материалы. E-mail b.bulychev@highp.chem.msu.ru

СТАНИСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ ТРАШИН — аспирант Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

ЮРИЙ ЯКОВЛЕВИЧ КУЗЯКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: лазерная химия. E-mail kuzyaakov@laser.chem.msu.ru

ВАСИЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ ЛЕДНЕВ — аспирант Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: лазерная химия.

НИКИТА БОРИСОВИЧ ЗОРОВ — доктор химических наук, заместитель заведующего по НИЧ кафедры лазерной химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: лазерная химия. E-mail zorov@laser.chem.msu.ru

АНАСТАСИЯ ГЕОРГИЕВНА БУЯНОВСКАЯ — кандидат химических наук, заведующая лабораторией аналитической химии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Область научных интересов: аналитическая химия.

РИММА УМАТИЕВНА ТАКАЗОВА — научный сотрудник лаборатории аналитической химии ИНЭОС РАН. Область научных интересов: аналитическая химия.

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, тел. (495)939-36-87

119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН, тел. (495)135-76-03, E-mail analyst@ineos.ac.ru

В 1989 г. была впервые предсказана возможность существования при нормальных условиях кристаллического нитрида углерода β - C_3N_4 по строению подобного известному нитриду кремния β - Si_3N_4 и по твердости сравнимого с алмазом [1]. Расчеты, выполненные в последующие годы [2], подтвердили возможность существования этой и других модификаций кристаллического нитрида углерода, обладающих ценными механическими и электрофизическими свойствами.

Эти теоретические выкладки стимулировали многочисленные экспериментальные исследования по синтезу и изучению строения различных фаз, содержащих в своем составе атомы углерода и азота. К настоящему времени в научной литературе имеется более 400 публикаций на эту тему.

В большинстве работ сообщается только о синтезе пленок, в том числе и алмазоподобных, содержащих нестехиометрические азот-углеродные соединения. Как правило, их макроструктура представляет собой

матрицу из аморфного нитрида углерода с вкраплением зерен кристаллической фазы.

Для твердофазного синтеза объемных образцов кристаллического нитрида углерода различные углеродные вещества с высоким содержанием азота, такие как 1,3,5-триазин, тетрацианэтилен, парациан и др. подвергались воздействию высокого давления и температуры. Все исходные вещества обладали низкой плотностью с атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации. Очевидно, что высокое давление должно стимулировать образование высокоплотной кристаллической фазы с изменением типа гибридации атома углерода вплоть до состояния sp^3 . Однако получить макроскопическое количество кристаллического нитрида углерода до настоящего времени таким способом не удавалось [3].

Сложность термобарического синтеза кристаллического нитрида углерода заключается в том, что неизвестна область его термодинамической стабильности. Иными словами неизвестно, насколько велики долж-

ны быть давление и температура синтеза для образования высокоплотной кристаллической фазы. Очевидно только, что температура синтеза должна быть ниже температуры разложения исходного соединения, при которой происходит выделение молекулярного азота. С другой стороны, она должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить высокую скорость образования кристаллической фазы нитрида.

Объемный образец кристаллического нитрида углерода был впервые получен в 2002 г. на Химическом факультете МГУ при термобарическом воздействии на аморфный нитрид углерода в присутствии затравок кристаллизации [4]. В качестве затравок использовались пленки азот-углеродных соединений, содержащие монокристаллические зародыши нитрида углерода, нанесенные на поверхность пластин из монокристаллического кремния лазерным электроразрядным методом. Аморфный нитрид углерода синтезирован в результате реакции пиролиза $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ при температуре 180–340 °С. Его химический состав соответствовал формуле $\text{C}_3\text{N}_{4,2}$. В рентгеновских спектрах продукта термобарического синтеза были выявлены рефлексы, указывающие на присутствие в нем примерно равных количеств кристаллических α - и β -фаз C_3N_4 .

С целью получения дополнительной информации о возможности образования кристаллического нитрида углерода нами исследована возможность приготовления аморфного нитрида углерода из тиоцианата цинка, а также возможность его кристаллизации в условиях термобарического синтеза.

Выбор этого соединения обусловлен тем, что строение тиоцианата цинка существенно отличается от строения тиоцианата ртути. Действительно, в то время как атомы ртути в тиоцианате ртути имеют одинаковое окружение, в тиоцианате цинка существует два вида атомов металла: часть из них окружена только атомами серы, другая часть только атомами азота роданидных групп. Эти отличия могут привести к образованию разных структурных фрагментов CN в аморфном продукте, часть из которых может привести к образованию кристаллической фазы нитрида углерода.

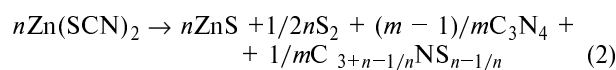
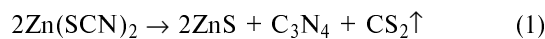
Роданид цинка был приготовлен известными методами по реакции между разбавленным водным раствором роданистой кислоты, полученной ионным обменом, и гидроксидом цинка. Рентгенограмма полученного образца хорошо совпадает с известной из литературы [6].

Синтез аморфного нитрида углерода из роданида цинка

Термическое разложение роданида цинка изучено недостаточно полно и сведения о механизме его термораспада в литературе отсутствуют. Нами было показано, что разложение роданида цинка в условиях политермического нагревания в вакууме или в атмосфере инертного газа начинается при температурах выше 300 °С и связано с выделением в газовую фазу сероуглерода и серы в количестве около 20% от первоначальной массы. Дальнейшее нагревание приводит к монотонной потере массы, суммарная потеря массы при нагревании образца до 900 °С составляет около 44%. В твердом остатке в виде кристаллической фазы регистрируется сульфид цинка. Изотермическое разложение тиоцианата цинка в вакууме при температуре

около 350 °С сопровождается осаждением на холодных частях пиролизера образовавшейся в результате термолитиза серы и твердого вещества, окрашенного в коричнево-желтый цвет. Состав этого кристаллического продукта (возможно, смеси веществ) подробно не изучался, однако методами химического анализа было установлено, что он содержит азот, углерод и серу. В колебательном спектре этого продукта присутствуют полосы поглощения в области 1000–1700 cm^{-1} , схожие по положению и форме со спектрами соединений с триазиновыми циклами.

Твердый остаток, полученный в результате термолитиза тиоцианата цинка в указанных условиях, дает на рентгенограммах только весьма слабые и размытые линии, которые можно отнести к плохо закристаллизованному сульфиду цинка, остальные присутствующие фазы — рентгеноаморфны. Таким образом, можно предположить, что термораспад роданида цинка, в отличие от роданида ртути, протекает по меньшей мере по двум направлениям, и может быть представлен в общем виде уравнениями 1 и 2:



где значения m и n не определялись.

С учетом приведенных выше результатов использовалась следующая методика для приготовления аморфного нитрида углерода.

В круглодонную колбу помещался роданид цинка. Колба вакуумировалась, медленно нагревалась до температуры 350 °С и выдерживалась при этой температуре в течение часа. При этом наблюдалось осаждение в непосредственной близости от зоны нагрева продуктов возгонки, окрашенных в желто-коричневые цвета. После охлаждения колбы твердый остаток извлекался и подвергался действию смеси соляной и азотной кислот при комнатной температуре в течение 6–8 часов, затем промывался царской водкой и водой до нейтрального значения pH. Окончательная стадия заключалась в сушке препарата в вакууме при медленном нагревании до 200 °С.

Состав продукта синтеза

Состав полученного препарата устанавливался методами элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Элементный анализ проводили на модифицированном автоматическом CHNS-анализаторе фирмы Carlo-Erba (Италия). Согласно данным анализа состав вещества отвечает формуле $\text{C}_3\text{N}_{4,3}\text{S}_{0,3} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом присутствие воды обусловлено, по-видимому, контактом высокодисперсного вещества с влагой воздуха, избежать которого в рамках использованного метода аналитического определения состава не представляется возможным. Это подтверждается фактом удаления воды при повторном вакуумировании и нагревании образца до 100 °С.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры полученных образцов изучались с использованием прибора XPS Spectrometer, PHI 5400, Perkin Elmer в МИСИС в

Таблица

Результаты рентгенографических исследований продуктов термобарического превращения аморфного нитрида углерода

№	Пластина 450 °С		Пластина 500 °С		Пластина растерт. 500 °С		Объем 450 °С		Объем 500 °С		β-C ₃ N ₄ [5]		α-C ₃ N ₄ [5]	
	<i>d</i> _{эксп} , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{эксп} , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{эксп} , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{эксп} , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{эксп} , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{теор} , Å	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{теор} , Å	<i>hkl</i>
1					4,183	8,9	4,160	67,9	4,183	15				
2									3,894	5,0				
3			3,794	0,2	3,789	3,0								
4							3,751	17,5	3,751	3,2				
5	3,682	1,3												
6	3,642	1,6											3,604	101
7									3,480+	2,3				
8									3,218	10			3,233	110
9							3,205*	100			3,201	110		
10			3,101+	0,3	<u>3,143</u>	<u>10</u>			3,147+	<u>0</u>				
11									2,910	36				
12									2,870	3,0			2,800	200
13	2,754	0,4			2,753	4,8	2,740	20,8	2,750	2,7	2,772	200		
14			2,714+	0,3										
15							2,658	5,3	2,670	40			2,67	(111)
16							2,616	5,1						
17					2,511	2,7								
18									2,4145	5,8			2,407	201
19									2,335+	4,7				
20							2,265	5,2					2,26	(101)
21							2,239*	8,0			2,206	101		
22									2,157	1,6			2,171	102
23					<u>1,924</u>	<u>44</u>	1,938*	5,7			1,922	111		
24													1,904	112
25					<u>1,873</u>	<u>2,0</u>							1,867	300
26					1,704+	20								
27			1,657+	0,1										
28					<u>1,641</u>	<u>4,2</u>								
29	1,512	0,7	1,503	0,6									1,512	103
29	1,411+	0,5	1,406+	0,3										
30	<u>1,364</u>	<u>100</u>	<u>1,358</u>	<u>10</u>	<u>1,359</u>	<u>8,1</u>								
31			1,334	0,4							1,332	221	1,333	2.22
32	<u>1,245</u>	<u>1,0</u>			<u>1,248</u>								1,239	321

Отражения, относящиеся к кремнию, подчеркнуты

лаборатории д.х.н. Е.А. Скрылевой. Согласно полученным данным соотношение элементов в исследованных образцах отвечает формуле C₃N_{4,23}S_{0,03}.

Термобарические эксперименты проводили на установках высокого давления в камерах типа «тороид», в которых аморфный нитрид углерода помещали между пластинками кремния Si(100) с нанесенными на них пленками. Пленки имели непосредственный контакт с аморфным нитридом углерода. Условия синтеза были аналогичны условиям, проведенных нами ранее опытов по кристаллизации аморфной формы нитрида углерода, полученной из роданида ртути [4] (давление 6 ГПа, температура — 450 и 500 °С, время экспозиции термобарического воздействия 2—2,5 часа).

Полученные продукты идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-4. Записывались дифрактограммы порошка основной массы нитрида углерода, а также отражения с поверхности кремниевой пластины (100) со стороны, контактировавшей с массивным образцом нитрида углерода, и после разрушения и растирания пластины. Полученные результаты представлены в таблице.

Анализ представленных в таблице результатов показывает:

— на рентгенограммах имеются линии, свидетельствующие об образовании кристаллических фаз;

— на рентгенограммах имеются линии, относящиеся к ранее наблюдаемым нами α- и β-фазам C₃N₄.