

УДК 546.171.4:+546.05+544.1

ТЕРМОБАРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

О.В. Кравченко, К.П. Бурдина, С.А. Трашин, Ю.Я. Кузяков, В.Н. Леднев, Р.Д. Воронина, Н.Б. Зоров

(кафедра химической технологии и новых материалов, кафедра лазерной химии; e-mail: kuzyaakov@lazer.chem.msu.ru)

Метод, основанный на воздействии температуры и сверхвысокого давления, применен для кристаллизации аморфного нитрида углерода в присутствии затравок. Аморфный нитрид, состав которого близок к C_3N_4 , синтезирован пиролизом тиоцианата цинка. Затравки синтезированы лазерно-электроразрядным методом. Рентгенофазовый анализ полученного материала показал наличие α - и β - C_3N_4 .

В 1989 г. было теоретически предсказано существование кристаллического нитрида углерода (β - C_3N_4), строение которого подобно строению β - Si_3N_4 , а твердость сравнима с твердостью алмаза [1]. Расчеты, выполненные в последующие годы, подтвердили результаты, полученные в работе [1], а также позволили предсказать возможность существования других модификаций кристаллического нитрида углерода, обладающих ценными механическими и электрофизическими свойствами, что вызвало большой интерес у исследователей. В большинстве работ, посвященных этой теме, сообщается о попытках синтеза кристаллического нитрида углерода в виде пленок. Это можно объяснить существованием совершенной технологии синтеза углеродных, в том числе и алмазоподобных пленок. Однако к настоящему времени синтезированы пленки только аморфного нитрида углерода с вкраплением зерен кристаллической фазы.

Синтез объемных образцов кристаллического нитрида углерода осуществляли воздействием высокого давления и температуры (термобарический синтез) на углеродные вещества, обладающие высоким содержанием азота (например, 1,3,5-триазин, тетрацианэтилен, парацян и др.) Эти вещества обладают низкой плотностью, и атомы углерода в этих соединениях находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Очевидно, что высокое давление будет стимулировать образование высокоплотной кристаллической фазы, образование которой должно сопровождаться изменением типа гибридизации углерода (углерод высокоплотной фазы будет в состоянии sp^3 -гибридизации). Однако получить макроскопические количества кристаллического нитрида углерода таким способом не удалось [2].

Сложность термобарического синтеза заключается в том, что неизвестна область термодинамической стабильности кристаллического нитрида углерода, а следовательно, неизвестно, насколько велико должно быть давление для образования высокоплотной кристаллической фазы. Неизвестно также, насколько велика должна быть температура синтеза. Очевидно, что она должна быть ниже температуры разложения исходного соединения, при которой происходит вы-

деление молекулярного азота. Вместе с тем температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить высокую скорость образования кристаллической фазы в процессе синтеза.

Впервые объемный образец кристаллического нитрида углерода был получен в 2002 г. на химическом факультете МГУ. Синтез был выполнен методом термобарического воздействия на аморфный нитрид углерода (состав близок к C_3N_4) в присутствии затравок кристаллизации. В качестве затравок использовали пленки азот-углеродных соединений, нанесенные на поверхность пластин из монокристаллического кремния лазерным электроразрядным методом [3]. Аморфный нитрид углерода был синтезирован пиролизом $Hg(CNS)_2$ при температуре 100–350°C (химический состав соответствует формуле $C_3N_{4,2}$).

В рентгеновских спектрах продукта термобарического синтеза были выявлены рефлексы, указывающие на присутствие различных кристаллических фаз (приблизительно одинаковые количества α - и β - C_3N_4), для которых были рассчитаны параметры кристаллических решеток [3].

В 2003 г. порошок, содержащий кристаллический нитрид углерода, был синтезирован при нагревании (300–400°C) в автоклаве (давление 5–7 Мбар) смеси 1,3,5-трихлортриазина с азидом лития в бензоле [4]. Рассчитанные параметры кристаллических решеток α - и β - C_3N_4 согласуются с параметрами, полученными в [3].

С целью получения дополнительной информации о параметрах кристаллических решеток α - и β - C_3N_4 кристаллический нитрид углерода был синтезирован термобарическим методом с использованием аморфного нитрида углерода, полученного пиролизом не тиоцианата ртути $Hg(CNS)_2$, а тиоцианата цинка $Zn(CNS)_2$.

Выбор этого соединения для синтеза аморфного нитрида углерода обусловлен тем, что строение тиоцианата ртути и тиоцианата цинка существенно отличается координацией роданогрупп. В солях ртути они координированы через серу и азот, а в солях цинка — только через серу или только через азот.

Результаты рентгенографических исследований продуктов термобарического превращения аморфного нитрида углерода

Номер образца	Пластина (450°C)		Пластина (500°C)		Пластина растертая (500°C)		Объем (450°C)		Объем (500°C)		β-C ₃ N ₄ ^[5]		α-C ₃ N ₄ ^[5]	
	d _{эксп.} , Å	I/I ₀	d _{эксп.} , Å	I/I ₀	d _{эксп.} , Å	I/I ₀	d _{эксп.} , Å	I/I ₀	d _{эксп.} , Å	I/I ₀	d _{теор.} , Å	hkl	d _{теор.} , Å	hkl
1			4,183	8,9	4,160	67,9	4,183	15						
2					3,894	5,0								
3			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														
8													3,233	110
9					3,205*	100					3,201	110		
10			3,143	100			3,147+	36						
11							2,910	3,0						
12							2,870	2,7					2,800	200
13	2,754	0,4	2,753	4,8	2,740	20,8	2,750	40			2,772	200		
14					2,714+									
15							2,658	5,3					2,67	(111)
16							2,616	5,1						
17			2,511	2,7										
18													2,407	201
19														
20							2,265	5,2					2,26	(101)
21							2,239*	8,0					2,206	101
22														
23			1,924	44	1,938*	5,7							2,171	102
24													1,922	111
25			1,873	2,0									1,904	112
26			1,704+	2,0									1,867	300
27					1,657+									
28			1,641	20										
29	1,512	0,7	1,503	0,6									1,512	103
29	1,411+	0,5	1,406+	0,3										
30	1,364	100	1,358	100	1,359	1,2								
31					1,334	0,4							1,332	221
32	1,245	1,0	1,248	8,1									1,333	2,22
													1,239	321

Примечание. Отражения, относящиеся к кремнию, подчеркнуты.

Мы предположили, что эти отличия приведут к образованию разных структурных фрагментов (CN) в аморфном продукте. Значит, кинетика образования индивидуальных фаз кристаллического нитрида углерода при термобарическом синтезе будет также различной. Это даст возможность получить образцы, содержащие другие концентрации образующихся фаз (по сравнению с предыдущим экспериментом [3]), а в идеальном случае — однофазовый образец. Аморфный нитрид углерода, синтезированный пиролизом $Zn(CNS)_2$, соответствовал формуле $C_3N_{4,3}S_{0,3}$.

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 затравками в виде пленок. Пленки имели непосредственный контакт с аморфным нитридом углерода. Условия синтеза были аналогичны условиям проведенных ранее опытов по кристаллизации аморфной формы нитрида углерода, полученной из роданида ртути [3].

Эксперименты проводили при давлении 60 кбар, температуре 450 и 500°C. При экспозиции термобарического воздействия, равной 2–2,5 ч, в камере образуется кристаллическое вещество в виде макроскопического объема закристаллизовавшегося аморфного нитрида углерода. Образовавшееся кристаллическое вещество имеет бурый цвет. Полученные продукты идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Дрон-4. Были сняты дифрактограммы порошка основной массы нитрида углерода, а также кремниевой пластины (100) со стороны, контактировавшей с массивным образцом нитрида углерода как без разрушения, так и после ее растирания. Полученные результаты представлены в таблице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 04-03-32864.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu A.Y., Cohen M.L. // Science. 1989. 245. P. 841.
2. Корсунский В.Л., Пепекин В.И. // Усп. хим. 1997. 66. № 11. С. 1003.
3. Бурдина К.П. и др. // Изв. АН. Сер. химич. 2002. № 9. С. 1501.
4. Chen-Bao Cao et al. // Diamond and Relat. Mater. 2003. 12. P. 1070.
5. Matsumoto S., Xie E.-Q., Izumi F. // Diamond and Relat. Mater. 2000. 9. P. 94.

Поступила в редакцию 20.06.05

THERMOBARIC SYNTHESIS OF BULK SAMPLES OF CRYSTALLINE CARBON NITRIDE

O.V. Kravchenko, K.P. Burdina, C.A. Trashin, Yu.Ya. Kuzyakov, V.N. Lednev, R.D. Voronina, N.B. Zorov

(Division of Analytical Chemistry)

Method based on impact of temperature and superhigh pressure was applied to crystallize the amorphous carbon nitride. The seeds of crystallization were used. Amorphous carbon nitride was prepared by laser-electric discharge method. The study of the synthesized product by X-ray diffraction has indicated the presents of α - and β - C_3N_4 .