

02;05;12

Масс-спектрометрическое исследование нитрида углерода C_3N_4

© О.Ф. Поздняков, Л.Н. Блинов, Мохаммад Ариф,
А.О. Поздняков, С.Н. Филиппов, А.В. Семенча

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
С.-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: of.pozd@mail.ioffe.ru
lnblinov@ftim.spbstu.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2005 г.

На основе масс-спектрометрического, рентгенофазового, химического количественного анализов проведена идентификация нитрида углерода, полученного в макроколичествах оригинальным методом синтеза из неорганических соединений по экологически чистой технологии. Результаты масс-спектрометрического анализа и термодинамических исследований свидетельствуют о получении используемым методом стехиометрических образцов нитрида углерода, соответствующих формуле C_3N_4 .

Возможность существования соединений C_3N_4 , где углерод имеет sp^2 -гибридизацию, была предсказана еще в 1985 г. [1]. Позже на основе квантово-механических расчетов была подтверждена теоретическая возможность существования целой группы полиморфных модификаций и экспериментально получены α - C_3N_4 , β - C_3N_4 , кубический C_3N_4 и другие, способные обладать перспективными параметрами, в том числе механическими [2].

Дальнейшие исследования показали, что кристаллическая модификация нитрида углерода β - C_3N_4 с термодинамической точки зрения при нормальных условиях нестабильна, а вопрос о времени ее существования в метастабильном состоянии остается открытым [3,4]. Анализ литературных данных показывает, что различные авторы получают нитрид углерода в основном в микроколичествах и нестехиометрического состава с общей формулой $C_3N_{4\pm x}$. При этом основным способом синтеза этих микроколичеств является осаждение данного соединения на различные подложки в виде мелкодисперсного порошка или тонких

пленок из содержащей азот и углерод газовой фазы [5–10]. При осаждении пленок в качестве подложки чаще всего используются металлы, монокристаллы Si и Ge, кварц, а также различные полупроводниковые материалы.

Интерес к синтезу C_3N_4 обусловлен, прежде всего, тем, что он обладает высокой твердостью, сопоставимой с твердостью алмаза, и может быть использован для нанесения сверхтвердых покрытий на поверхности различных инструментов, деталей, медицинских протезов и т.п. Трудность синтеза нитрида углерода C_3N_4 связана главным образом с его термической неустойчивостью [11]. При температурах выше $800^\circ C$ он разлагается.

Методика эксперимента. Нитрид углерода синтезировали по оригинальному методу, описанному в [12–14]. Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе ДРОН-2 с использованием железного анода k_α -излучения. Определение содержания азота и углерода в синтезируемых образцах проводилось методом восстановительного плавления в токе газа-носителя, гелия, при температурах $\sim 2800^\circ C$ с хроматографическим окончанием. Погрешность метода составляла $\pm 3\%$. Содержание углерода определяли также методом инфракрасной абсорбции газоанализатором CS-200 фирмы „LECO“ США. Масс-спектрометрический термический анализ (МТА) проводили на модернизированном спектрометре МХ-1320 с прямым вводом образца, размещаемого на прогреваемой электрическим током подложке (танталовая лента с приваренной термопарой). Образец массой порядка 1 mg крепился на подложке и вводился в камеру спектрометра в непосредственной близости от источника ионов. При достижении вакуума порядка 10^{-4} Pa проводили либо: а) ступенчатый нагрев образца с шагом $\sim 50^\circ C$, с записью масс-спектра летучих продуктов на температурной ступени; б) при относительно быстром нагреве образца (около $25 K \cdot s^{-1}$) регистрацию изменения с температурой интенсивности выбранной линии масс-спектра летучих продуктов.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Результаты количественного химического анализа показали, что порошкообразные образцы темно-коричневого цвета, полученные по предлагаемому методу, содержат (61 ± 1.8) mass.% азота и (39 ± 1.2) mass.% углерода, что соответствует стехиометрическому составу соединения C_3N_4 .

На рис. 1 приведена рентгенограмма образца нитрида углерода. Дифракционный спектр имеет максимумы, являющиеся отражением от

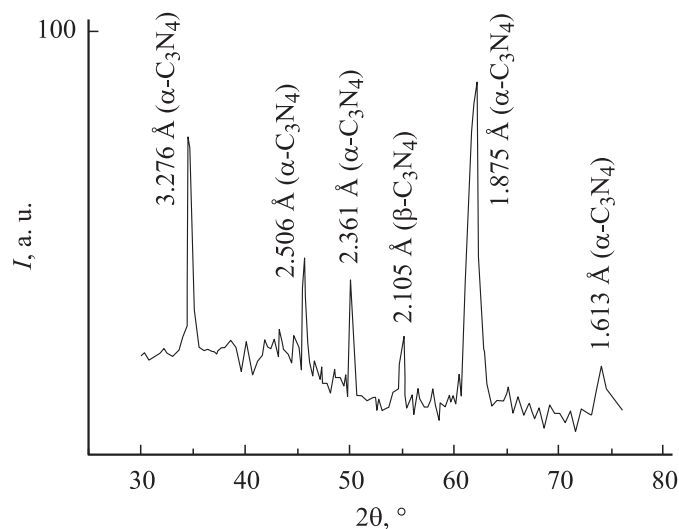


Рис. 1. Рентгенограмма порошкообразного нитрида углерода (пояснения в тексте).

серии плоскостей с межплоскостными расстояниями 3.276; 2.506; 2.361; 2.105; 1.875; 1.613 Å. В работе [15] пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 3.27 Å, был отнесен к C_3N_4 . В [15] приводится только один этот пик. В полученных нами рентгенограммах регистрируются, как видно, несколько пиков, которые мы относим в основном к $\alpha-C_3N_4$. Наши данные хорошо согласуются с данными работы [16].

Проведенный нами масс-спектрометрический анализ позволил детализировать механизм термораспада полученного соединения. При анализе спектра масс необходимо учитывать, что МТА является разрушающим методом исследования, причем дважды. Во-первых, исходная структура образца при нагревании претерпевает молекулярное разрушение, развивающееся по своим специфическим механизмам термоллиза. Из образца могут выделяться не только „мономерные“ единицы структуры, в нашем случае это C_3N_4 , но и различные осколки молекулярной сетки и их агломераты. Во-вторых, каждый нейтральный осколок сетки под действием ионизирующего электронного удара ($E = 70 \text{ eV}$) диссоциирует, хотя и в разной степени, на фрагментарные ионы, создавая, таким

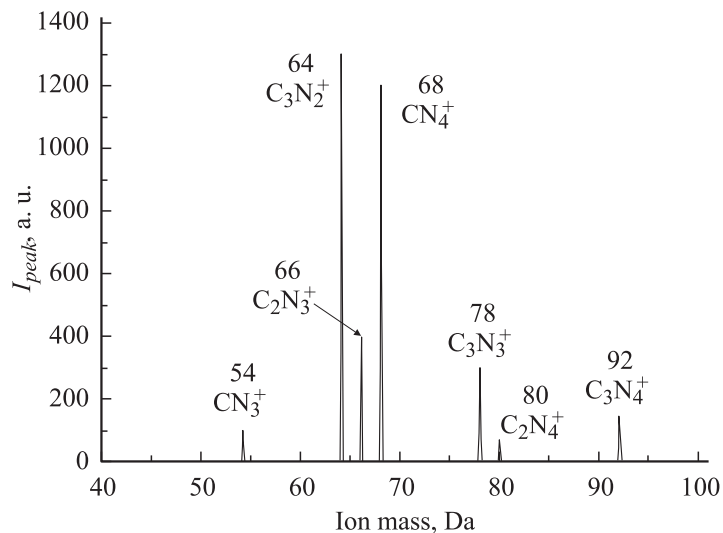


Рис. 2. Масс-спектр продуктов распада нитрида углерода при 750°C.

образом, суммарный масс-спектр продуктов термического разложения соединения.

Не имея в наличии масс-спектра летучих продуктов терморазложения чистого нитрида углерода, мы провели формальный анализ спектральных линий, регистрируемых на образцах, приготовленных нашим способом синтеза. Формальный анализ подразумевает поиск линий масс-спектра, четные массы которых комбинируются только из атомов С и N в различных соотношениях, хотя, в принципе, в состав летучих продуктов могут входить и осколки больших масс ($m/z > 92$). В соответствии с литературными данными [17] мы рассматриваем структуру нитрида углерода как молекулярную сетку квазитриазиновых циклов, соединенных атомами азота. Термораспад молекулярной сетки начинается, как правило, с разрыва слабых, дефектных, химических связей сетки. Устойчивость циклических соединений, в частности C₃N₃, позволяет предположить высокую вероятность их сохранения как при повышенных температурах, так и в условиях электронного удара. Действительно, в масс-спектре продуктов разложения

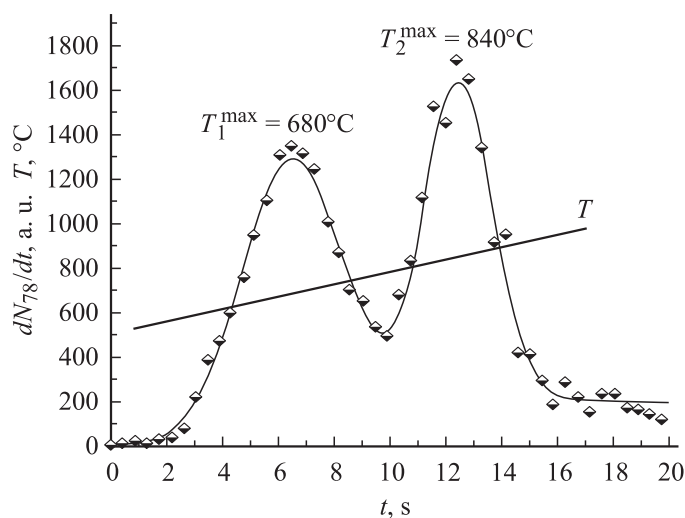


Рис. 3. Температурная зависимость скорости образования летучих продуктов термического распада C_3N_4 на примере линии масс-спектра с $m/z = 78$.

нитрида углерода в интервале температур $500\text{--}850^\circ\text{C}$ присутствует линия, соответствующая массе иона 78 Da ($m/z = 78$). Кроме того, регистрируются пики (здесь они расположены в порядке уменьшения их интенсивности) с m/z 64 (C_3N_2), 68 (C_1N_4), 66 (C_2N_3), 78 (C_3N_3), 92 (C_3N_4) (рис. 2). Вместе с тем обнаружены линии менее интенсивные, имеющие другие массы и в том числе ионы с нечетными массами, относящиеся к примесям образца, присутствие которых обусловлено технологией синтеза, чистотой исходных реагентов, неполной очисткой нитрида углерода от побочных продуктов синтеза. Наличие в спектре масс линии с $m/z = 78\text{ Da}$ означает, что в синтезированном образце присутствует ключевой элемент структуры, а именно цикл C_3N_3 . В целом, регистрируемые линии масс-спектра показали, что исследуемый образец является соединением C_3N_4 .

Важным дополнением к масс-спектрометрическому анализу, подтверждающим правильность сделанного вывода, являются результаты

термокинетических исследований. На рис. 3 приведена характерная зависимость от температуры интенсивности линии спектра с $m/z = 78$, характеризующей цикл. Кинетика выделения соответствующего продукта бимодальна, т.е. расположена в двух температурных областях: в интервале 500–700 и 700–850°С. С нашей точки зрения, это означает присутствие в исследуемом образце нитрида углерода как минимум двух его состояний, например аморфной и кристаллической фаз. Во второй температурной области с определенной уверенностью можно говорить даже о двух близких кристаллических фазах. Отметим, что присутствие в образце кристаллической фазы подтверждается, как показано выше, данными рентгеноструктурного анализа. Исследования в этом направлении предполагается продолжить.

Работа выполнена в рамках Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

Список литературы

- [1] *Cohen M.L.* // Phys. Rev. 1985. V. 32. N 12. P. 7988–7991.
- [2] *David M. Teter, Russel J. Hewley.* Low compressibility carbon Nitrides. Patent № US005981094A. 1999.
- [3] *Одищов В.В., Пенекин В.И.* // ДАН 1995. Т. 343. № 2. С. 210–213.
- [4] *Badding J.V., Nesting D.C.* // Chem. Mater. 1995. N 8. P. 535.
- [5] *Sato Masayasu, Niino Hiroyuki, Kawaguchi Yoshizo et al.* Process for synthesizing carbon nitride. Patent № JP2004099982. Japan, 2002.
- [6] *Chen Yan, Guo Liping, Wang En Ge.* Crystalline alpha- and beta phase carbon nitride thin film material. Patent № CN1151386. China, 1997.
- [7] *Joachim Wuning.* Preparation of an epsilon carbon nitride surface layer on ferrous metal parts. Patent № US4003764. USA, 1977.
- [8] *Lee Yun Gwan, Ryu Byeong Gil.* Forming method of nitride carbon thin film. Patent № 00262824. Korea, 2000.
- [9] *Galan Estella Luis, Montero Herrero Isabel, Rueda Sanchez Fernando.* Carbon nitride coating applicable to prevent the multipactor effect. Patent № 2138884. Spain, 2000.
- [10] *Val L. Liberman, J. Hans Richter, Yasuo Yamazaki.* Carbon nitride coating for optical media discs. Patent № US6658895. USA, 2003.
- [11] *Dale R. Miller, Jianjun Wang, Edward G. Gilian.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2463–2469.

- [12] *Блинов Л.Н., Мохаммад Ариф, Поздняков О.Ф.* и др. // Материалы VIII Всероссийской конференции (фундаментальные исследования в технических университетах). СПб.: Изд. СПбГПУ, 2004. С. 225–226.
- [13] *Мохаммад Ариф, Блинов Л.Н., Лаппалаинен Р.* и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 780–782.
- [14] *Блинов Л.Н., Мохаммад Ариф, Семенча А.В.* и др. // Материалы XII международной конференции „Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке“. СПб.: Изд. СПбГПУ, 2005. С. 302–305.
- [15] *Montigaud H., Tanguy B., Demazeau G.* et al. // J. Mat. Sci. 2000. V. 35. P. 2547–2552.
- [16] *Eugene E. Hallen, Marvin L. Cohen, William L. Hansen.* Hard carbon nitride and method for preparing same. United states patent US005110679A. 1992.
- [17] *Valery N. Khabashesku, John L. Margrave, John L. Zimmerman.* Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride, $a\text{-C}_3\text{N}_4$. Patent № US6428762B1. 2002.