

04;5

## **О возможности синтеза и кристаллической структуре нанодисперсного нитрида углерода $C_3N_4$**

© А.А. Сивков, А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: sivkova@mail.ru

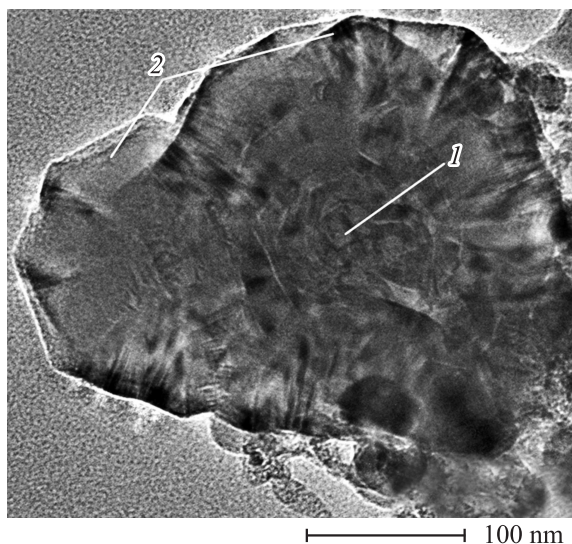
Поступило в Редакцию 23 февраля 2011 г.

Показана возможность динамического синтеза в гиперскоростной струе углеродной электроразрядной плазмы в атмосфере азота нанодисперсного кристаллического нитрида углерода  $C_3N_4$ . Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что кристаллическая структура полученного материала наиболее близка к теоретической структурной модели  $\alpha$ -фазы  $C_3N_4$ . Уплощенные частицы имеют уникальное строение в виде квазидвумерных мультислойных частиц, аналоги которых неизвестны.

В период с 1985 года по настоящее время опубликовано несколько сот работ по проблеме синтеза кристаллических фаз нитрида углерода со стехиометрией  $C_3N_4$ . Однако в подавляющем большинстве из них нет веских доказательств получения какой-либо из теоретически предсказанных фаз ни в дисперсном, ни в объемном состояниях [1].

В наших работах [2,3] опубликованы результаты исследований по прямому динамическому синтезу кристаллического нитрида углерода в гиперскоростной струе углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем и истекающей в азотную атмосферу при нормальных давлении и температуре. С помощью просвечивающего электронного микроскопа Philips CM30 установлено образование в продукте синтеза, наряду с примесными ультрадисперсными фазами, округлых уплощенных объектов размером до 500 nm, внешне напоминающих „ананасные дольки“ с клиновидными радиально расположенными контурами отражающих плоскостей [2].

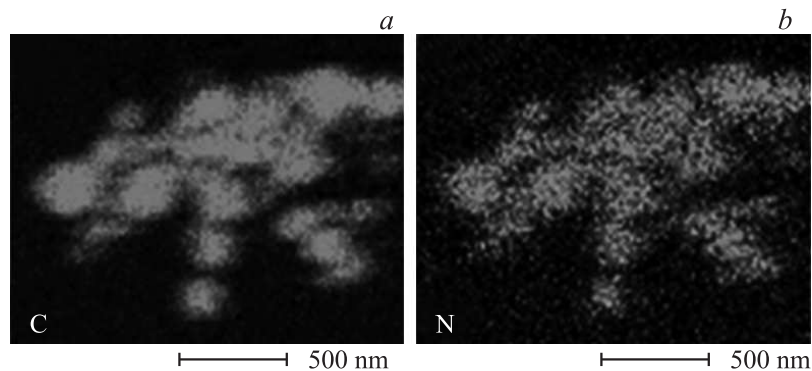
Данные, полученные на современном оборудовании высокого разрешения (просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM2100F), существенно меняют представление о морфологии и структуре рассмат-



**Рис. 1.** ТЕМ-снимок уплощенного кристаллического объекта в составе продукта динамического синтеза.

риваемых ультрадисперсных объектов. Судя по ТЕМ-снимкам (электронным микрофотографиям), один из которых приведен на рис. 1, объекты имеют форму многоугольников с прямыми сторонами и могут быть отнесены к квазидвумерным мультислойным структурам (2D-MLS), аналоги которых нам не известны. Каждый такой объект имеет сердцевину — зародыш (1), от которой вырастают треугольные сектора (2) с прямыми основаниями, формирующими многоугольный контур всего объекта. Можно предположить, что относительно крупные объекты состоят из нескольких наплывающих друг на друга слоев, растущих из общей сердцевины, как видно из ТЕМ-снимка на рис. 1. Верхние слои имеют меньшие размеры, чем нижележащие. Все слои имеют форму многоугольников, структурно разделенных на выделяющиеся сектора.

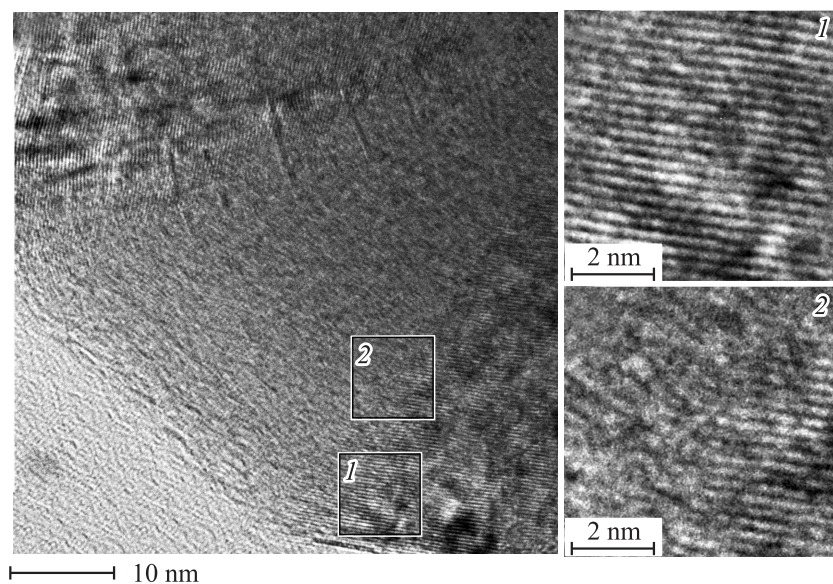
На рис. 2 представлены результаты анализа элементного состава скопления упомянутых объектов, полученные с помощью приставки энергодисперсного спектрометра (EDS) к микроскопу Jeol JEM2100F. Карты распределения основных элементов показывают, что



**Рис. 2.** Карты распределения основных химических элементов в материале продукта динамического синтеза: *a* — углерод, *b* — азот.

материал продукта синтеза состоит преимущественно из углерода ( $\sim 87.0\%$  mass) и азота ( $\sim 11.0\%$  mass). Также обнаружена примесь в виде адсорбированного кислорода ( $\sim 2.0\%$  mass.). Высокое содержание углерода обусловлено не только его наличием в продукте синтеза, но и использованием углеродной подложки образца.

На рис. 3 приведен HRTEM-снимок (микроэлектронный снимок высокого разрешения) фрагмента рассматриваемых объектов, полученный в режиме прямого разрешения. Здесь же показаны увеличенные изображения выделенных квадратных участков 1 и 2. В правом верхнем углу снимка выделяется сердцевина объекта. В материале сердцевины не просматривается даже ближний порядок, что может свидетельствовать об аморфном состоянии вещества. Граница сердцевины обозначена появлением упорядоченной кристаллической структуры материала. Диаметр сердцевины оценочно составляет 20–30 nm. На снимке видно три сектора плоскости объекта, которые визуально выделяются разными направлениями атомных плоскостей. Дальний порядок однозначно выражен в двух крайних секторах, как это видно на увеличенном изображении участка 1. Материал промежуточного сектора практически аморфен. Между упомянутыми секторами нет явной граничной линии. На изображении участка 2 она обозначается плавным переходом упорядоченной структуры в аморфную.



**Рис. 3.** HRTEM-снимок фрагмента квазидвумерной мультислойной структуры.

Следует обратить внимание на край частицы в левой части HRTEM-снимка на рис. 3, где виден нижний тонкий упорядоченный слой (возможно монослой) материала частицы, сквозь который просматривается слабоупорядоченная структура углеродной подложки. „Полотно“ секторов с упорядоченной кристаллической структурой имеет складки как в радиальном, так и в азимутальном направлениях. Наклонные участки поверхности этих складок являются отражающими плоскостями, дающими клиновидные контура на светлопольных (рис. 1) и темнопольных TEM-снимках, и сильные дифракционные рефлексы на электронограммах [2]. Анализ картин электронной дифракции позволяет достаточно четко идентифицировать четыре дебаевских кольца, отвечающих отражениям на плоскостях слоев объектов практически параллельных подложке (или перпендикулярных электронному пучку), соответствующих  $\alpha$ -фазе нитрида углерода. На кольцах, особенно на первом, выделяются сильные дифракционные максимумы на тех же

Межплоскостные расстояния фазы  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ 

Кристаллическая фаза	$hkl$	Межплоскостные расстояния, Å			
		HRTEM	ED	XRD	PDF
$\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ $P31c\{159\}$	101	$3.60 \pm 0.03$		3.5810	3.6045
	110		3.2154	3.2833	3.2333
	300		1.8692	1.8956	1.8667
	220		1.6005	1.6416	1.6166
	222		1.3214	1.3371	1.3328
	330		1.0764	1.0944	1.0778

плоскостях, но наклоненных на складках материала. Таким образом, наличие складок дает возможность регистрировать отражения от плоскостей, преимущественное положение которых практически перпендикулярно оси основного электронного пучка.

По нескольким HRTEM-снимкам прямым разрешением, приведенным на рис. 3 и аналогичным, определено межплоскостное расстояние кристаллической структуры. Полученное среднее значение  $3.60 \pm 0.03$  Å достаточно точно соответствует значению  $d_{101} = 3.6045$  Å для теоретической структурной модели  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$  в направлении [101] [4]. Можно отметить, что ни на одной из полученных электронограмм не обнаруживаются сильные рефлексы, соответствующие этому значению  $d$ . Это вполне закономерно, так как атомные плоскости этого направления параллельны оси электронного пучка. Следует также отметить и тот факт, что близких к этому значению межплоскостных расстояний не имеет ни одна из кристаллических фаз, образование которых возможно в рассматриваемой системе. В таблице приведены значения межплоскостных расстояний для фазы  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ , определенные по HRTEM-снимкам, по картинками электронной дифракции (EDP), методом полнопрофильного анализа экспериментального рентгеновского дифракционного спектра (XRD) [2] в сравнении со значениями  $d$  для теоретической структурной модели (PDF4).

По совокупности представленных данных с большой уверенностью можно утверждать, что рассматриваемые уплощенные объекты являются частицами  $\alpha$ -фазы нитрида углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$  с уникальной квазидвумерной мультислойной кристаллической структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект номер 09-08-01110) и в рамках Аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2020 годы)“ (проект номер 2.1.2/886), с использованием оборудования Нано-Центра Томского политехнического университета и Центра коллективного пользования научным оборудованием Томского государственного университета.

## Список литературы

- [1] *Goglio G., Fay D., Demazeau G.* // *Materials Science and Engineering R Reports*. 2008. V. 58. N 6. P. 195–227.
- [2] *Сивков А.А., Найден Е.П., Пак А.Я.* // *Сверхтвердые материалы*. 2009. В. 5. С. 22–29.
- [3] *Сивков А.А., Пак А.Я.* // *Сверхтвердые материалы*. 2010. В. 1. С. 29–38.
- [4] *Teter D.M., Hemley R.J.* // *Science*. 1996. V. 53. N 271. P. 53–55.