

**Динамический синтез ультрадисперсных кристаллических фаз системы С—N**

*Приведены результаты поисковых исследований по динамическому синтезу кристаллического ковалентного нитрида углерода  $C_3N_4$  в гиперсверхзвуковой импульсной струе углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в пространство с азотной атмосферой. Источником плазмы является сильноточный импульсный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с графитовым ускорительным каналом. Полученные данные показывают возможность синтеза ультрадисперсного ковалентного нитрида углерода.*

**Ключевые слова:** гиперсверхзвуковая струя, углеродная плазма, динамический синтез, ультрадисперсный кристаллический ковалентный нитрид углерода.

Возможность существования сверхтвердого кристаллического ковалентного нитрида углерода  $C_3N_4$ , содержащего  $sp^3$ -связанный углерод, показана теоретически более 20 лет назад [1]. Однако по мнению многих исследователей [2, 3] абсолютно достоверные данные о практической реализации синтеза ковалентного  $C_3N_4$  к настоящему времени отсутствуют.

В данной работе приведены некоторые результаты поисковых экспериментальных исследований по осуществлению прямого динамического синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз системы С—N, в частности, гипотетического нитрида углерода.

Необходимые для его возможного образования высокие  $p$ ,  $T$ -параметры [4] в динамике могут быть достигнуты в скачке уплотнения головной ударной волны импульсной гиперсверхзвуковой струи углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в пространство с азотной атмосферой. Такие условия реализованы с помощью сильноточного (порядка 150 кА) импульсного (~ 500 мкс) коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с графитовым ускорительным каналом (УК) и вольфрамовым центральным электродом [5]. Исходный углерод в виде нанодисперсного порошка (сажи) закладывали в зону формирования плазменной структуры сильноточного дугового разряда типа Z-пинч, ускоряемого в коаксиальной системе. Плазменный выстрел производили в герметичную камеру-реактор, заполненную технически чистым азотом при нормальном давлении. Вскрытие камеры и сбор синтезированного порошкообразного продукта осуществляли после естественного охлаждения в азотной атмосфере и полного осаждения взвешенных частиц. Полученный тонкодисперсный продукт без какой-либо подготовки исследовали следующими методами: растровой сканирующей электронной микроскопии (SEM) с возможностью энергодисперсионного анализа элементного состава (электронный микроскоп “Quanta 200 3D” с приставкой EDAX); рентгеновской дифрактометрии (XRD) (дифрактометр “Shimadzu XRD 6000”,  $CuK\alpha$ -излучение); просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) (электронный микроскоп “Philips SM 30”).

Анализ растровых микроэлектронных снимков с увеличением до  $\times 120\,000$  (рис. 1) показал, что продукт динамического синтеза состоит в основном из округлых структур размерами менее  $\sim 500$  нм и удлинённых (возможно ветвистых) структур с поперечными размерами менее  $\sim 50$  нм. Последние могут представлять собой многослойные углеродные нанотрубки ntC или ветвистые  $CN_x$  нанотрубки, описанные в [6].

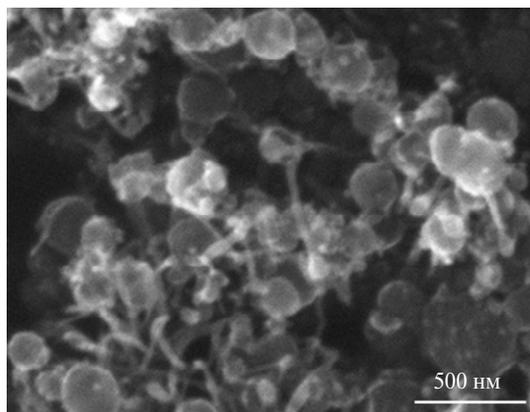


Рис. 1. Растровый микроэлектронный снимок ультрадисперсного продукта динамического синтеза в системе C—N.

Соотношение основных элементов в продукте синтеза определено энергодисперсионным методом, % (ат.): C — 85—88; N — 7—9; O — 4—6; W — 0,05—0,1. При использовании этих данных следует учитывать низкую точность определения соотношения C и N данным методом. Наличие кислорода обусловлено его присутствием в технически чистом азоте, а также возможным насыщением ультрадисперсного агломерированного порошка кислородом воздуха при отборе из камеры-реактора и хранении. Присутствие вольфрама в составе продукта обусловлено электрической эрозией вольфрамового центрального электрода Z-пинч ускорителя.

Характер рентгеновской дифрактограммы продукта синтеза (рис. 2) свидетельствует о присутствии в его составе нескольких ультрадисперсных кристаллических фаз и небольшого количества рентгеноаморфной фазы. Структурно-фазовый анализ продукта проводили с помощью программы PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. При этом рассматривали фазы, образование которых в данной системе наиболее вероятно — углеродные нанотрубки, графит, алмаз, карбиды вольфрама и структурные модели гипотетических фаз кристаллического ковалентного нитрида углерода  $C_3N_4$ . Наименьшее значение фактора расходимости получено при суперпозиции спектров следующих фаз: многослойных углеродных нанотрубок ntC (пространственная группа  $P6-3mc$  {186}); синтетического алмаза dC (пространственная группа  $F4-1/d-32/m$  {227}); нитрида углерода  $tC_3N_4$  (тетрагональная сингония, пространственная группа  $P-42m$  {111}); нитрида углерода  $\alpha-C_3N_4$  (тригонально-ромбоэдрическая сингония, пространственная группа  $P-31c$  {159}) с преимущественной ориентацией в направлении [111] [7]; карбида вольфрама  $W_2C$  (тригонально-ромбоэдрическая сингония, пространственная группа  $P-312/m$  {162}). Основные результаты полнопрофильного анализа показаны на дифрактограмме продукта (см. рис. 2) и сведены в таблицу. На вставке рис. 2. показан профиль сильнейшего рефлекса дифрактограммы, образованного

наложением рефлексов трех основных кристаллических фаз: 101 —  $\alpha$ - $C_3N_4$ , 100 —  $tC_3N_4$  и 002 —  $ntC$ .

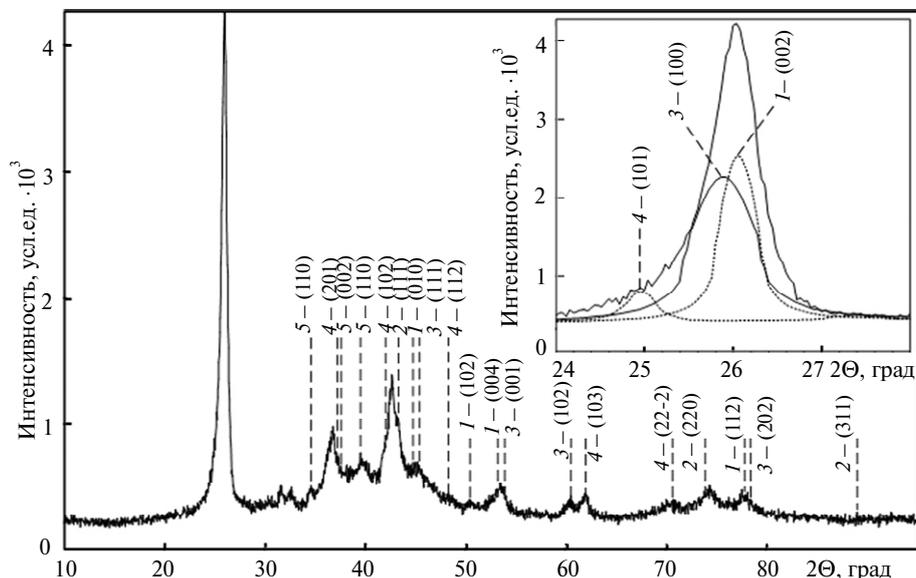


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза; номера 1–5 соответствуют позициям таблицы.

### Результаты полнопрофильного анализа рентгеновского дифракционного спектра ультрадисперсного продукта, синтезированного в системе С—N

№ п/п	Кристаллическая фаза	Содержание, % (по массе)	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^3$
			экспериментальный	PDF		
1	ntC	27,9	$a = 2,4710$	2,4770	25,6	6,0
			$c = 6,8108$	6,8500		
2	dC	38,4	$a = 3,6364$	3,5770	8,1	4,5
3	$tC_3N_4$	19,9	$a = 3,4319$	3,4232	12,6	3,0
			$c = 3,3985$	3,4232		
4	$\alpha$ - $C_3N_4$	12,8	$a = 6,5650$	6,4665	11,0	4,9
			$c = 4,6109$	4,7097		
5	$W_2C$	< 1,0	$a = 5,1356$	5,1900	11,0	4,9
			$c = 4,8046$	4,7240		

Таким образом, чисто углеродные кристаллические фазы в продукте динамического синтеза представлены многослойными углеродными нанотрубками и нанодисперсным синтетическим алмазом. Факт их образования в рассматриваемой системе и условиях синтеза соответствует прогнозу [2] о преимущественном образовании чисто углеродных фаз при газофазном синтезе в системе С—N. Их суммарное содержание — не менее 65 % (см. таблицу). Выполненный количественный анализ фазового состава с использованием современного программного обеспечения и базы данных дает основания ут-

верждать о значительном (не менее 30 %) содержании в продукте ожидаемых кристаллических фаз ковалентного нитрида углерода. Обнаруженный вольфрам идентифицируется в связанном с углеродом состоянии в виде карбида  $W_2C$ , содержание которого не превышает 1,0 %. На дифрактограмме наблюдаются два слабых не идентифицированных отражения на углах  $2\theta \approx 31,5$  и  $32,5$  град.

Судя по приведенным в таблице средним значениям размеров ОКР, все кристаллические фазы в составе продукта синтеза наноструктурированы. Некоторые отличия параметров решетки идентифицированных фаз от стандартных значений обусловлены неравновесностью и высокой динамичностью процессов синтеза и кристаллизации, сравнимых лишь с процессами детонационного синтеза. Следствием этого является высокая дефектность образовавшихся кристаллических наноструктур с характерным для них высоким уровнем внутренних упругих микронапряжений ( $\Delta d/d$ ).

Выводы по результатам исследований методами SEM и XRD весьма убедительно подтверждаются данными, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии. Анализ многочисленных микроэлектронных снимков, один из которых в качестве обзорного с большим скоплением частиц приведен на рис. 3, а, позволил однозначно исключить из рассмотрения чисто углеродные фазы, кроме фаз, идентифицированных рентгеновским структурно-фазовым анализом. В составе продукта синтеза можно выделить четыре основных типа субмикронных и наноразмерных объектов. Идентификация объектов 1 как многослойных углеродных нанотрубок по совокупности имеющихся данных не вызывает сомнения (см. рис. 3, а, в). Следует обратить внимание на неоднородность их структуры, выраженную наличием многочисленных внутренних включений, создающих некие узлы. Практически все нанотрубки имеют концевые округлые узлы с внутренними включениями.

Объекты 2 (см. рис. 3, г) представляют собой многочисленные, относительно крупные ( $\sim 100$ — $300$  нм), округлые и, по-видимому, уплощенные агрегаты с признаками естественной огранки. Вероятно, они имеют поликристаллическую структуру, состоящую из радиально расположенных клиновидных структурных элементов, придающих сходство с ананасовыми дольками.

Объекты 3 — это весьма мелкие ( $\sim 5$ — $25$  нм) округлые частицы, очень темные на светлопольных снимках (см. рис. 3, д) и окруженные аморфной оболочкой. На наиболее крупных из них угадывается естественная правильная огранка. Большинство объектов 3 находится вблизи или на поверхности объектов 1 и 2.

В качестве объектов 4 выделены скопления очень мелких частиц, о морфологии которых судить не представляется возможным.

Дифракция электронов на рассматриваемом большом скоплении частиц (см. рис. 3, а, б) показывает большое содержание нанотрубок  $ntC$ , фазе которых соответствуют четыре явно выраженных и сильно уширенных дебаевских кольца (002, 101, 004, 112). На фоне первого кольца выделяются многочисленные двойниковые рефлексы дифракции на плоскостях 100 —  $tC_3N_4$  и 101 —  $\alpha-C_3N_4$ . Второе кольцо представляет суперпозицию микрорефлексов углеродных многослойных нанотрубок  $ntC$ , синтетического наноалмаза  $dC$  и нитрида углерода с тетрагональной структурой  $tC_3N_4$ . Кроме того, на электронограмме присутствуют отдельные сильные рефлексы от плоскостей рассматриваемых фаз, в частности 111 —  $tC_3N_4$ , 201 —  $\alpha-C_3N_4$  и 311 —  $dC$ . Эти

наблюдения хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифрактометрии.

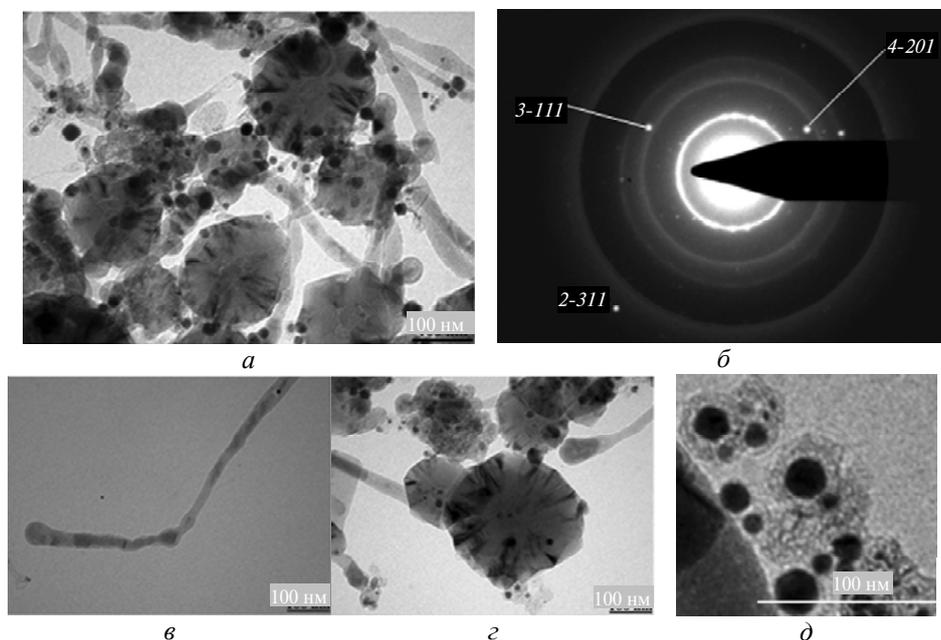


Рис. 3. Светлопольный микроэлектронный снимок скопления ультрадисперсных объектов (а), картина дифракции на этом скоплении (б) и изображения типичных выделенных объектов 1 (в), 2 (г), 3 (д).

С целью идентификации фаз и выделенных объектов выбрано небольшое скопление частиц (рис. 4, а) с минимальным содержанием нанотрубок. Как и следовало ожидать, снятая на этом скоплении картина электронной дифракции (рис. 4, б) не содержит третьего и четвертого дебаевских колец. На слабом первом кольце более четко, чем на рис. 3, б, выделяются многочисленные двойниковые рефлексы кристаллических фаз нитрида углерода  $\alpha$ - $C_3N_4$  и  $tC_3N_4$ . Темнопольная микрофотография этого скопления частиц, показанная на рис. 4, в, получена смещением апертурной диафрагмы на один из сильных рефлексов кристаллического  $C_3N_4$  первого дебаевского кольца. Темнопольные изображения, соответствующие другим рефлексам этих фаз, имеют аналогичный вид с отчетливо выделяющимися ярко светящимися клиновидными радиально расположенными областями объектов 2. Наложение нескольких темнопольных изображений показывает, что клиновидные яркие области достаточно равномерно заполняют периферийное кольцо объектов 2, но не распространяются на их центральные области. Следовательно, объекты 2 состоят из кристаллитов фаз ковалентного нитрида углерода.

Смещением апертурной диафрагмы на область второго дебаевского кольца и на отдельные сильные рефлексы дифракции, соответствующие синтетическому наноалмазу, получены темнопольные микроснимки с ярко светящимися объектами 3 (см. рис. 4, г). Очевидно, что эти объекты представляют собой кристаллиты наноалмаза.

Кроме того, при проведении исследований методами ТЕМ использована возможность идентификации объектов путем диафрагмирования электронного пучка, выделения локальных областей в скоплении частиц (см. кружки на

рис. 4, *a*) и снятия на них картин электронной дифракции. К сожалению, не удалось выбрать ни одного объекта 2 без присутствия посторонних частиц. Лучшие в этом плане фрагменты выделения объектов 2 с минимальным количеством объектов 3 показаны на рис. 5, *a, б*. Видно, что на соответствующих электронограммах отсутствует и первое сплошное дебаевское кольцо, наблюдаемое на большом скоплении частиц (см. рис. 3), соответствующее нанотрубкам или нанодисперсному углероду. На его месте хорошо видны сильнейшие рефлексы рассматриваемых фаз ковалентного нитрида углерода. Кроме того, на картине дифракции присутствуют единичные рефлексы от других плоскостей этих фаз и алмазной фазы. Эти наблюдения еще раз свидетельствуют об отсутствии в составе объектов 2 углеродных нанокристаллических фаз.

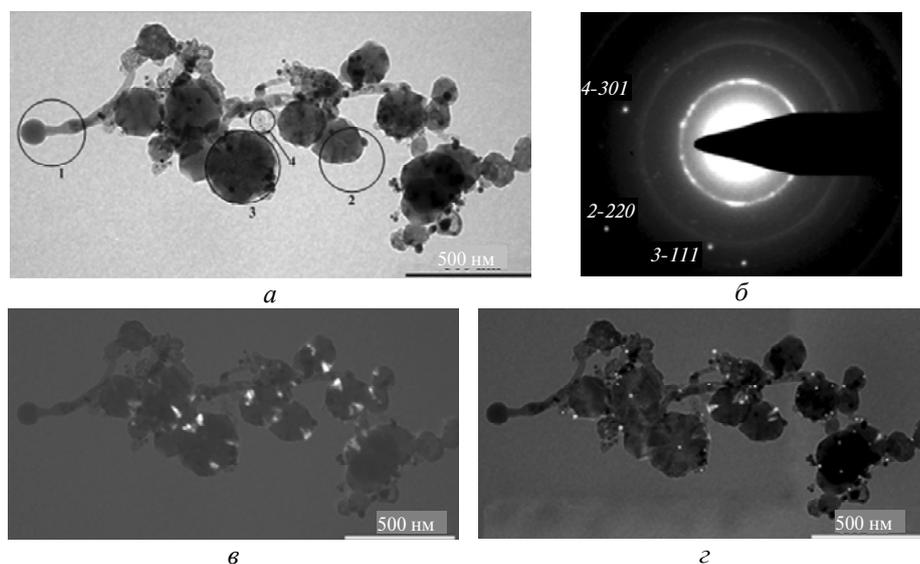


Рис. 4. Светлопольный снимок небольшого скопления выделенных объектов с минимальным содержанием нанотрубок (*a*), картина дифракции на этом скоплении (*б*) и темнопольные изображения этого скопления в области первого (*в*) и второго (*г*) дебаевских колец.

Такой же прием использован для анализа объектов 4, большого скопления очень мелких частиц (см. рис. 5, *в*). Дифракция электронов на этом скоплении показывает наличие множества рефлексов, соответствующих нескольким плоскостям в основном фазы  $\alpha$ - $C_3N_4$ . Только на этой электронограмме выделяется отдельный рефлекс от плоскости 300 —  $W_2C$ , содержание которого в составе продукта синтеза очень мало.

На рис. 5, *г* показаны дифрагмированный снимок и картина дифракции на единичной нанотрубке с характерными промежуточным и концевым узлами и нанокристаллическими клиновидными включениями внутри. На электронограмме имеется сильно размытое диффузное гало, отвечающее  $ntC$ . На его фоне выделяются растянутые рефлексы, наиболее соответствующие высокодефектным кристаллитам  $tC_3N_4$  с тетрагональной (псевдокубической) структурой. Эти наблюдения дают основания предположить, что образовавшиеся кристаллиты ковалентного нитрида углерода являются инициаторами роста многослойных углеродных нанотрубок.

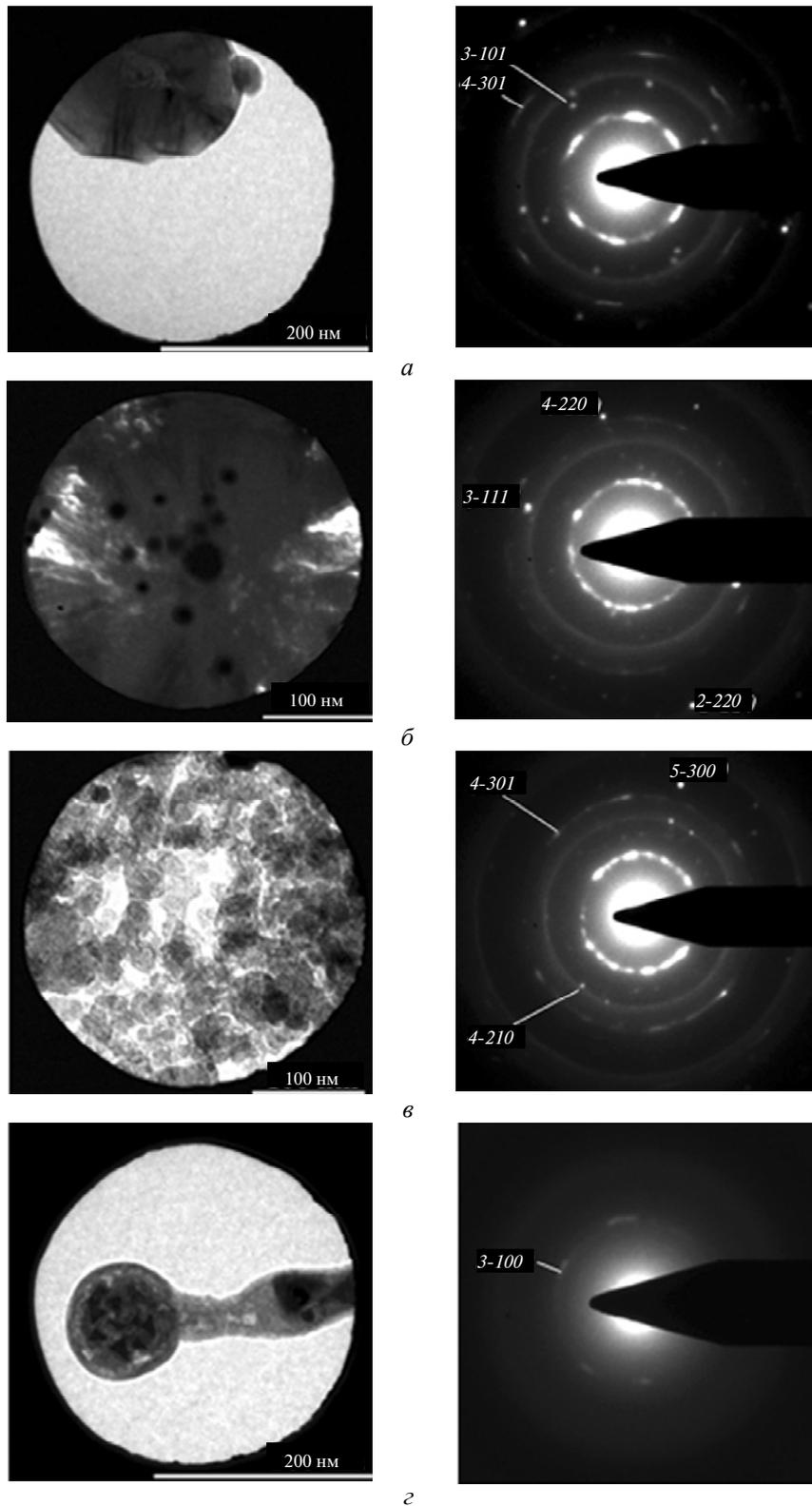


Рис. 5. Светлопольные диафрагмированные снимки выделенных объектов и соответствующие им картины дифракции: объект 2 (а), объект 2 с объектами 3 на поверхности (б), объекты 4 (в) и 1 (г).

Совокупность представленных данных, полученных с использованием основных современных методов анализа ультрадисперсных порошкообразных материалов, позволяет сделать вывод о возможности динамического синтеза кристаллических ультрадисперсных фаз ковалентного нитрида углерода. Следует отметить достаточно большое их содержание в составе порошкообразного продукта, синтезированного в высокодинамичной газоплазменной системе. При этом доминирующими кристаллическими фазами в составе продукта являются чисто углеродные фазы (многослойные углеродные нанотрубки и синтетический наноалмаз). На данном этапе исследований не удалось однозначно идентифицировать наблюдаемую морфологию частиц с соответствующей ей кристаллической структурой фаз ковалентного нитрида углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-08-01110-а, и в рамках АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы”, тема 7.312.09.

1. *Cohen M. L.* Calculation of bulk mouli of diamond and zinc-blende solids // *Phys. Rev. B.* — 1985. — **32**, N 12. — P. 7988—7991.
2. *Батов Д. В., Поляков Е. В.* О возможности получения сверхтвердого нитрида углерода (Обзор) // *Сверхтв. материалы.* — 2004. — № 3. — С. 18—35.
3. *Корсунский Б.Л., Пепекин В.И.* На пути к нитриду углерода // *Успехи химии.* — 1997. — **66**, № 11. — С. 1003—1014.
4. *Одинцов В. В., Пепекин В. И.* Оценка условий термодинамической стабильности и перспективы синтеза ковалентного нитрида углерода // *Докл. РАН. Химия.* — 1995. — **343**, № 2. — С. 210—213.
5. *Пат. на полезную модель 61856 РФ. 7 F 41 B 6/00.* Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Д. Ю. Герасимов, А. С. Сайгаш, А. А. Сивков. — Оpubл. 10.03.07, Бюл. № 7.
6. *Blank V. D., Batov D. V., Kulnitskiy B. A. et. al.* Y-junction bamboo-like  $CN_x$  nanotubes // *Сверхтв. материалы.* — 2007. — № 4. — С. 13—20.
7. *Teter D. M., Hemley R. J.* Low-compressibility carbon nitrides // *Science.* — 1996. — **271**, N 5245. — P. 53—54.

Томский политехнический ун-т  
Томский государственный ун-т

Поступила 20.05.09