

## СИНТЕЗ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРИДА УГЛЕРОДА

В.П.Дымонт<sup>1)</sup>, Е.М.Некрашевич, И.М.Старченко  
 Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
 220076 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 10 августа 1998 г.

С использованием техники высоких давлений из прекурсора, содержащего углерод, азот, водород, синтезирована кристаллическая фаза, параметры кристаллической решетки которой близки параметрам решетки теоретически предсказанного нитрида углерода.

PACS: 61.66.Fn, 78.30.Nv

Работы Лиу и Козна [1, 2], в которых на основании квантово-химических расчетов структурных и электронных свойств гипотетического нитрида углерода  $C_3N_4$  было получено значение модуля объемной упругости (427 ГПа), сравнимое по величине со значением такового для алмаза (443 ГПа), инициировали многочисленные попытки синтеза этого вещества. Достаточно полный обзор работ по синтезу и исследованию свойств нитрида углерода представлен в работах [3, 4]. Большинство экспериментальных работ относится к получению углерод-азотных пленок и исследованию их физических свойств. Что касается синтеза объемной углерод-азотной кристаллической фазы, то нам известна лишь одна работа [5], в которой из смеси углерода (графита, аморфного углерода или  $C_{60}$ ) и азота при давлении  $30 \pm 5$  ГПа и температуре 2000 – 2500 К была получена кристаллическая фаза, которая по данным рентгеновской дифракции имеет кубическую симметрию и не совпадает ни с одной кристаллической структурой, предсказанной теоретически.

В данной работе представлены результаты синтеза объемной углерод-азотной фазы из прекурсора, содержащего углерод, азот, водород.

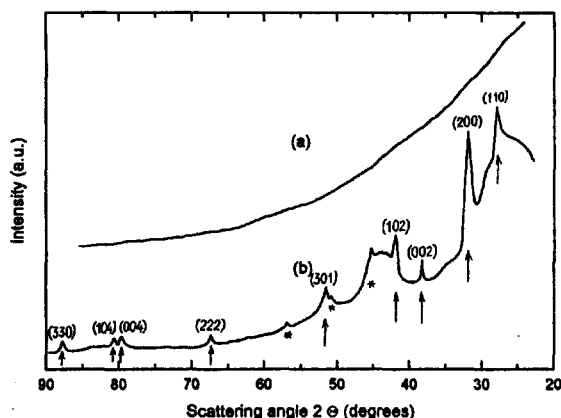


Рис.1. Дифрактограмма, снятая при комнатной температуре в  $CuK\alpha$ -излучении: а – для прекурсора, б – для вещества, синтезированного под давлением

Прекурсор синтезировали в аммиачном растворе ацетиленида натрия с использованием электрохимического процесса по методике, аналогичной описанной в [6]. В

<sup>1)</sup> e-mail: ryzkov@ifftp.bas-net.by

итоге получили вещество, которое представляет собой порошок светло-коричневого цвета. Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, позволил сделать вывод об отсутствии какой-либо кристаллической структуры порошка (рис.1а). На рис.2а приведен ИК спектр прекурсора. В спектре, снятом при комнатной температуре в области  $1000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается ряд хорошо определенных полос поглощения. Широкая полоса в области  $3600 - 3100 \text{ см}^{-1}$  может быть связана с колебаниями связи N - H. Полоса поглощения в области  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями C - H, причем по форме этого пика определенно можно сказать, что основной вклад вносят  $sp^3$  -  $\text{CH}_3$ -группы. Полосу при  $1700 \text{ см}^{-1}$  можно связать с колебаниями двойной связи  $\text{C} = \text{N}$ , а  $1630 \text{ см}^{-1}$  с  $sp^2$  -  $\text{C} = \text{C}$  колебаниями, которые обычно в ИК спектре не активны. Появление этой полосы косвенно свидетельствует о наличии связей углерода и азота. Полоса при  $1550 \text{ см}^{-1}$  может быть приписана колебаниям группы  $\text{NH}_2$ . Узкая линия поглощения  $1380 \text{ см}^{-1}$ , вероятнее всего, обусловлена присутствием в материале  $\text{CH}_3\text{C}$  групп.

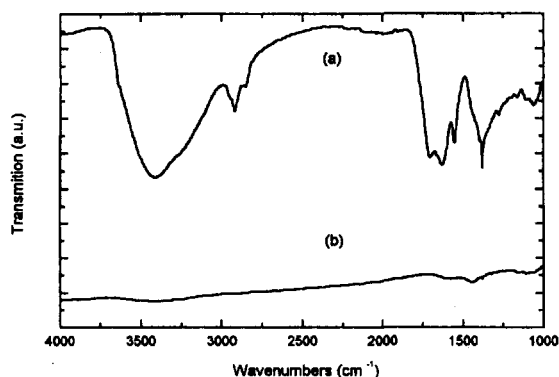


Рис.2. ИК спектры пропускания: а – прекурсора, б – вещества, синтезированного под давлением

Известно [7], что проведение синтеза в условиях воздействия высокого давления может оказаться успешным для получения нитрида углерода. Нами была использована методика синтеза с применением техники высоких давлений. Высокое давление создавали с помощью аппаратуры типа "наковальня с лункой – тороид". Принимая во внимание результаты работы [8], в которой проведена оценка условий термодинамической стабильности ковалентного нитрида углерода, мы провели ряд синтезов в сравнительно мягких условиях – давления до 6 ГПа, температуры до  $400^\circ\text{C}$ . В результате из прекурсора получили поликристаллическое вещество черного цвета. Рентгенограмма синтезированного вещества приведена на рис.1б. На фоне двух широких линий (полуширина около  $4^\circ$ ), которые по угловым положениям можно приписать отражениям от плоскостей  $\{002\}$ ,  $\{101\}$  поликристаллического графита, наблюдается ряд узких рефлексов новой кристаллической фазы. Набор наблюдаемых межплоскостных расстояний можно описать на основе гексагональной элементарной ячейки с параметрами  $a = 6.65 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.82 \text{ \AA}$ . Рассчитанные положения рефлексов отмечены на рис.1б стрелками. Непроецированные на основе гексагональной ячейки линии с  $d = 2.02; 1.82; 1.63 \text{ \AA}$  могут принадлежать отражениям  $(206)$ ,  $(400)$ ,  $(109)$  карбина – линейной аллотропной модификации углерода [9].

В ИК спектре синтезированного вещества в диапазоне  $1000 - 4000 \text{ см}^{-1}$  практически отсутствуют полосы поглощения (рис.2б), что свидетельствует о радикальном преобразовании совокупности химических связей исходного вещества под воздействием условий синтеза.

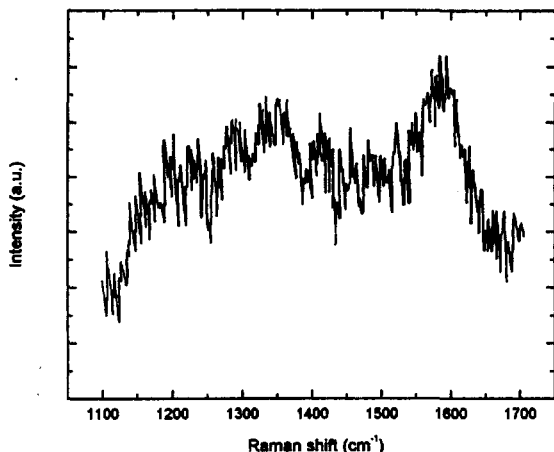


Рис.3. Спектр рамановского рассеяния света вещества, синтезированного под давлением

На рис.3 приведен спектр комбинационного рассеяния синтезированного вещества, полученный при комнатной температуре при длине волны возбуждения  $\lambda = 514.5$  нм. В спектре можно выделить очень слабые полосы с центрами  $\sim 1350$  и  $1600$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие рассеянию от разупорядоченного графита.

Исходя из результатов рентгенофазового анализа, можно сделать вывод, что полученное вещество представляет собой смесь, по крайней мере, трех фаз: плохо упорядоченного графита, возможно,  $\alpha$ -карбина и гексагональной фазы, параметры кристаллической решетки которой достаточно близки параметрам решетки гипотетического нитрида углерода. Для нитрида углерода предложено много различных кристаллических структур, различающихся как параметрами элементарной ячейки, так и симметрией [2]. Например, для гексагонального  $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$   $a = 6.47$  Å,  $c = 4.71$  Å; а для гексагонального  $\beta\text{-C}_4\text{N}_3$ , в котором часть атомов азота заменена на углерод,  $a = 6.45$  Å,  $c = 4.80$  Å [8]. Параметры кристаллической решетки полученной нами гексагональной фазы близки параметрам  $\beta\text{-C}_4\text{N}_3$ . Несколько большая величина параметра  $a$  (отличие 3%), вероятнее всего, обусловлена особенностями строения ковалентного нитрида углерода.

Для того, чтобы сказать что-либо более определенное о структуре и составе полученной нами кристаллической фазы, требуется проведение дополнительных исследований. Однако с большой степенью вероятности можно предположить, что нам удалось синтезировать кристаллический нитрид углерода.

1. A.Y.Liu and M.L.Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
2. A.Y.Liu and M.L.Cohen, *Phys. Rev.* **41**, 10727 (1990).
3. D.Marton, K.J.Boyd, and J.W.Rabalais, *Intern. J. of Modern Phys.* **B9**, 3527 (1995).
4. В.Л.Корсунский, В.И.Пепекин, *Успехи химии* **66**, 1003 (1997).
5. J.H.Nguyen and R.Jeanloz, *Materials Science and Engineering* **A209**, 23 (1996).
6. В.П.Новиков, В.П.Дымонт, *Письма в ЖТФ* **22**, 39 (1996).
7. D.M.Teter and R.J.Hemley, *Science* **271**, 53 (1996).
8. В.В.Одинцов, В.И.Пепекин, *Докл. РАН* **343**, 210 (1995).
9. T.Hughbanks and Y.Tian, *Solid State Commun.* **96**, 321 (1995).