

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРИДА УГЛЕРОДА ПРИ ДАВЛЕНИИ 20 ГПа

В.П.Дымонт¹, М.Jansen², Е.М.Некрашевич³, В.С.Гончаров³

¹ГУО «Белорусский государственный аграрный технический университет»,
220023 Минск, пр.Скорины, 99

²Max-Planck-institute for solid state research, Heisenbergstrasse 1, D-70569 Stuttgart, Germany

³ГНУ «Институт физики твердого тела и полупроводников» НАНБ,
220072, Минск, ул. П.Бровки, 17

Интенсивные исследования путей синтеза гипотетического соединения C_3N_4 – нитрида углерода были инициированы более 15 лет назад работами М.Н.Сохен, в которых указано на возможность существования этого соединения и предсказаны его высокие механические характеристики, в первую очередь твердость. Квантово-механические расчеты подтверждают возможность существования нитрида углерода с различными кристаллическими структурами: β - C_3N_4 (P6₃/m); α - C_3N_4 (P31), кубического (I-43d); дефектного сфалеритоподобного (P-43m, P-42m); дефектного графитоподобного (P-6m2, R3m, P2mm) и целого ряда других. Кроме того не исключена возможность существования кристаллических фаз нитрида углерода и с другим соотношением углерода и азота, отличным от C_3N_4 . Несмотря на большое количество работ по этой теме, опубликованных к настоящему времени, определенного ответа на вопросы существует ли кристаллический нитрид углерода, какую имеет кристаллическую структуру, каково соотношение углерода и азота и т.п. не получено.

В данной работе представлены результаты исследования поведения синтезированного нами вещества-предшественника (прекурсора) состава C_3N_4 при различных давлениях и температурах.

Исследования проведены с использованием алмазных наковален, установленных на рентгеновском аппарате, что позволило изучать структуру нитрида углерода в равновесных условиях. В качестве прекурсора использовали материал, полученный реакцией трихлортриазина и нитрида лития в вакуумированных кварцевых ампулах. Прекурсор-порошок белого или светло-желтого цвета представляет собой плохо закристаллизованный нитрид углерода состава C_3N_4 . Помимо углерода и азота прекурсор содержит незначительное количество водорода, кислорода и хлора. На рентгенограмме наблюдается один широкий рефлекс (полуширина более 2 градусов) при $2\theta = 27,5^\circ$.

Если прекурсор сжать до давления 6,5 ГПа и нагреть до 400°C, то на рентгенограмме не наблюдается никаких структурных рефлексов – образец рентгеноаморфный (рис.1а). Однако при том же давлении при температуре 600°C картина дифракции существенно другая. На рентгенограмме наблюдаются более 18 рефлексов различной интенсивности (рис.1б).

На наш взгляд возможна следующая интерпретация полученного результата. Рефлексы, обозначенные цифрами 1; 2; 3; 4 можно приписать графитоподобной фазе нитрида углерода. Значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивности, полученные из нашей рентгенограммы, совпадают с теоретически предсказанными [1].

Вторая система рефлексов включает отражения, обозначенные цифрами 5; 6; 7; 8; 9. Эти рефлексы можно приписать кубической фазе нитрида углерода. Если предположить, что

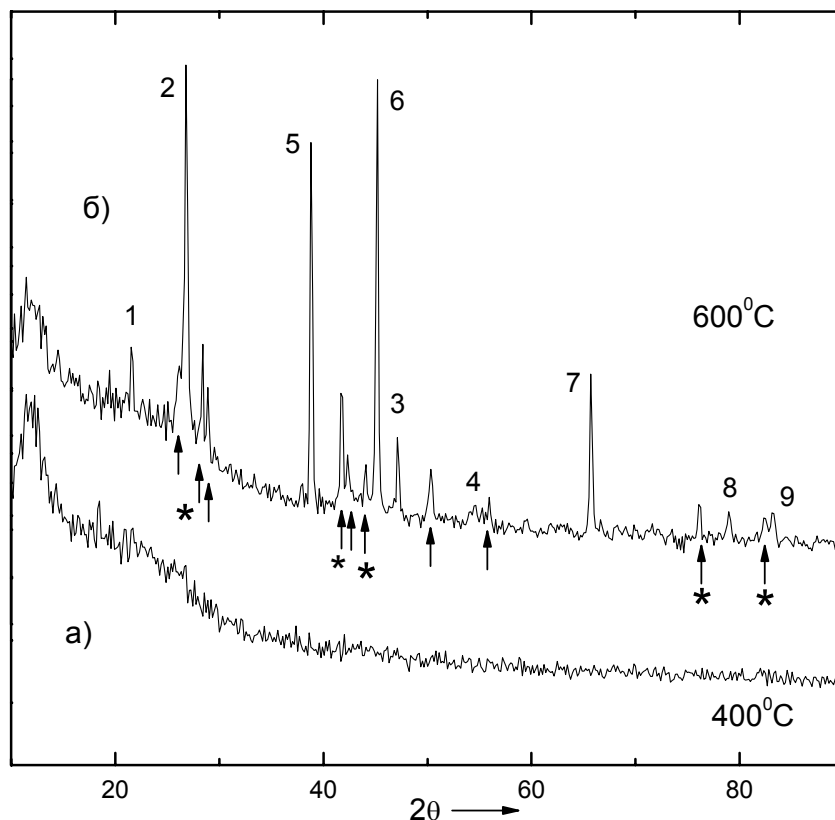


Рис. 1 Рентгенограммы нитрида углерода при давлении 6,5 ГПа и температуре 400⁰С – (а); 600⁰С – (б).

параметр элементарной ячейки равен 5,68 Å ,то получим следующие результаты:

Таблица 1

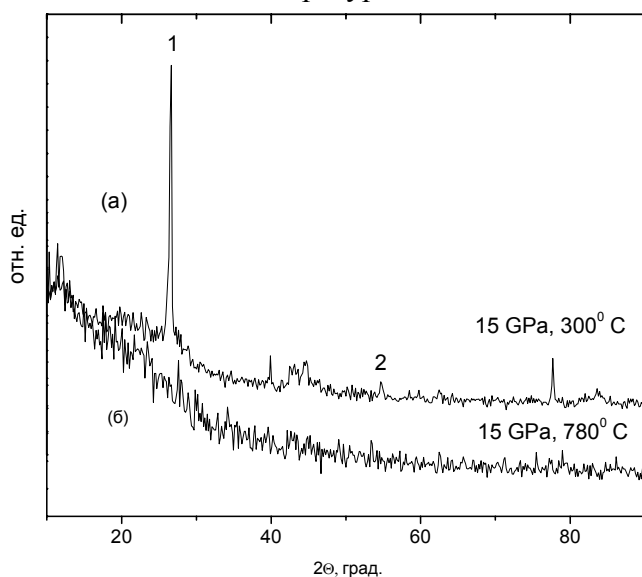
Расчет d, Å	hkl	Эксперимент	Номер рефлекса
		d, Å	
2,318	211	2,32	5
2,008	220	2,01	6
1,42	400	1,42	7
1,211	332	1,21	8
1,159	422	1,16	9

Параметр ячейки, при котором наблюдается наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных межплоскостных расстояний, получается несколько больше по сравнению с параметром, предложенным в работе [2] для гипотетической кубической фазы нитрида углерода.

Остается ряд рефлексов, не принадлежащих этим двум фазам. Они отмечены на рис.1 стрелками. Как видно, их интенсивность значительно меньше, чем у рефлексов, приписанных двум вышеупомянутым фазам. Вероятно, они принадлежат каким-либо другим фазам.

Например, рефлексы, отмеченные звездочкой, могут быть приписаны гексагональному углероду – клифтониту (JCPDS №34-0567).

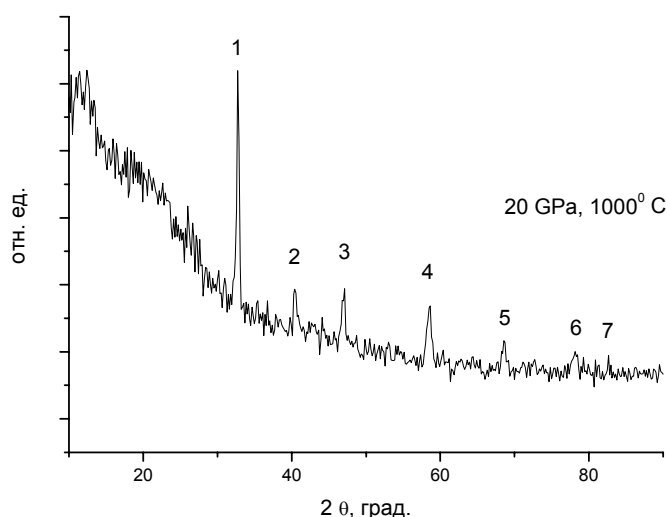
Согласно литературным данным увеличение давления должно стабилизировать более плотную кубическую структуру. На рис.2а приведена рентгенограмма нитрида углерода при давлении 15 ГПа и температуре 300°C.



Рефлексы, обозначенные цифрами 1 и 2, принадлежат графитоподобной фазе. Кубической фазы нитрида углерода при этих условиях не наблюдается. Если при этом же давлении нагреть образец до 780°C, то образец становится рентгеноаморфным (рис2б). Это показывает, что предельная температура существования кристаллического графитоподобного нитрида углерода невелика.

Рис.2 Рентгенограммы нитрида углерода под давлением 15 ГПа. (а) при температуре 300°C; (б) при температуре 780°C.

На рентгенограмме нитрида углерода под давлением 15 ГПа, снятой при комнатной температуре кроме рефлексов, принадлежащих графитоподобной фазе ($d = 3.33 \text{ \AA}$ и $d = 1.94 \text{ \AA}$) наблюдаются рефлексы другой кристаллической фазы, межплоскостные расстояния которой: $2,74 \text{ \AA}$; $1,94 \text{ \AA}$; $1,58 \text{ \AA}$; $1,37 \text{ \AA}$. При увеличении давления до 20 ГПа эта вторая фаза становится единственной. Рентгенограмма, снятая при давлении 20 ГПа и температуре 1000°C, приведена на рис.3.



В качестве возможной кристаллической структуры, реализующейся в данных условиях, мы предлагаем псевдокубическую структуру - дефектную сфалеритоподобную (P-42m). В случае, если параметр ячейки будет равен $a = 3,858 \text{ \AA}$ наблюдаемым рефлексам можно приписать индексы, приведенные в таблице 2.

Рис. 3 Рентгенограмма нитрида углерода под давлением 20 ГПа при температуре 1000°C

Таблица 2

d, ⊕ (эксперимент)	hkl	d, ⊕ (расчет при a = 3.858 ⊕)
2,729	110	2,728
2,222	111	2,227
1,933	200	1,929
1,578	211	1,575
1,367	220	1,364
1,222	310	1,220
1,165	311	1,163
1,034	321	1,031

Наблюдается достаточно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний.

Для теоретической псевдокубической структуры в работе [3] приведена расчетная рентгенограмма. Если полагать, что мы имеем псевдокубическую структуру, то для того, чтобы получить соответствие расчетных и экспериментально наблюдаемых интенсивностей рефлексов, атомам следует приписать структурные параметры, приведенные в таблице 3.

Таблица 3

Атом	Позиция	Координаты			Коэф. заполнения
		x	y	z	
C	1d	0,5	0,5	0	0,5
C	1d	0	0	0	0,9
C	1b	0,5	0,5	0,5	0,9
N	4n	0,3	0,3	0,3	0,1

Исходя из результатов этой работы, можно сделать следующие выводы:

- а) в области давлений менее 20 ГПа стабильной кристаллической фазой нитрида углерода является гексагональная графитоподобная фаза.
- б) при относительно низких давлениях (до 8 ГПа) наряду с графитоподобной фазой существует кристаллическая фаза с кубической структурой. С повышением давления кубическая структура теряет устойчивость.
- в) при давлении 20 ГПа стабильной кристаллической фазой является псевдокубическая фаза.
- г) вероятнее всего, диапазон термической устойчивости нитрида углерода не превышает 1000⁰С.

Работа выполнена в рамках программы ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии».

Литература

1. S. Matsumoto, E.-Q. Xie, F. Izumi On the validity of the formation of crystalline carbon nitride, C₃N₄. // Diam. and Related Materials. – 1999. – N8. – P.1175-1182.
2. D.M. Teter and R.J. Hemley Low-compressibility carbon nitride // Science. – 1996. – V.271. – P.53-55.
3. T.Malkow Critical observation in the research of carbon nitride Mater.Sci.Engin. 2000. A292. 112-124.