

05

## Исследование ультрадисперсного продукта динамического синтеза в системе C–N методом электронной микроскопии высокого разрешения

© А.А. Сивков, А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634034 Томск, Россия  
e-mail: sivkova@mail.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2011 г. В окончательной редакции 20 августа 2012 г.)

Приведены результаты исследований ультрадисперсного продукта, синтезированного в гиперскоростной струе углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в азотную атмосферу. Данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, свидетельствуют о наличии в продукте  $\alpha$ -фазы гипотетического нитрида углерода  $C_3N_4$  в виде уникальных квазидвумерных мультислойных частиц.

В период с 1985 г. по настоящее время опубликовано несколько сот работ по проблеме синтеза кристаллических фаз нитрида углерода со стехиометрией  $C_3N_4$  [1,2]. Однако в подавляющем большинстве из них нет веских доказательств получения какой-либо из теоретически предсказанных фаз ни в дисперсном, ни в объемном состоянии. Из этого множества можно выделить ряд работ [3–6], в которых приведены как данные структурных методов анализа, так и измерений физико-механических характеристик синтезированных образцов, содержащих кристаллы микронного диапазона размеров. При этом объемные сверхтвердые материалы на основе  $C_3N_4$  все еще считаются гипотетическими [7].

В наших работах [8,9] опубликованы результаты исследований по прямому динамическому синтезу нитрида углерода в гиперскоростной струе углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) и истекающей в азотную атмосферу. В ходе поисковых исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM30) и рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD6000) установлено образование в продукте синтеза четырех типов субмикронных и наноразмерных объектов [8], приведенных на рис. 1. Удлиненные объекты-1 с переменным поперечным размером до  $\sim 50$  нм, идентифицированы как многослойные углеродные нанотрубки MWCNT (пространственная группа  $P6-3mc\{186\}$ ). Их образование, как и других чисто углеродных фаз, является особенностью газофазного синтеза в системах с углеродом [10]. Темные на светлопольном ТЕМ-снимке (рис. 1) объекты-2 со средним размером до  $\sim 40$  нм состоят из карбида вольфрама  $W_2C$  (пространственная группа  $P-312/m\{162\}$ ), массовое содержание которого составляет порядка 1%. Образование этой фазы обусловлено эрозией вольфрамового центрального электрода КМПУ [8]. В качестве объектов-3 рассматривается наиболее мелкая фракция, содержание которой очень мало, а морфология частиц неразличима.

Наибольший интерес представляют уникальные по морфологии округлые уплощенные объекты-4 размером до  $\sim 350$  нм, внешне напоминающие ананасные дольки с клиновидными радиально расположенными контурами отражающих плоскостей, дающих на картинах электронной дифракции (EDP) сильные рефлексии. Данные, полученные методами электронной и рентгеновской дифракции, дают основания считать, что эти объекты содержат полиморфные фазы нитрида углерода. Причинами неоднозначности идентификации этих фаз являются: во-первых, использование для анализа теоретических структурных моделей фаз нитрида углерода; во-вторых, образование примесных кристаллических фаз с близкими значениями межплоскостных расстояний.

Целью настоящей работы является изучение синтезированных ранее структур [8] с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM) Jeol JEM2100F.

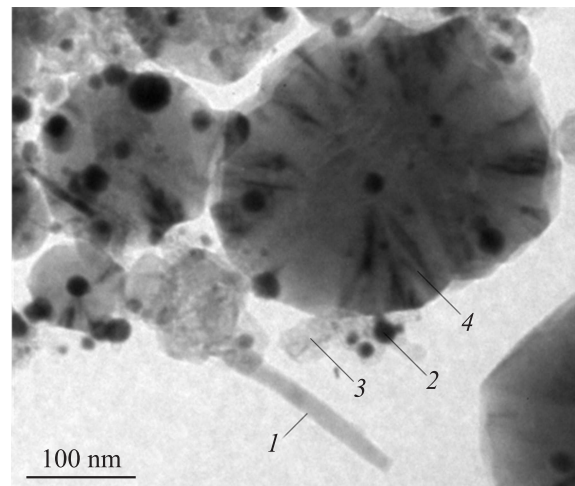
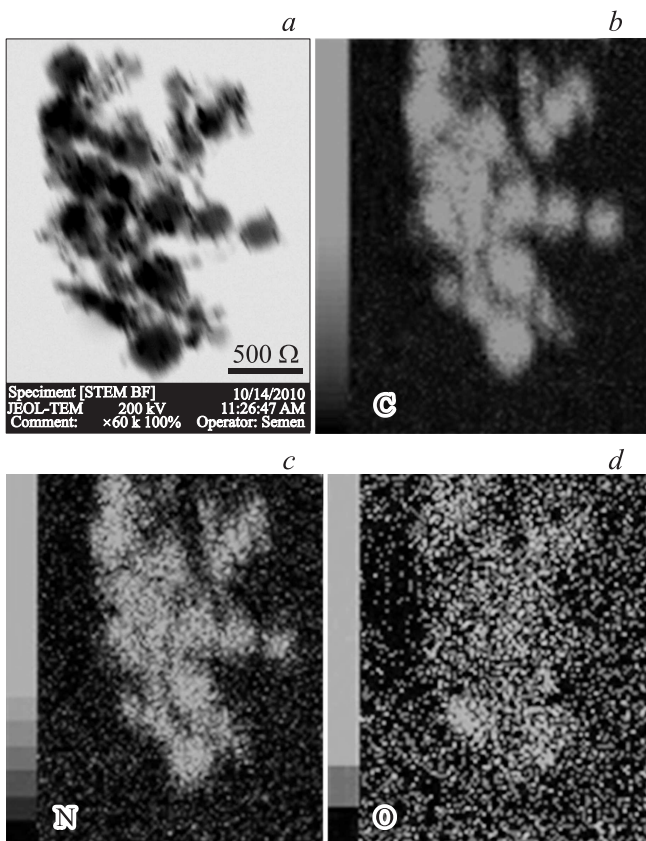


Рис. 1. ТЕМ-снимок скопления основных четырех типов ультрадисперсных объектов в составе продукта динамического синтеза системы C–N: 1 — объекты-1, 2 — объекты-2, 3 — объекты-3, 4 — объекты-4.



**Рис. 2.** Микроэлектронный снимок скопления ультрадисперсных объектов в составе продукта динамического синтеза системы C–N (*a*) и карты распределения основных химических элементов: *b* — углерода, *c* — азота, *d* — кислорода.

На рис. 2, *a* представлен микроэлектронный снимок скопления упомянутых объектов при небольшом увеличении, для которого проведен анализ элементного состава с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра (EDS). Результаты анализа, представленные на рис. 2, *b–d* в виде карт распределения основных элементов, показывают, что скопление объектов продукта синтеза состоит преимущественно из углерода (~ 87 wt.%) и азота (~ 11 wt.%) с примесью (~ 2 wt.%) адсорбированного кислорода. Вольфрам не обнаружен, что может быть объяснено как локальностью метода при малом его содержании, так и слабой чувствительностью системы к непросвечиваемым электронным пучком объектам, темным на рис. 2, *a*. Высокое содержание углерода обусловлено не только наличием в продукте углеродных фаз, но и использованием углеродной подложки образца.

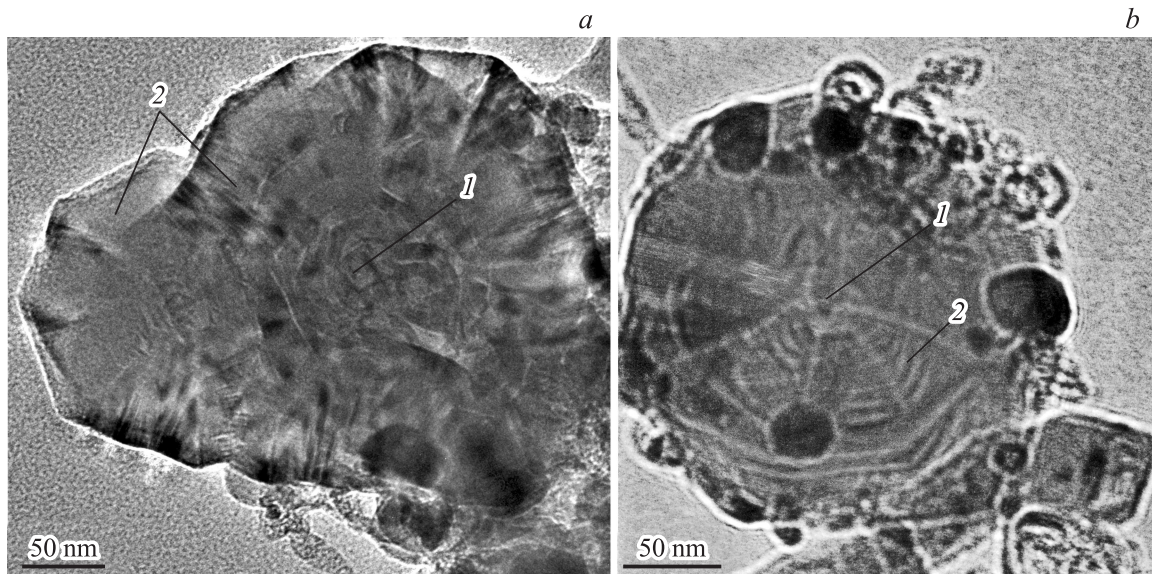
Судя по TEM-снимкам на рис. 3, объекты-4 имеют форму многоугольников с прямыми сторонами и могут быть отнесены к квазидвумерным мультислойным структурам (2D-MLS), аналоги которых нам не известны. Каждый такой объект имеет сердцевину — зародыш 1, от которой вырастают треугольные сектора 2 с прямыми основаниями, формирующими многоугольный контур

всего объекта. Можно предположить, что относительно крупные объекты-2 состоят из нескольких напыляющихся друг на друга слоев, растущих из общей сердцевины, как видно из высококонтрастного TEM-снимка на рис. 3, *b*. Верхние слои имеют меньшие размеры, чем нижележащие. Все слои имеют форму многоугольников, структурно разделенных на выделяющиеся сектора.

На рис. 4 приведены TEM-снимки фрагментов объектов-4, полученные в режиме прямого разрешения (HRTEM). Здесь же показаны увеличенные изображения выделенных квадратных участков 1–5. В правом верхнем углу рис. 2, *a* выделяется сердцевина объекта (участок 1). 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 рис. 4, *a* видно три сектора плоскости объекта-4, которые визуально выделяются разными направлениями атомных плоскостей. Дальний порядок однозначно выражен в двух крайних секторах, как это видно на увеличенных изображениях участков 2 и 3. Материал промежуточного сектора 4 практически аморфен. Между упомянутыми секторами нет явной граничной линии. На изображении участка 5 она обозначается плавным переходом упорядоченной структуры в аморфную.

Следует обратить внимание на правый нижний угол TEM-снимка на рис. 4, *b*, где виден нижний тонкий упорядоченный слой (возможно монослой) материала объекта-4, 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 контуры на светлопольных (рис. 1) и темнопольных TEM-снимках [8] и сильные дифракционные рефлексы на электронограммах. Одна из типичных картин электронной дифракции представлена на рис. 4. На ней достаточно четко видны четыре дебаевских кольца, отвечающих отражениям на плоскостях слоев объектов-4, практически параллельных подложке (или перпендикулярных электронному пучку), соответствующих  $\alpha$ -фазе нитрида углерода  $C_3N_4$  [11]. На кольцах, особенно на первом, выделяются сильные дифракционные максимумы на тех же 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 с прямым разрешением, приведенным на рис. 4 и аналогичным, определено межплоскостное расстояние кристаллической структуры материала объектов-4. Полученное среднее значение  $3.60 \pm 0.03 \text{ \AA}$  достаточно точно соответствует значению  $d_{101} = 3.6045 \text{ \AA}$  для теоретической структурной модели



**Рис. 3.** ТЕМ-снимки объектов-4 в составе продукта динамического синтеза системы С–N, полученные на микроскопе Jeol JEM2100F: *a* — обычный ТЕМ-снимок, *b* — ТЕМ-снимок с повышенной контрастностью.

$\alpha\text{C}_3\text{N}_4$  в направлении 101. 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. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний для фазы  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ , определенные по HRTEM-снимкам, по картинам электронной дифракции (EDP) и методом полнопрофильного анализа экспериментальной рентгеновской дифрактограммы спектра (XRD), в сравнении со значениями  $d$  для теоретической структурной модели (PDF4).

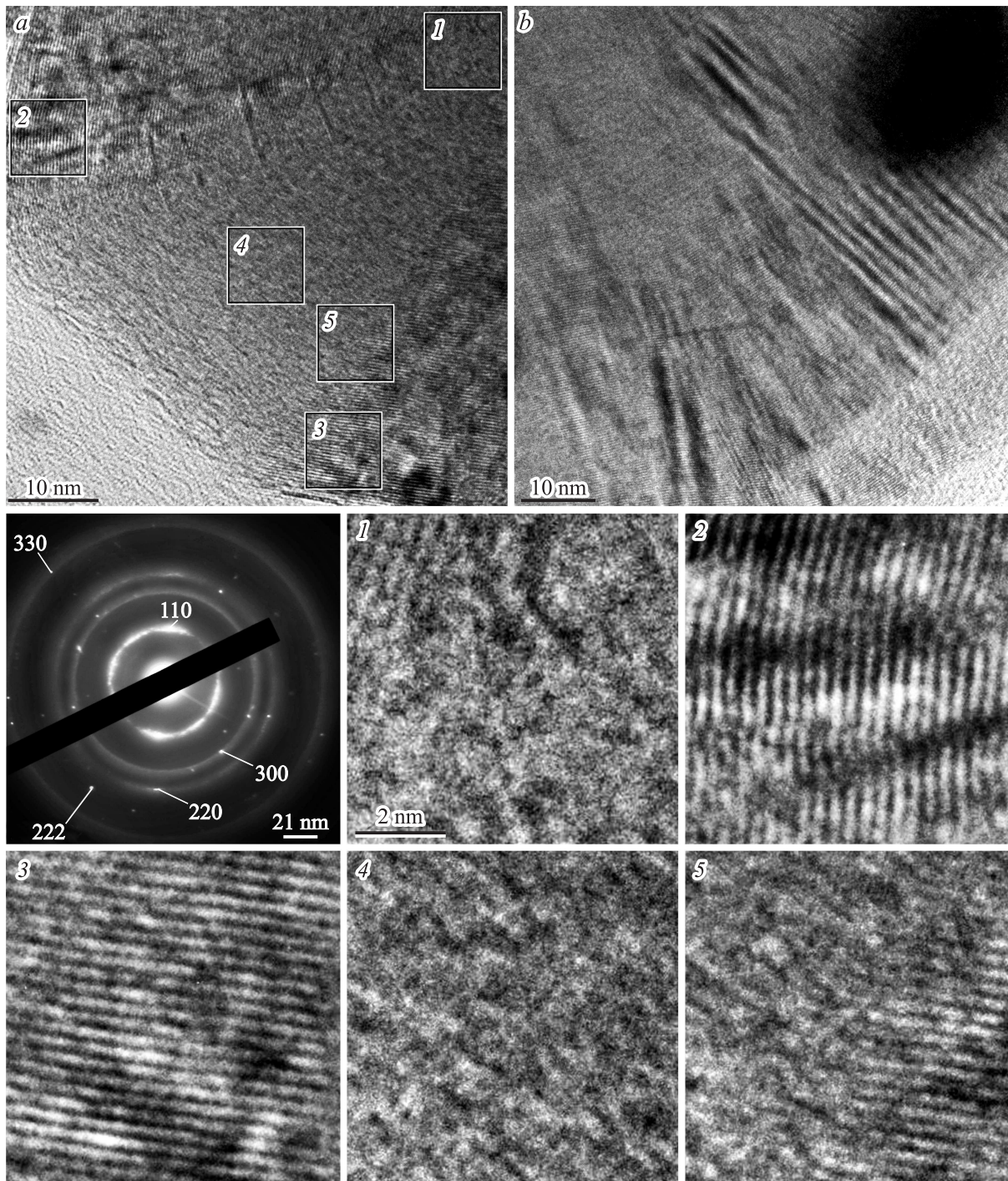
По совокупности представленных данных с большой уверенностью можно утверждать, что уплощенные объекты-4 являются частицами  $\alpha$ -фазы нитрида углерода  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$  с уникальной квазидвумерной мультислойной кристаллической структурой.

На рис. 5, *a* приведен HRTEM-снимок фрагмента удлиненного объекта-1. Видно, что эти неравномерные по толщине объекты имеют тубулярную структуру с многослойной стенкой (8–18 слоев), характерную для многослойных углеродных нанотрубок MWCNT. Подтвержде-

нием является приведенная типичная картина электронной дифракции на выделенной области с несколькими сильными рефлексами этой фазы. На этом же рисунке показан выделенный участок стенки MWCNT с хорошо различимыми атомными слоями и дальним порядком кристаллической структуры типа „лапье-маше“ [12]. Высокая дефектность структуры стенок, неравномерность толщины и числа слоев обусловлены неравновесностью условий синтеза и роста в высокодинамичной системе. Дислокации являются основным типом дефектов, что типично при быстром образовании тубулярных структур типа папье-маше [12]. По этой же причине определенное по HRTEM-снимкам среднее значение межслоевого расстояния  $4.10 \pm 0.5 \text{ \AA}$  (ван-дер Ваальсова щель) достаточно сильно отличается от межслоевого расстояния бездефектных MWCNT ( $\sim 3.40\text{--}3.90 \text{ \AA}$ ) и графита. Также характерной особенностью тубулярных структур типа MWCNT, полученных в рассматриваемых условиях, является наличие внутри других фаз кристаллических материалов. На рис. 5, *b* показан HRTEM-снимок характерного фрагмента многослойной нанотрубки с находящимся внутри компактным ограниченным нанобъектом из высокоплотного материала. На его увеличенном изображении хорошо различим дальний порядок кристаллической структуры со средним значением межплоскостного расстояния  $\sim 2.10 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , соответствующим кристаллической фазе низшего карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  (пространственная группа  $P\text{-}312/m\{162\}$ ) в направлении 102 ( $2.0909 \text{ \AA}$ ). Эти факты вполне соответствуют известным представлениям о заполнении тубулярных углеродных структур сопутствующими фазами в процессе роста, а карбиды переходных металлов могут выполнять роль центров кристаллизации и катализаторов роста нанотрубок [13,14].

**Таблица 1.** Межплоскостные расстояния фазы  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$

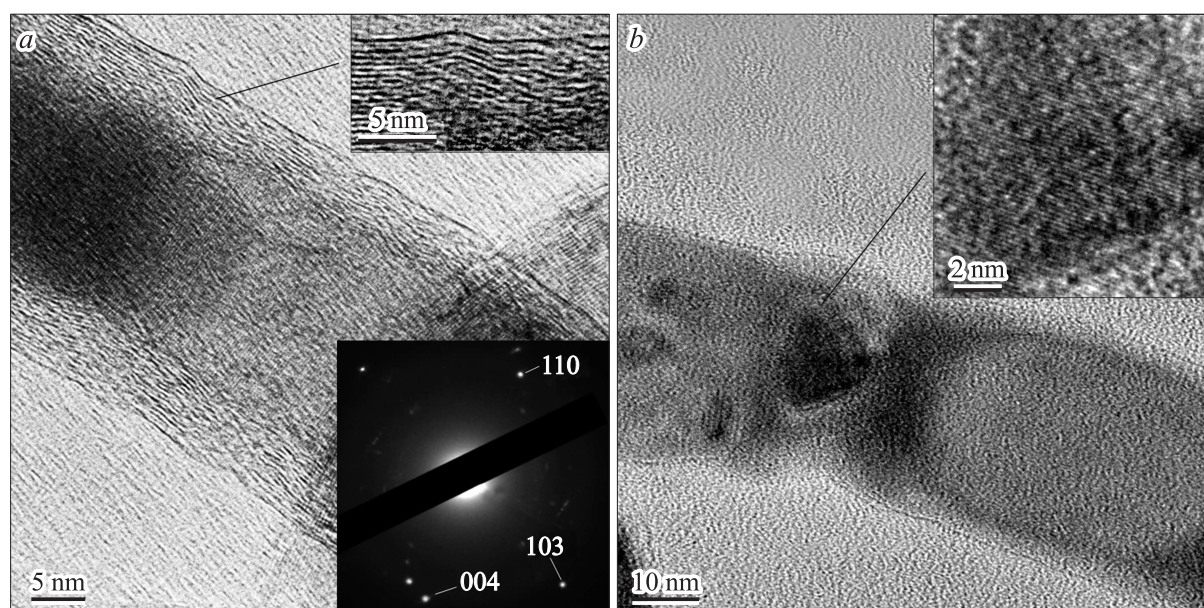
Кристаллическая фаза	$hkl$	Межплоскостные расстояния, $\text{\AA}$			
		HRTEM	ED	XRD	PDF
$\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ $P31c\{159\}$	101	$3.60 \pm 0.03$		3.5810	3.6045
	110		3.2154	3.2833	3.2333
	300		1.8692	1.8956	1.8667
	220		1.6005	1.6416	1.6166
	222		1.3214	1.3371	1.3328
	330		1.0764	1.0944	1.0778



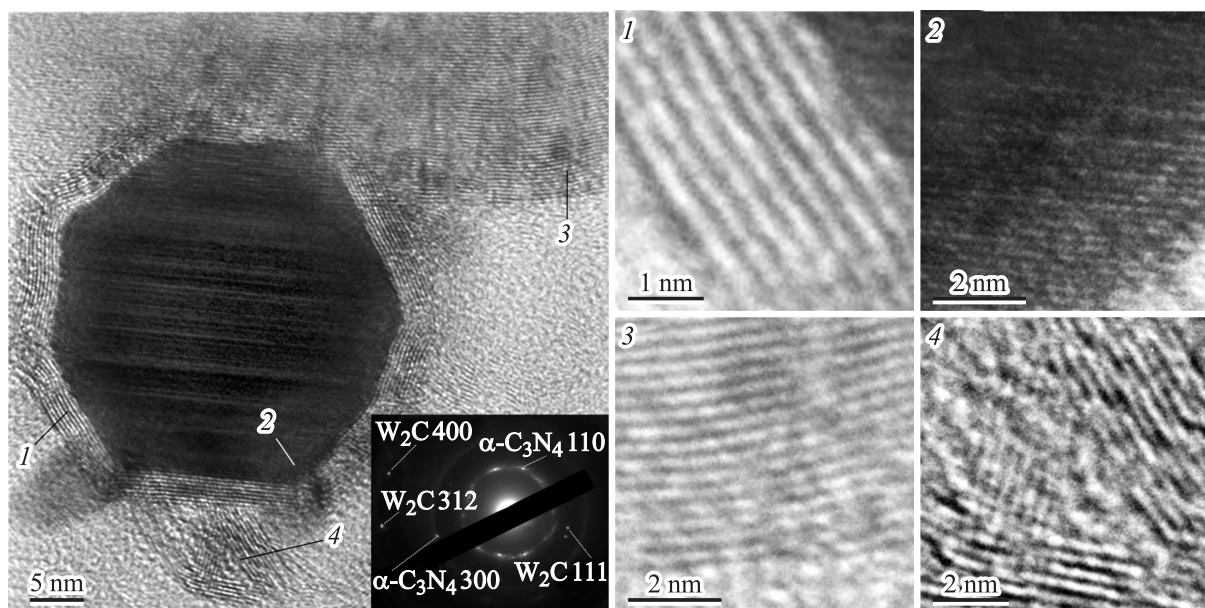
**Рис. 4.** HRTEM-снимки объектов-4 в составе продукта динамического синтеза системы C–N, полученные в режиме прямого разрешения.

На рис. 6 приведен типичный HRTEM-снимок объекта-2 из высокоплотного материала. Хорошее кристаллографическое оформление частиц этого типа свидетельствует об их монокристаллической структуре. Каждая частица имеет менее плотную, равномерную по толщине оболочку и окружена объектами-3 наиболее мелкой фракции в продукте синтеза. На HRTEM-снимке и увеличенном изображении участка 1 видно, что

оболочка кристалла имеет практически идеальную бездефектную кристаллическую структуру и состоит из 8 атомных слоев. Среднее значение межплоскостного расстояния составляет  $\sim 3.69 \pm 0.02 \text{ \AA}$  и практически совпадает с  $d_{110} = 3.6972 \text{ \AA}$  фазы оксида вольфрама  $W_{18}O_{49}$  в направлении 110 (пространственная группа  $P12/m1\{10\}$ ) [15]. На участке 2 в теле кристалла среднее значение межплоскостного расстояния плотно-



**Рис. 5.** HRTEM-снимки объектов-1 (MWCNT) в составе продукта динамического синтеза с соответствующей картиной дифракции электронов и наноразмерным кристаллитом карбида вольфрама внутри.



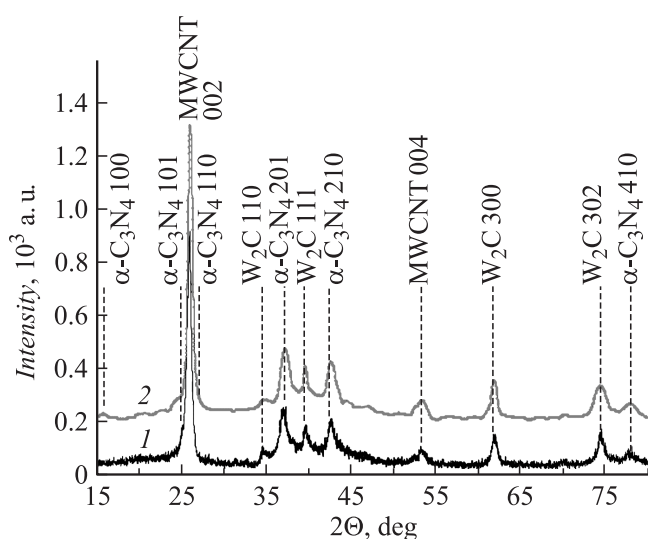
**Рис. 6.** HRTEM-снимки объектов-2 и -3 в составе продукта динамического синтеза системы C–N с соответствующей картиной дифракции электронов.

го материала составляет  $2.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , что достаточно хорошо совпадает с  $d_{100} = 2.5488 \text{ \AA}$  фазы карбида вольфрама  $W_2C$ . Такая идентификация однозначно подтверждается расчетными значениями межплоскостных расстояний по картинам электронной дифракции, одна из которых приведена на рис. 6. На этом типичном HRTEM-снимке в анализируемую область попадает край одного из объектов-4, сильные рефлексы которого присутствуют на электронограмме, а среднее значение межплоскостного расстояния на малodefekтном участ-

ке 3 равно  $\sim 3.61 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , т.е. также очень близко к  $d_{101} = 3.6045 \text{ \AA}$  фазы  $\alpha-C_3N_4$ . Кроме того, в анализируемую область попадают и объекты-3, окружающие объекты-2. Эта наиболее мелкая фракция представляет собой лентовидные, и, возможно, монослойные нанокристаллические структуры, как это видно на увеличенном HRTEM-изображении выделенного участка 4 со средним значением  $d = 3.84 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , достаточно точно совпадающим с  $d_{110} = 3.8760 \text{ \AA}$   $\alpha$ -фазы нитрида кремния  $\alpha-Si_3N_4$ . Возможность присутствия в продук-

те синтеза небольшого количества кристаллического нитрида кремния  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  можно объяснить эрозией изолятора центрального электрода, изготовленного из стеклопластика.

Представленные результаты аналитических исследований в целом подтвердили выводы нашей работы [8] и позволили внести существенные уточнения при проведении структурно-фазового анализа продукта динамического синтеза методом рентгеновской дифрактометрии с помощью программы полнопрофильного анализа PowderCell 2.4. Компьютерный расчет проведен с загрузкой эталонных рентгеновских дифрактограмм четырех кристаллических фаз:  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$  {159}, MWCNT {186},  $\text{W}_2\text{C}$  {162} и  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  {159}. Из рис. 7 видно, что расчетная рентгеновская дифрактограмма (кривая 2) хорошо описывает экспериментальную кривую продукта (1), снятую на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Самое серьезное несоответствие выражается отсутствием на дифрактограмме 1 малоуглового максимума на  $2\theta = 15.81$  deg, который имеется на теоретическом спектре  $\alpha$ -фазы нитрида углерода. Это несоответствие становится понятным, учитывая выявленную в настоящей работе особенность строения частиц  $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$  как квазидвумерных мультислойных структур, которые и не должны давать сильного отражения в направлении 100, параллельном слоям структуры плоской частицы, толщина которой составляет несколько атомных слоев. Эта особенность естественно не учтена авторами теоретической структурной модели [11]. В табл. 2 приведены оценочные значения процентного массового содержания кристаллических фаз в продукте синтеза, параметры элементарной ячейки в сравнении с данными базы PDF4+, средние значения областей когерентного



**Рис. 7.** Рентгеновские дифрактограммы продукта динамического синтеза системы С–N: 1 — экспериментальная (Shimadzu XRD6000,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение), 2 — расчетная (программный пакет PowderCell 2.4).

**Таблица 2.** Результаты полнопрофильного анализа рентгеновского дифракционного спектра продукта динамического синтеза

Кристаллическая фаза	Содержание, wt.%	Параметр решетки, Å		ОКР, mm	$(\Delta d/d)10^3$
		эксперимент	PDF		
$\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ <i>P</i> 31 <i>c</i> {159}	38.9	$a = 6.5665$ $c = 4.6097$	6.4665 4.7097	11.2	5.6
MWCNT <i>P</i> 6-3 <i>m</i> <i>c</i> {186}	56.7	$a = 2.4726$ $c = 6.8917$	2.4700 6.8500	20.0	7.5
$\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ <i>P</i> 31 <i>c</i> {159}	3.0	$a = 7.8519$ $c = 5.5195$	7.7519 5.6195	15.0	2.4
$\text{W}_2\text{C}$ <i>P</i> -312/ <i>m</i> {162}	1.4	$a = 5.1793$ $c = 4.8240$	5.1900 4.7240	9.5	4.5

рассеяния (ОКР) и внутренние микронапряжения. Заметные отклонения кристаллографических параметров можно объяснить несколькими причинами: многофазностью исследуемого продукта, неравновесностью условий синтеза и высокой скоростью закалки и кристаллизации, а также использованием теоретической структурной модели  $\alpha$ -фазы нитрида углерода.

На основании приведенных экспериментальных данных и результатов аналитических исследований можно заключить.

1. Показана возможность синтеза и существования нанодисперсной кристаллической фазы нитрида углерода со стехиометрией  $\text{C}_3\text{N}_4$  и кристаллической структурой, наиболее близкой к теоретической модели  $\alpha$ -фазы, в виде уникальной по строению и морфологии квазидвумерной мультислойной структуры.

2. Значительно уточнены полученные ранее данные о фазовом составе продукта динамического синтеза в гиперскоростной струе углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в азотную атмосферу при нормальных условиях. Кроме ожидаемой фазы кристаллического нитрида углерода ( $\sim 38.9$  wt.%) в продукте присутствуют сопутствующая кристаллическая фаза многослойных нанотрубок ( $\sim 56.7$  wt.%), а также примесные фазы карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  ( $\sim 1.4$  wt.%) и нитрида кремния  $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$  (следы), образование которых обусловлено эрозией центрального электрода Z-пинч ускорителя и его стеклопластикового изолятора.

Настоящая работа выполнена в рамках программы гос. задания вузам в части проведения научно-исследовательских работ (регистрационный номер 716592011, шифр организации 2.329.2012) с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Томского государственного университета, а также Наносцентра Томского политехнического университета.

**Список литературы**

- [1] *Cohen M.L.* // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. N 12. P. 7988–7991.
- [2] *Goglio G., Foy D., Demazeau G.* // Mater. Sci. Eng. R. 2008. Vol. 58. P. 195–227.
- [3] *Yin L.-W., Bando Y., Li M.-S., Liu Y.-X., Oi Y.-X.* // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. N 21. P. 1840–1844.
- [4] *Gu Y.S., Zhan Y.P., Duan Z.J., Chang X.R., Tian Z.Z., Chen N.X., Dong C., Shi D.X., Zhang X.F., Yuan L.* // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. P. 3117–3125.
- [5] *Jiang J., Cheng W., Zhang Y., Zhu H., Shen D.* // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 4117–4121.
- [6] *Yang G.W., Wang J.B.* // Appl. Phys. 2000. Vol. 71. P. 343–344.
- [7] *Fang L., Ohfuji H., Shinmei T., Irifune T.* // Diam. Relat. Mater. 2011. Vol. 20. P. 819–825.
- [8] *Сивков А.А., Найден Е.П., Пак А.Я.* // Сверхтвердые материалы. 2009. № 5. С. 22–29.
- [9] *Сивков А.А., Пак А.Я.* // Сверхтвердые материалы. 2010. № 1. С. 29–38.
- [10] *Корсунский Б.Л., Пенекин В.И.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. Вып. 11. С. 1003–1014.
- [11] *Teter D.M., Hemley R.J.* // Science. 1996. Vol. 53. N 271. P. 53–55.
- [12] *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Лотос, 2006. 376 с.
- [13] Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
- [14] *Eskobar M., Rubiolo G.H., Moreno M.S., Goyanes S., Candal R.* // J. Alloys and Compd. 2009. N 479. P. 440–444.
- [15] *Viswanathan K., Brandt K., Salje E.* // J. Sol. Stat. Chem. 1981. Vol. 36. N 1. P. 45–51.