

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 538.958:538.975:54.057:544.473-039.61

ГНИТЬКО
Андрей Анатольевич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА
УГЛЕРОДА**

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 01 Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Научный руководитель
д-р физико-математических наук,
профессор
БОРИСЕНКО Виктор Евгеньевич

Минск 2020

Работа выполнена на кафедре микро- и нанoeлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Борисенко Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой микро- и нанoeлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», научный руководитель Центра нанoeлектроники и новых материалов (Центр 4.11 НИЧ БГУИР)

Рецензент:

Белошицкий Анатолий Павлович, кандидат технических наук, доцент кафедры защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «23» июня 2020 года в 9:00 на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-26, e-mail: kafme@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Развитие физикохимии графена, в частности подходов к приданию ему полупроводниковых свойств, стимулировало поиск новых слоистых соединений, которые имеют перспективы возможного практического использования. В связи с этим внимание исследователей привлёк давно известный, однако до сих пор мало изученный материал – графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$). Этот материал состоит только из С, N и небольшого количества H. В отличие от графена, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является полупроводником со средней шириной запрещенной зоны и является эффективным фотокатализатором и химическим катализатором для широкого спектра реакций.

Как и графит, объемный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет слоистую структуру. Каждый слой состоит из плоских три-*s*-триазиновых ячеек. Слои связаны между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами, что позволяет расщеплять их многочисленными методами (термическая, ультразвуковая, химическая обработка), получая двумерные графеноподобные листы. Значительный интерес к материалу обусловлен простотой синтеза путем термической обработки органических соединений с большой концентрацией азота, например, меламин, цианамид, дициандиамид, карбамида и тиокарбамида.

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) представляет собой полупроводник *n*-типа и обладает подходящими электрическими, оптическими, структурными и физико-химическими свойствами, которые обуславливают применение композитных наноматериалов на его основе в новом классе многофункциональных платформ для электронных, каталитических и энергетических приложений. На данный момент фундаментальные и прикладные исследования направлены на исследование физико-химических, люминесцентных и фотокаталитических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а также различных методов синтеза данного материала. Так же ведётся поиск способов промышленного применения $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации

Разработка методики синтеза графитоподобного нитрида углерода и исследование его структуры, химического и фазового состава, химических связей, фотолюминесцентной и фотокаталитической активности актуальна для создания фотокаталитически активных наноструктур в виде порошков и иммобилизованных покрытий на его основе. Получаемые фотокаталитические наноструктурированные покрытия могут применяться для очистки от органических загрязняющих веществ в системах очистки воды и воздуха замкнутого типа, а также в процессах фотокаталитического восстановления CO_2 и фотокаталитического расщепления воды. Данные сферы применения актуальны для решения различных экологических проблем и достижения целей устойчивого развития.

Цель и задачи магистерской диссертации

Целью диссертационной работы является разработка методики синтеза графитоподобного нитрида углерода методом термической обработки органических соединений с большой концентрацией азота и установление закономерностей изменения структуры, химического и фазового состава, химических связей, фотолюминесцентной и фотокаталитической активности полученных материалов при различных параметрах синтеза.

Для достижения целей работы поставлены следующие задачи:

- Провести анализ современных тенденций и направлений в области синтеза, исследования свойств и применения графитоподобного нитрида углерода.
- Изучить механизмы и методики синтеза графитоподобного нитрида углерода и формирования фотокаталитических наноструктурированных композитных покрытий на его основе.
- Подобрать оптимальный прекурсор и параметры синтеза графитоподобного нитрида углерода методом термической обработки органических соединений с большой концентрацией азота.
- Исследовать химический состав полученных материалов с помощью энергодисперсионного анализа.
- Исследовать фазовый состав полученных материалов с помощью рентгенодифракционного анализа.
- Исследовать химические связи в полученных материалах с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.
- Исследовать морфологию полученных материалов с помощью растровой электронной микроскопии.

- Провести анализ фотолюминесцентной активности полученных материалов.
- Провести анализ фотокаталитической активности полученных материалов.
- Предложить рекомендации по выбору оптимальных параметров синтеза для достижения наилучших фотолюминесцентных и фотокаталитических свойств.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования является графитоподобный нитрид углерода и методика его синтеза.

Предметом исследования являются люминесцентные, фотокаталитические и структурные свойства графитоподобного нитрида углерода.

Связь работы с приоритетными направлениями научных исследований и запросами реального сектора экономики

Работа выполнена в Центре 4.11 «Наноэлектроники и новых материалов» НИЧ БГУИР в рамках ГПНИ Республики Беларусь «Конвергенция-2020» (задание 3.05).

Часть представленных исследований проводилась в кооперации с сотрудниками НИЛ 4.3 «Материалы и структуры наноэлектроники» НИЧ БГУИР в рамках ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.56) и гранта Министерства образования Республики Беларусь для докторантов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Термическая обработка тиокарбамида в диапазоне температур 400 – 625 °С в условиях ограниченного доступа атмосферного кислорода приводит к формированию объёмного графитоподобного нитрида углерода, легированного кислородом.

2. Объёмный графитоподобный нитрид углерода, синтезируемый методом термической обработки тиокарбамида в условиях ограниченного доступа атмосферного кислорода, демонстрирует интенсивную фотолюминесцентную активность при комнатной температуре, интенсивность которой монотонно убывает с ростом температуры синтеза с 400 °С до 600 °С одновременно с уширением полосы фотолюминесценции, максимум которой смещается с 417 нм до 494 нм, что обусловлено легированием синтезируемого материала кислородом и увеличением количества структурных дефектов при увеличении температуры синтеза.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в разработке методики и проведении технологических операций синтеза графитоподобного нитрида углерода, исследовании свойств полученных образцов, участии в обсуждении полученных результатов, подготовке научных статей по тематике диссертационной работы, а также в написании докладов и участии в конференциях. Совместно с научным руководителем определены структура, цели и задачи исследования, обобщены основные научные результаты. Совместно с соавторами публикаций осуществлялась подготовка и проведение исследований, обсуждались полученные результаты.

Апробация результатов диссертации

Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы были доложены: на 55-ой юбилейной научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов в БГУИР 23 апреля 2019 г.; на 10-ой юбилейной международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» в Москве 16 мая 2019 г.;

Так же результаты диссертационной работы были представлены на Белорусско-Китайском конкурсе научно-технического творчества студентов в БГУИР (декабрь 2019), где заняли второе место в номинации "Физика, химия и новые материалы"

Публикации

По материалам диссертации опубликовано и подготовлено к опубликованию 3 работы. Из них: 1 статья в научном журнале, 2 тезисов в сборниках материалов научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 61 наименование. Общий объем диссертации составляет 75 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе проведен детальный анализ литературных источников, посвященных исследованиям графитоподобного нитрида углерода. Показаны основные механизмы синтеза графитоподобного нитрида углерода. Приведены основные методики модификации свойств синтезируемого $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Описаны особенности структуры и свойств графитоподобного нитрида углерода.

Вторая глава посвящена применяемым в работе методикам исследования. В ней описываются физические основы применяемых методов исследования морфологии (SEM), химического (EDX) и фазового (EDX) состава, химических связей (FTIR), фотокаталитической и фотолюминесцентной активности.

В третьей главе представлены методика и результаты синтеза графитоподобного нитрида углерода, а также результаты исследования синтезированных материалов вышеописанными методами. Представлен анализ и обобщение полученных данных, установлены закономерности влияния температуры синтеза на морфологию, химический и фазовый состав, химические связи фотокаталитическую и фотолюминесцентную активность синтезируемых материалов.

В заключении кратко изложены основные результаты магистерской диссертации, приведены результаты исследования синтезированных материалов. Предложены рекомендации по выбору температуры синтеза для устройств получения наилучших фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведения научных исследований по теме магистерской диссертации получены следующие основные результаты:

1. Экспериментально установлено формирование графитоподобного нитрида углерода путем термической обработки тиокарбамида в диапазоне температур 400–625 °С в условиях ограниченного доступа кислородсодержащей атмосферы.

2. Согласно результатам рентгенодифракционного анализа доминирующей ориентацией кристаллитов синтезированного материала является [002]. Также обнаружены пики, указывающие на присутствие кристаллитов с ориентацией [210], [220], [004]. Размер кристаллитов составил ~5 нм для ориентаций [210] и [002].

3. Анализ SEM снимков образцов показал, что термическая обработка тиокарбамида при 400 °С и 450 °С приводит к образованию мелкодисперсного материала, состоящего из крупных частиц размером около 20 мкм с оплавленной поверхностью и промежутками порядка 15 мкм между ними. В свою очередь они образованы частицами размером 3–5 мкм. Увеличение температуры синтеза до 500–600 °С приводит к уплотнению структуры и переходу от крупнозернистой структуры к смешанной, представляющей собой пластинки толщиной 500–700 нм, встроенные в субмикронные зерна.

3. Исследование методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье показывает, что при температуре синтеза менее 500 °С из объема материала происходит неполное удаление прекурсора, что подтверждается наличием пиков на 3487 см⁻¹ и 1095 см⁻¹. В диапазоне температур 500–625 °С синтезируется материал с близкими FTIR-спектрами, на которых присутствует пик, связанный с образованием мелама и мелема – промежуточных соединений в полимеризации нитрида углерода. Наличие пиков, связанных с sp²- и sp³-гибридизацией свидетельствует о наличии g-C₃N₄ в двумерном виде (sp²-гибридизация) на поверхности объемного материала (sp³-гибридизация).

4. Отмеченные по FTIR-данным химические связи с кислородом и признаки нестехиометричности позволяют связать наблюдаемые изменения в спектрах фотолюминесценции с легированием синтезируемого материала кислородом, а также с образованием дефектов, вследствие разложения уже синтезированного g-C₃N₄ при повышении температуры. Установленные закономерности позволяют рекомендовать температуру синтеза 450 – 500 °С в качестве оптимальной с точки зрения достижения наилучших люминесцентных свойств.

5. Анализ фотокаталитической активности по разложению тестового красителя Родамина Б в водном растворе, облучаемом УФ-светом от ртутной газоразрядной лампы показал уменьшение концентрации Родамина Б в растворе до 39,5%, 14,9% и 2% от изначальной концентрации для образцов, синтезированных при 400 °С, 500 °С и 600 °С соответственно. Таким образом, полученные данные показывают возможность применения, легированного кислородом g-C₃N₄, синтезируемого термической обработкой тиокарбамида в фотокаталитических приложениях. Синтезированные порошки демонстрируют высокую фотокаталитическую активность, с широкими возможностями для применения в фотокаталитической очистке воды. Установленные закономерности позволяют рекомендовать температуру синтеза 500 °С – 600 °С в качестве оптимальной с точки зрения достижения наилучших фотокаталитических свойств.

6. Работа выполнена в Центре 4.11 «Нанозлектроники и новых материалов» НИЧ БГУИР в рамках ГПНИ Республики Беларусь «Конвергенция-2020» (задание 3.05). Часть представленных исследований проводилась в кооперации с сотрудниками НИЛ 4.3 «Материалы и структуры нанозлектроники» НИЧ БГУИР в рамках ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.56) и гранта Министерства образования Республики Беларусь для докторантов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

Статьи в рецензируемых научных журналах

[1–А.] Баглов, А.В. Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А.В. Баглов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54, № 2. – С. 176–180.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

[2–А.] Гнитько, А.А. Структурные и люминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А.А. Гнитько // Радиотехника и электроника: материалы 55 науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР. – Минск, 2019 – С. 209.

[3–А.] Баглов, А. В. Структурные свойства графитоподобного нитрида углерода, полученного методом пиролизического разложения тиомочевины / А. В. Баглов [и др.] // Мокеровские чтения: сб. тр. – М.: НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 103–104.

Публикации, не относящиеся к тематике диссертационных исследований

[4–А.] Хорошко, Л. С. Моделирование замещенных решеток гранатов / Л.С. Хорошко, А.В. Баглов, А.А. Гнитько // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: материалы V Республиканской научно-технической конференции молодых учёных. – Гомель, 2018. – С. 51.

[5–А.] Гнитько А.А. Формирование золь-гель методом и фотокаталитические свойства наноструктурированного диоксида титана на диэлектрических пористых подложках / А.А. Гнитько // Радиотехника и электроника: материалы 54 науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР. – Минск, 2018. – С. 144.

[6–А.] Хорошко, Л.С. Моделирование многослойных ультратонких плёночных фотонных кристаллов для селективных фильтров / Л.С. Хорошко, А.В. Баглов, А.А. Гнитько // Доклады БГУИР. – 2019. – №7. – С. 88–94.