

Структурные и фотолюминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода

© А.В. Баглов¹, Е.Б. Чубенко¹, А.А. Гнитько¹, В.Е. Борисенко^{1,2}, А.А. Малашевич³, В.В. Углов³

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия

³ Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: baglov@bsuir.by

Поступила в Редакцию 7 октября 2019 г.

В окончательной редакции 15 октября 2019 г.

Принята к публикации 15 октября 2019 г.

Установлена взаимосвязь между структурой и оптическими свойствами полупроводникового графитоподобного нитрида углерода, полученного термической обработкой тиокарбамида в диапазоне температур от 400 до 625°C в кислородсодержащей среде. Отмечено смещение максимума полосы фотолюминесценции от 417 к 494 нм при одновременном ее уширении с увеличением температуры синтеза вплоть до 625°C, что объяснено легированием кислородом, а также образованием дефектов вследствие разложения уже синтезированного материала при повышении температуры.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, структура, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/0000000000

1. Введение

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), обладая полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 2.7$ эВ) [1], привлекает внимание исследователей в связи с выраженными фотокаталитическими и люминесцентными свойствами, перспективными для практического использования [2]. 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 меламина [3,4], цианамида [5], дициандиамида [6], карбамида и тиокарбамида [7].

Ранее было показано, что $g\text{-C}_3\text{N}_4$ люминесцирует при комнатной температуре, что перспективно для световых структур [8]. Отмечена зависимость положения максимума фотолюминесценции от температуры синтеза материала [9]. Проведенные нами исследования [10] показали принципиальную возможность формирования графитоподобного нитрида углерода в пористых стеклянных матрицах, что актуально для его практического фотокаталитического применения. Установлено также легирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ кислородом [11] в процессе синтеза в диапазоне температур 450–550°C. Однако совокупность имеющихся экспериментальных данных не позволяет однозначно определить зависимость физико-

химических свойств получаемого материала от условий синтеза. Таким образом, целью наших исследований являлась оценка влияния температуры синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из тиокарбамида в диапазоне 400–625°C на его структурные и люминесцентные свойства.

2. Методика подготовки и исследования образцов

В очищенный керамический тигель объемом 20 мл помещали 2 г тиокарбамида, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, марки ЧДА с последующей механической герметизацией для уменьшения истечения газов из тигля в процессе разложения прекурсора, а также для ограничения доступа воздуха к синтезированному материалу. Термообработку проводили в муфельной печи в течение 30 мин при фиксированной температуре в диапазоне 400–625°C. Средняя скорость нагрева печи от комнатной температуры до температуры синтеза составляла 12°C/мин. После проведения процесса синтеза печь остывала естественным путем до температуры, близкой к комнатной.

Морфологию полученного материала исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S-4200. Для определения кристаллической структуры и фазового состава использовали рентгенодифракционный анализ (РДА), измерения проводили на дифрактометре ДРОН-4 (длина волны излучения $\lambda = 0.154184$ нм). Химические связи в материале изучали с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) с использованием спектрометра Bruker Vertex 70 FTIR. Фотолюминесценцию

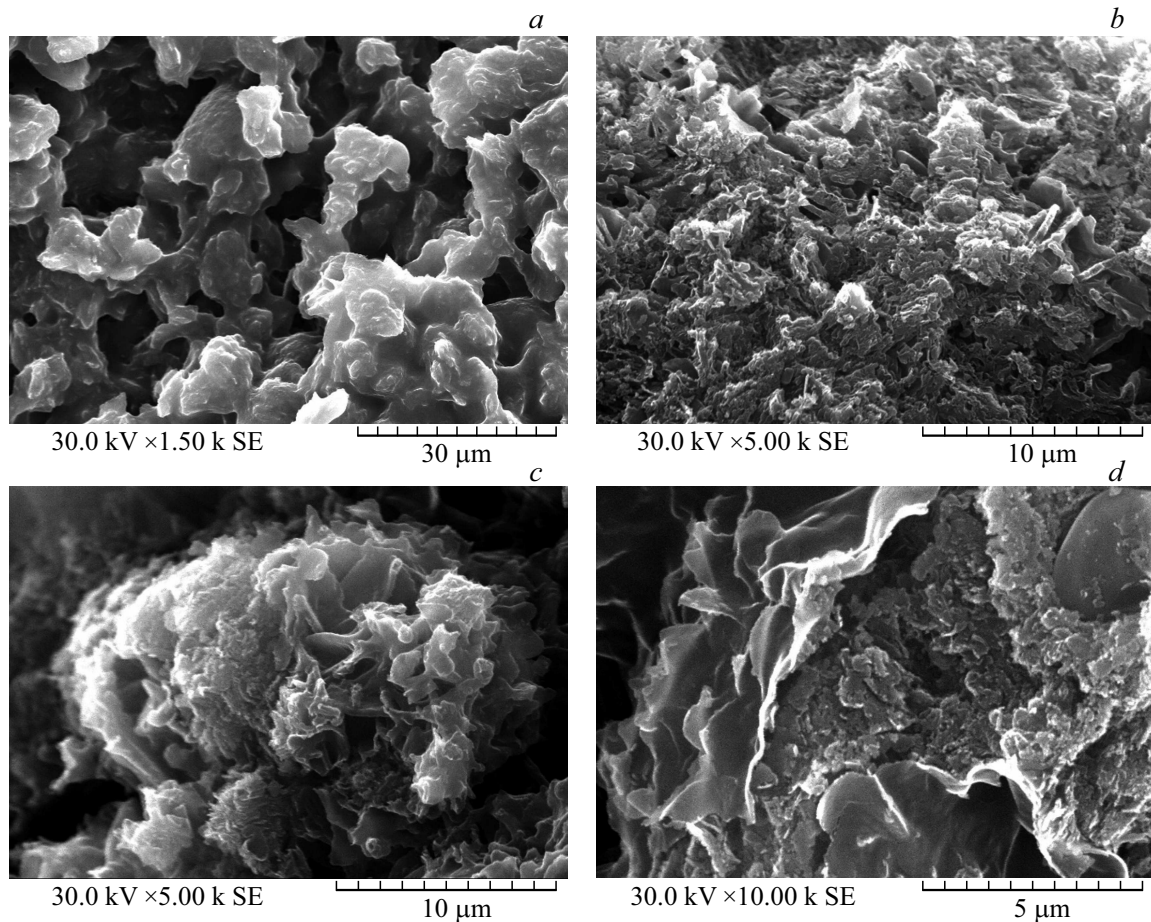


Рис. 1. Поверхность материала, синтезированного термообработкой тиокарбамида в течение 30 мин при 450 (a), 500 (b), 550 (c), 600°C (d).

материала исследовали при комнатной температуре в условиях ее возбуждения монохроматическим излучением с длиной волны 345 нм, который выделялся из спектра излучения ксеноновой лампы мощностью 1 кВт с использованием монохроматора Solar TII DM 160. Спектр фотолуминесценции регистрировали монохроматором-спектрографом Solar TII MS 7504i, оснащенный кремниевой ПЗС-матрицей.

3. Результаты

Структура поверхности синтезированного материала показана на рис. 1. Термическая обработка тиокарбамида при 400 и 450°C приводит к образованию мелкодисперсного материала, состоящего из частиц размером ~ 20 мкм с оплавленной поверхностью и промежутками ~ 15 мкм между ними (рис. 1, a). В свою очередь они образованы частицами размером 3–5 мкм. Увеличение температуры приводит к уплотнению структуры и переходу от крупнозернистой структуры к смешанной, представляющей собой пластинки толщиной 500–700 нм, встроенные в субмикрометровые зерна (рис. 1, a–d).

Проведенный рентгенодифракционный анализ показывает, что синтезированный материал представляет собой $g\text{-C}_3\text{N}_4$, типичный спектр приведен на рис. 2. Наблюдаются характерные пики при углах 13.2, 27.7, 44.2, 57.1°,

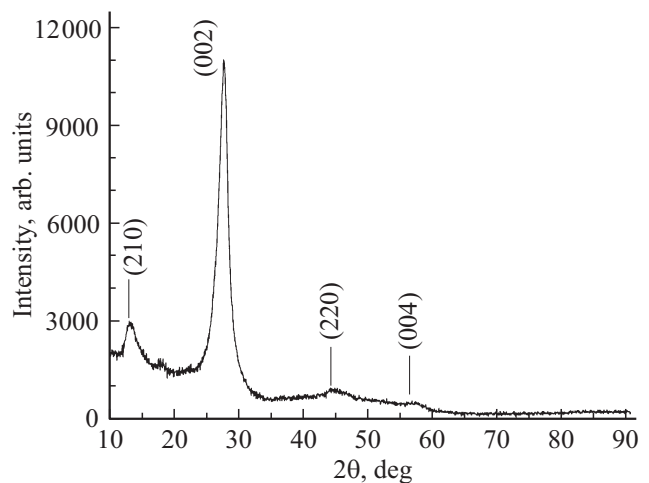


Рис. 2. Дифрактограмма $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированного в течение 30 мин при 500°C.

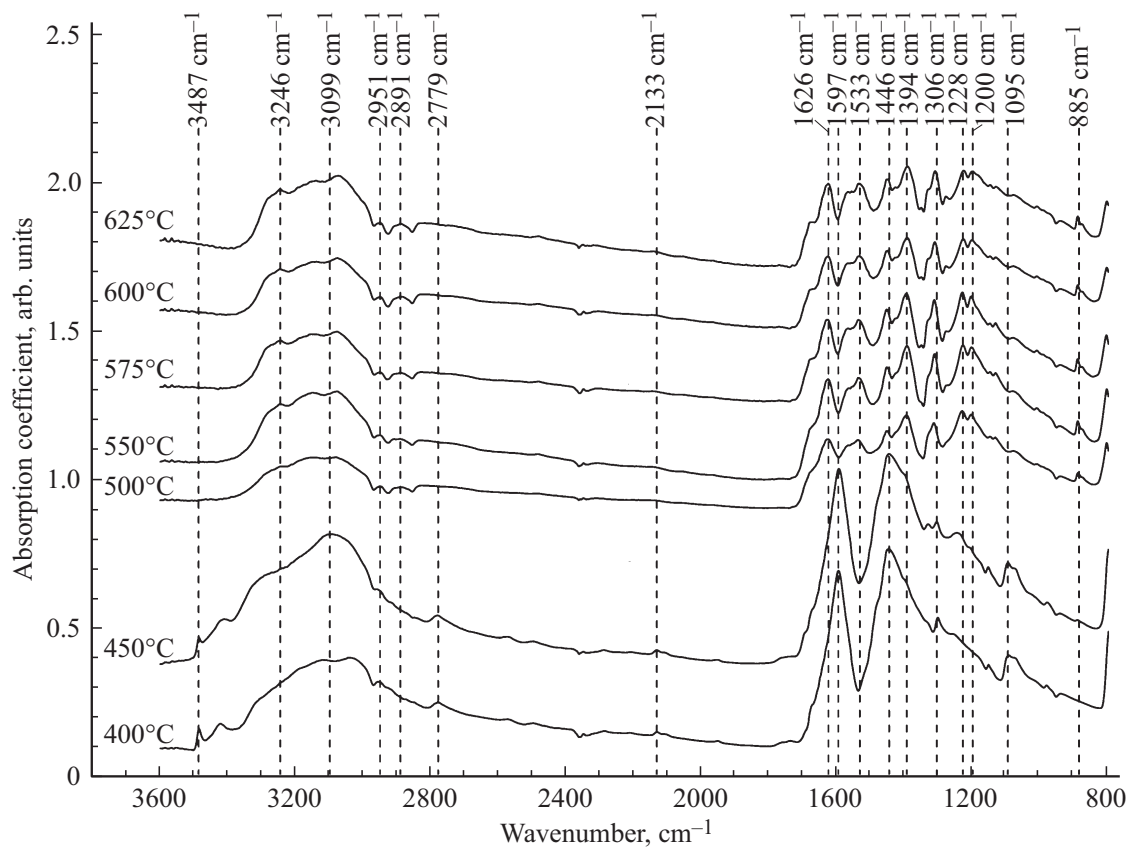


Рис. 3. FTIR-спектры материала, синтезированного из тиокарбамида при различных температурах (указаны) в течение 30 мин.

связанные с кристаллографическими плоскостями (210), (002), (220), (004) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ соответственно [12]. Размер кристаллитов составляет ~ 5 нм для (210) и (002).

Результаты исследования синтезированного при различных температурах материала методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, показанные на рис. 3, также подтверждают образование $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Так, поглощение в диапазоне $2700\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ обычно относят к связям O–H и N–H [13]. Также отметим, что пики из этого диапазона вблизи 2900 и 3100 cm^{-1} соответствуют sp^3 - и sp^2 -гибридизации связей C–H [14]. За слабый пик при 2133 cm^{-1} отвечают связи C–N или N=C=N [13,15], обусловленные либо частичным разложением $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [13], либо неполной полимеризацией прекурсора [15]. Диапазон $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ обычно связан с характерными колебательными модами гетероциклов C–N [12]. Отметим, что в спектрах образцов, синтезированных при 400 и 450°C , наблюдается пики при 1095 и 2779 cm^{-1} , отсутствующие в образцах с более высокой температурой синтеза. Мы полагаем, что они связаны с остатками тиокарбамида [16] в синтезируемом материале, которые с ростом температуры удаляются из материала.

Также отметим наличие пика на 885 cm^{-1} , присутствующего в спектре образцов, синтезированных при температурах 500°C и выше, связанного с образованием

мелама и мелема — промежуточных соединений в полимеризации нитрида углерода [17].

Все синтезированные образцы характеризуются интенсивной фотолюминесценцией. Спектры фотолюминесценции приведены на рис. 4. Интенсивность фотолюминесценции с ростом температуры синтеза материала убывает, достигает минимума при 600°C и несколько увеличивается при 625°C . Также отметим уширение полосы фотолюминесценции с ростом температуры до 500°C и выше.

Положения максимумов полос фотолюминесценции, их полная ширина на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) приведены в таблице.

С ростом температуры синтеза от 400 до 600°C происходит монотонное снижение интенсивности с неболь-

Положение максимума и полная ширина на половине высоты полос фотолюминесценции материалов, полученных при различных температурах

| Температура синтеза, $^\circ\text{C}$ | 400 | 450 | 500 | 550 | 575 | 600 | 625 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| Положение максимума, нм | 417 | 453 | 456 | 468 | 490 | 494 | 494 |
| FWHM, нм | 78.3 | 66.3 | 69.6 | 94.9 | 126.3 | 132.4 | 130.3 |

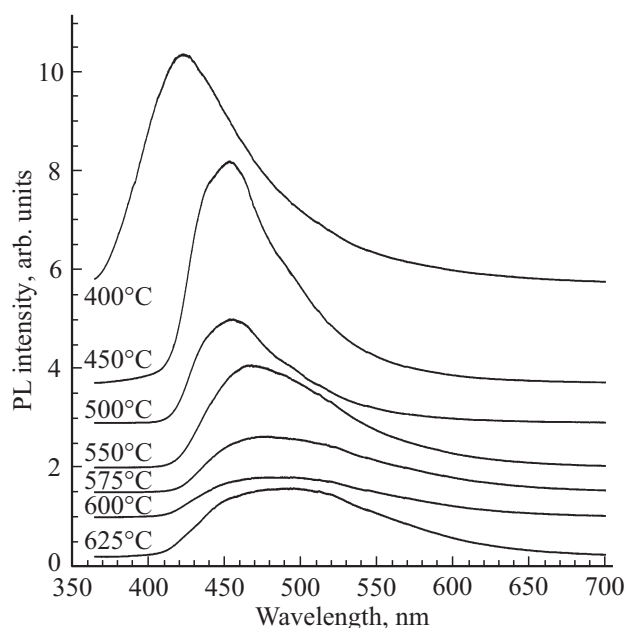


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции (PL) материала, синтезированного из тиокарбамида при различных температурах в течение 30 мин.

шим увеличением при 625°C. Положение максимума при этом смещается с 417 нм при температуре синтеза 400°C до 494 нм при температурах синтеза 600 и 625°C. Полная ширина на половине амплитуды увеличивается с 66.3 до 132.4 (130.3) нм при возрастании температуры синтеза от 450 до 600°C (625°C) соответственно. Такой результат связан со сложным строением полосы фотолуминесценции, возникающим вследствие формирования двумерной и объемной форм $g\text{-C}_3\text{N}_4$, увеличения количества дефектов и примесей в процессе перестройки материала, энергетические уровни которых лежат на 0.2–0.5 эВ ниже дна зоны проводимости. Установленные закономерности позволяют рекомендовать температуру синтеза 450–500°C в качестве оптимальной с точки зрения достижения наилучших люминесцентных характеристик.

4. Заключение

Экспериментально установлено формирование графитоподобного нитрида углерода путем термической обработки тиокарбамида в диапазоне температур 400–625°C в условиях ограниченного доступа кислородсодержащей атмосферы. Согласно результатам рентгенодифракционного анализа, доминирующей ориентацией кристаллитов синтезированного материала является [002]. Исследование методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье показывает, что при температуре синтеза < 500°C происходит неполное удаление прекурсора из объема материала, что подтверждается наличием пиков при 2779 и 1095 cm^{-1} . В диапазоне температур

500–625°C 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 sp^2 - и sp^3 -гибридизацией, свидетельствует о наличии $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в двумерном виде (sp^2 -гибридизация) на поверхности объемного материала (sp^3 -гибридизация).

Отмеченные по FTIR-данным химические связи с кислородом и признаки нестехиометричности позволяют связать наблюдающиеся изменения в спектрах фотолуминесценции с легированием синтезируемого материала кислородом, а также с образованием дефектов вследствие разложения уже синтезированного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при повышении температуры. Установленные закономерности позволяют рекомендовать температуру синтеза 450–500°C в качестве оптимальной с точки зрения достижения наилучших люминесцентных характеристик.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках ГПНИ Республики Беларусь „Конвергенция-2020“ (задание 3.05), ГПНИ Республики Беларусь „Материаловедение и технологии материалов“ (задание 1.56) и гранта Министерства образования Республики Беларусь для докторантов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д.В. Жигулину за электронно-микроскопический анализ образцов, а также С.М. Завадскому за помощь в проведении анализа синтезированных материалов методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Chu, Y. Wang, Y. Guo, J. Feng, C. Wang, W. Luo, X. Fan, Z. Zou. ACS Catal., **3**, 912 (2013).
- [2] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. Carlsson. J. Mater. Chem., **18**, 4893 (2008).
- [3] S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou. Langmuir, **25**, 10397 (2009).
- [4] Е.Б. Чубенко, А.В. Баглов, Е.С. Лисимова, В.Е. Борисенко. Мокеровские чтения: сб. тр. (М., НИЯУ МИФИ, 2019) с. 81.
- [5] J. Yuan, X. Liu, Y. Tang, Y. Zeng, L. Wang, S. Zhang, T. Cai, Y. Liu, S. Luo, Y. Pei, C. Liu. Appl. Catal. B, **237**, 24 (2018).
- [6] M. Zhang, J. Xu, R. Zong, Y. Zhu. Appl. Catal. B, **147**, 229 (2014).
- [7] F. Dong, Z. Zhao, T. Xiong, Z. Ni, W. Zhang, Y. Sun, W.-K. Ho. ACS Appl. Mater. Interfaces, **5**, 11932 (2013).
- [8] Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, J. Qiu. Sci. Rep., **3**, 1943 (2013).

- [9] D. Das, S.L. Shinde, K.K. Nanda. ACS Appl. Mater. Interfaces, **8**, 2181 (2016).
- [10] E.B. Chubenko, A.V. Baglov, E.S. Lisimova, V.E. Borisenko. Int. J. Nanosci., **18**, 1940042 (2019).
- [11] N.M. Denisov, E.B. Chubenko, V.P. Bondarenko, V.E. Borisenko. Tech. Phys. Lett., **45**, 108 (2019).
- [12] F. Fina, S.K. Callear, G.M. Carins, J.T.S. Irvine. Chem. Mater., **27**, 2612 (2015).
- [13] J. Fu, B. Zhu, C. Jiang, B. Cheng, W. You, J. Yu. Small, **13**, 1603938 (2017).
- [14] G. Lazar, K. Zellama, I. Vascan, M. Stamate, I. Lazar, I. Rusu. J. Optoelectron. Adv. Mater., **7**, 647 (2005).
- [15] Y. Li, F. Wei, Y. Liu, H. Zhao, X.-N. Ren, J. Liu, T. Hasan, L. Chen, B.-L. Su. Nanoscale, **10**, 4515 (2018).
- [16] Интернет-ресурс: Национальный институт стандартов и технологий США. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C62566&Mask=80#IR-Spec>
- [17] E. Wirnhier, M.B. Mesch, J. Senker, W. Schnick. Chem. — Eur. J., **19**, 2041 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural and photoluminescent properties of graphite-like carbon nitride

A.V. Baglov¹, E.B. Chubenko¹, A.A. Hnitsko¹,
V.E. Borisenko^{1,2}, A.A. Malashevich³, V.V. Uglov³

¹ Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
P. Browka str., 6, 220013 Minsk, Republic of Belarus

² National Research Nuclear University MEPhI,
115409 Moscow, Russia

³ Belarusian State University,
220030 Minsk, Belarus

Abstract The relationship between the structure and optical properties of semiconductor graphite-like carbon nitride obtained by heat treatment of thiocarbamide in the temperature range from 400 to 625°C in an oxygen-containing medium is established. A shift of the maximum of the photoluminescence band from 417 to 494 nm was noted with its simultaneous broadening with increasing synthesis temperature up to 625°C, which is explained by doping with oxygen, as well as the formation of defects due to decomposition of already synthesized material with increasing temperature.