

**СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛЕГИРОВАННОГО КИСЛОРОДОМ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА**

Е. Б. Чубенко<sup>1\*</sup>, А. В. Баглов<sup>1</sup>, М. С. Леоненя<sup>2</sup>,  
Г. П. Яблонский<sup>2</sup>, В. Е. Борисенко<sup>1,3</sup>

УДК 535.37:547.491.8

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013, Минск, Беларусь; e-mail: eugene.chubenko@gmail.com

<sup>2</sup> Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409, Россия

(Поступила 20 октября 2019)

Исследованы закономерности изменения фотолюминесценции в температурном диапазоне 10–300 К графитоподобного нитрида углерода, синтезированного термообработкой меламина в замкнутой воздушной среде, содержащей кислород. Показано, что концентрация кислорода в полученном материале 4–5 ат. % увеличивается с ростом температуры и уменьшается при возрастании продолжительности процесса синтеза. Измерения при пониженных температурах вплоть до 10 К позволили разрешить в спектрах фотолюминесценции графитоподобного нитрида углерода несколько полос, обусловленных процессами излучательной рекомбинации. Установлено, что рост температуры синтеза с 500 до 600 °С, как и увеличение его продолжительности при заданной температуре с 30 до 240 мин, приводит к смещению максимума спектра фотолюминесценции с 2.74 эВ в область меньших энергий до 2.71–2.67 эВ, что связано с возрастанием роли в процессах излучения света молекулярной системы, образованной  $\pi$ -связями атомов углерода и азота с  $sp^2$ -гибридизацией, характеризующейся меньшей шириной запрещенной зоны. Переходы, связанные с рекомбинацией через обусловленные кислородом уровни в запрещенной зоне полупроводника, способствуют возникновению “хвоста” спектров фотолюминесценции в области низких энергий (2.40–2.33 эВ). Повышение температуры синтеза нитрида углерода до 600 °С приводит к изменению структуры энергетических зон и увеличению энергии излучательных переходов за счет возрастания степени легирования атомами кислорода и термического расслоения.

**Ключевые слова:** нитрид углерода, меламин, фотолюминесценция.

Evolution of photoluminescence spectra of graphitic-like carbon nitride synthesized by pyrolysis of melamine in closed oxygen containing air environment was studied in the temperature range of 10–300 K. It was shown that the oxygen concentration in the resulting material is 4–5 at. % and increases with the temperature and decreases with increasing of the synthesis process duration. Measurements at low temperatures up to 10 K made it possible to resolve several bands on the photoluminescence spectra of graphite-like carbon nitride associated with radiative recombination processes. It was found that an increase in the synthesis temperature from 500 to 600 °C as well as an increase in its duration from 30 to 240 min at a given temperature lead to a shift of photoluminescence spectrum maximum from 2.74 eV to the lower energy region of 2.71–2.67 eV. That shift is associated with the increasing role in light emission of the molecular system formed by  $\pi$ -bonds of carbon and nitrogen atoms with  $sp^2$ -hybridization characterized by a smaller

**THE STRUCTURE OF THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF OXYGEN DOPED GRAPHITIC CARBON NITRIDE**

E. B. Chubenko<sup>1\*</sup>, A. V. Baglov<sup>1</sup>, M. S. Leonenya<sup>2</sup>, G. P. Yablonskiy<sup>2</sup>, V. E. Borisenko<sup>1,3</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus; e-mail: eugene.chubenko@gmail.com; <sup>2</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus; <sup>3</sup> National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409, Russia)

\* Автор, с которым следует вести переписку.

*band gap. Transitions associated with recombination through oxygen-induced levels in the band gap of the semiconductor contribute to the appearance of a "tail" on the photoluminescence spectra in the low-energy region (2.4–2.33 eV). An increase in the temperature of carbon nitride synthesis to 600 °C leads to a change in the structure of energy zones and an increase in the energy of radiative transitions due to an increase in the oxygen doping level and thermal stratification.*

**Keywords:** carbon nitride, melamine, photoluminescence.

**Введение.** Графитоподобный нитрид углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) является наиболее стабильной при нормальных условиях полиморфной модификацией соединений, состоящих из атомов азота и углерода [1—3]. Идеальная структура этого материала представляет собой молекулы три-сим-триазина (гептазина), соединенные друг с другом аминогруппами и образующие двумерные листы, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса наподобие того, как листы графена образуют структуру графита [3—7]. Фактически  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  может рассматриваться как полимерный полупроводник, мономером которого являются молекулы гептазина [3, 4]; он не растворим в воде и большинстве органических растворителей, характеризуется высокой химической стойкостью в кислотной и щелочной средах, термически стабилен вплоть до 700 °C [3, 8]. Яркая фотолюминесценция (ФЛ) при комнатной температуре в оптическом диапазоне длин волн и выраженный фотокаталитический эффект [8—10] определяют значительный научный и практический интерес к разработке технологии синтеза этого материала и исследованию его свойств. Кроме того,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  может найти применение в оптоэлектронике, фотовольтаике и “зеленой” энергетике в качестве материала для фотокаталитических покрытий для очистки сточных вод и синтеза водородного топлива [8, 11—13]. Основным методом получения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  — пиролитическое разложение различных прекурсоров с последующей термической конденсацией и полимеризацией [3, 8, 11].

Самые распространенные используемые на практике прекурсоры — меламина, мочевины, тиомочевина, цианамид и дицианамид [11]. Пиролитический метод не позволяет получить  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с идеальной кристаллической структурой из-за так называемого кинетического ограничения, которое состоит в том, что в процессе синтеза происходят потери углерода вследствие образования летучих углеродсодержащих соединений [14]. Поэтому стехиометрическое соотношение  $C/N = 0.75$  на практике не достигается. Получаемый  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  обычно не является полностью полимеризованным материалом и содержит остаточный водород (до 2 мас.%), аминогруппы, структурные дефекты и оборванные связи [15]. Интересно, что фотокаталитические свойства  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с идеальной кристаллической структурой оказываются существенно хуже, чем у материала с высокой концентрацией дефектов [7, 16], потому что именно последние способствуют протеканию фотокаталитических реакций на его поверхности.

На структуру  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и концентрацию примесей в материале влияют температура конденсации, концентрация прекурсора, постобработка и легирование [3, 7]. Изменение структурных свойств  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  отражается на его оптических характеристиках и может быть косвенно проанализировано по изменению спектров ФЛ [7, 17]. Большинство работ по  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в настоящее время сконцентрировано на исследовании его фотокаталитических свойств [3, 8, 10, 18]. Однако авторам известно небольшое количество публикаций, в которых анализируются закономерности, связывающие изменение характеристик ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , его зонную структуру и условия синтеза [17, 19—24]. Показано, что увеличение степени полимеризации полупроводникового соединения с возрастанием температуры синтеза приводит к сдвигу максимума ФЛ в длинноволновую область спектра. В работе [25] отмечено, что с уменьшением температуры  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  сдвигается максимум ФЛ в область больших энергий фотонов в соответствии с эмпирическим уравнением Варшни [26], описывающим температурное поведение ширины запрещенной зоны полупроводников. Ширина запрещенной зоны  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  оценивается в диапазоне 2.70—2.88 эВ при 300 К [3, 19, 20, 23]. В [24] проведен анализ структуры зарегистрированных при комнатной температуре спектров ФЛ и возбуждения ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированного при температуре 400—700 °C. Разложение спектров на составляющие в виде функций Гаусса показало, что в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  одновременно протекают несколько процессов излучательной рекомбинации. Однако разложение выполнено не точно, без учета некоторых видимых спектральных максимумов. Снижение температуры измерений ФЛ должно позволить разрешить отдельные полосы ФЛ, связанные с различными процессами излучательной рекомбинации в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Основная задача настоящей работы — изучение влияния условий синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  из меламина при 500—600 °C и его продолжительности на ФЛ в температурном интервале 10—300 К.

**Методика эксперимента.** Объемный  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  синтезирован методом пиролитического разложения меламин с последующей полимеризацией продуктов в замкнутой атмосфере по методике [21, 22]. Порошок прекурсора массой 2 г помещали в керамический тигель объемом 20 мл, который затем механически герметизировали и помещали в муфельную печь для термообработки при фиксированной температуре в диапазоне 500—600 °С в течение 30—240 мин. Скорость нагрева 5 °С/мин. Охлаждение тигля постепенное, длительностью до 12 ч.

Образование кристаллической фазы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в синтезированном материале установлено методом рентгеноструктурного анализа (источник — линия  $\text{CuK}_\alpha$  1.54179 нм). Элементный состав определен с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа и спектрометра Bruker QUANTAX 200. В температурном диапазоне 10—300 К ФЛ возбуждалась излучением He-Cd-лазера ( $\lambda = 325$  нм) при размещении образца в гелиевом криостате замкнутого цикла. Плотность мощности возбуждения на поверхности образца  $\sim 0.1$  Вт/см<sup>2</sup>. Спектры люминесценции зарегистрированы спектрометром Solar LS SDH-VI.

**Результаты и их обсуждение.** Термообработка меламин, как и в проведенных ранее исследованиях с использованием в качестве прекурсора тиомочевин [21], позволила получить порошки характерного желтого цвета [3], обладающие структурой  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , подтвержденной результатами рентгеноструктурного анализа. По данным рентгеновского энергодисперсионного анализа (табл. 1) в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученном при температуре 500 °С, концентрация атомов кислорода ниже, чем в материале, синтезированном при 600 °С, но при этом отношение атомных концентраций углерода и азота больше и ближе к стехиометрическому ( $C_C/C_N = 0.75$ ). При увеличении продолжительности процесса до 240 мин атомная концентрация кислорода ( $C_O$ ) в  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  уменьшается на 0.1—0.2 ат.%. При температуре 500 °С отношение  $C_C/C_N$  в полученном материале увеличивается при большей продолжительности процесса, но при 600 °С, наоборот, уменьшается.

**Т а б л и ц а 1.** Элементный состав порошков  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученных при различных температуре ( $T$ ) и продолжительности процесса синтеза ( $t$ )

$T$ , °С	$t$ , мин	$C_C/C_N$	$C_O$ , ат.%
500	30	0.56	4.45
	240	0.57	4.25
600	30	0.59	4.64
	240	0.54	4.51

Спектры ФЛ порошков  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированных при разных температурах и продолжительности процесса (рис. 1), представляют собой широкую структурную полосу в диапазоне 3—2 эВ при температурах 10—300 К. В [24] такая детализация спектров ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  не обнаружена. Разложение полученных спектров ФЛ на составляющие, имеющие форму симметричного распределения Гаусса, позволило определить положение их максимумов и ширину на полувысоте (FWHM) (табл. 2).

Полученные данные показывают, что увеличение температуры порошка приводит к сдвигу максимумов полос в область меньших энергий и росту их ширины на полувысоте. Вклад отдельных полос в интегральную по спектру интенсивность ФЛ изменяется при изменении температуры образца. Интенсивность полос I и II, соответствующих более высоким энергиям, уменьшается, в то время как интенсивность низкоэнергетических переходов (III и IV) несколько возрастает. Наибольшее изменение формы спектра ФЛ и интенсивности отдельных полос наблюдается для образца  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученного при  $T = 600$  °С. При  $T = 10$  К в спектре ФЛ этого образца в области высоких энергий проявляется дополнительная полоса V с максимумом при 3.074 эВ. При увеличении температуры образца до 77 К и выше она быстро исчезает. Относительная интегральная интенсивность спектра ФЛ уменьшается с повышением температуры синтеза с 500 до 600 °С в  $\sim 4$  раза. То же происходит и при увеличении продолжительности процесса синтеза до 240 мин.

Интегральная интенсивность спектра ФЛ (рис. 1, вставки) уменьшается также с ростом температуры измерений для всех выделенных полос. Спектр ФЛ становится более гладким, и при комнатной температуре (300 К) отдельные полосы ФЛ уширяются и сливаются в одну широкую полосу. Эта результирующая полоса обычно регистрируется при исследовании ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [17, 19—25].

**Т а б л и ц а 2.** Положение максимумов ( $E$ , эВ) и ширина на полувысоте (FWHM, нм) компонент I—V структурной полосы фотолюминесценции образца  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученного при различных температуре и продолжительности процесса синтеза

Режим синтеза образца ( $T, t$ )	I		II		III		IV		V	
	$E$	FWHM	$E$	FWHM	$E$	FWHM	$E$	FWHM	$E$	FWHM
$T = 10 \text{ K}$										
500 °C, 30 мин	2.828	19.03	2.706	30.02	2.576	58.40	2.406	105.63	—	—
500 °C, 240 мин	2.819	20.26	2.699	34.57	2.541	61.81	2.337	109.216	—	—
600 °C, 30 мин	2.894	30.71	2.734	35.90	2.561	60.93	2.399	124.72	3.074	12.79
$T = 300 \text{ K}$										
500 °C, 30 мин	2.82	21.2	2.706	32.74	2.565	59.84	2.379	110.16	—	—
500 °C, 240 мин	2.8	24.74	2.679	34.07	2.523	61.46	2.33	117.26	—	—
600 °C, 30 мин	2.83	24.51	2.717	40.49	2.517	85.7	2.338	165.63	—	—

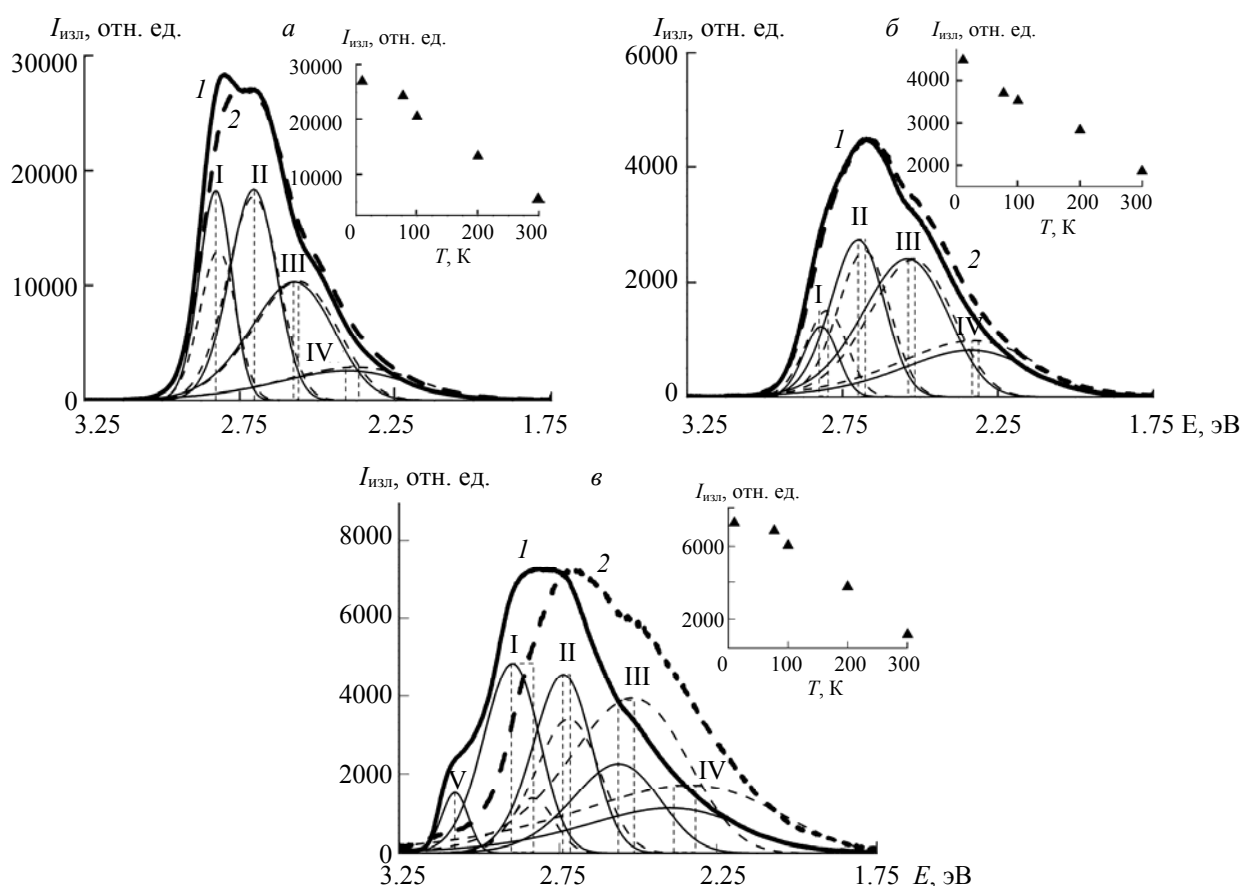


Рис. 1. Нормированные по интенсивности низко- (1) и высокотемпературные (2) спектры ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и соответствующие полосы I—IV: синтез при температуре 500 °C и продолжительности 30 мин (а); 500 °C и 240 мин (б) и 600 °C и 30 мин (в); на вставках — зависимости интегральной по спектру интенсивности ФЛ от температуры образца

Наличие атомов кислорода в полученном материале обусловлено тем, что синтез  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  происходит в воздушной атмосфере, содержащей кислород, который реагирует с промежуточными продуктами реакции и встраивается в процессе образования мелона и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в структуру получаемого продукта [27]. По мере повышения температуры синтеза при небольшой продолжительности процесса (30 мин) соотношение концентрации атомов углерода и азота  $C_C/C_N$  увеличивается, что свидетельствует о большей степени полимеризации материала, так как снижение относительной концентрации азота связано с отщеплением аминогрупп и образованием химических связей между молекулами гептазина [7]. При большей длительности процесса синтеза (до 240 мин) при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  соотношение  $C_C/C_N$  также увеличивается, так как большее количество молекул гептазина и полимерных цепочек мелона успевают образовать между собой химические связи и формирующий полимерный полупроводник постепенно уплотняется, т. е. возрастает степень его полимеризации. При высокой температуре синтеза ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) увеличение продолжительности приводит к снижению соотношения  $C_C/C_N$ , так как процесс отщепления аминогрупп и полимеризации материала при таких условиях начинает конкурировать с процессом термического разложения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с отщеплением углеродсодержащих соединений [14]. При большой продолжительности процесса синтеза количество аминогрупп уменьшается, процесс полимеризации замедляется, однако процесс термического разложения связан только с температурой и продолжает протекать с той же скоростью, что и приводит к наблюдаемому снижению отношения  $C_C/C_N$ . Увеличение концентрации кислорода при возрастании температуры синтеза может быть связано с большей реакционной способностью материала при повышении общей энергии системы. Уменьшение концентрации кислорода при увеличении продолжительности процесса синтеза обусловлено термическим разложением, испарением кислородсодержащих соединений и лимитированным количеством свободного кислорода в замкнутом объеме тигля.

Упрощенная зонная структура  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  приведена на рис. 2. Валентная зона полимерного полупроводника образована  $\sigma$ -связями C-N с  $sp^3$ -гибридизацией ( $\sigma$ -уровень),  $\pi$ -связями C-N с  $sp^2$ -гибридизацией ( $\pi$ -уровень) и неподеленными электронными парами азота (уровень НП  $\text{N}_2$ ). Зона проводимости образована возбужденными  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями (обозначены как энергетические уровни  $\sigma^*$  и  $\pi^*$ ). В запрещенной зоне  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  также находятся примесные уровни, связанные с атомами кислорода и дефектами структуры материала [19, 28].

Наблюдаемые полосы в спектрах ФЛ  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученного при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 30 мин, обусловлены разрешенными излучательными переходами между  $\sigma^*$ - и НП  $\text{N}_2$  уровнями (полоса I) [17, 24],  $\pi^*$ - и НП  $\text{N}_2$  (полоса II) [17, 24], переходами между уровнями дефектов, связанных с азотом (тройные связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{NH}_2$ -группы, вакансии), и НП  $\text{N}_2$ -орбиталями (полоса III) [19, 24], переходами электронов на уровни, связанные с легированием  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  кислородом (полоса IV) [17, 19, 28]. Большая ширина последней полосы обусловлена дисперсией энергии возможных излучательных переходов на примесные уровни кислорода. Красный сдвиг максимумов полос ФЛ при повышении температуры измерений связан с температурным размытием энергетических зон и фактическим сужением запрещенной зоны материала. Уменьшение интенсивности ФЛ с повышением температуры объясняется термической активацией каналов безызлучательной рекомбинации, связанных с поверхностными состояниями, примесями и дефектами.

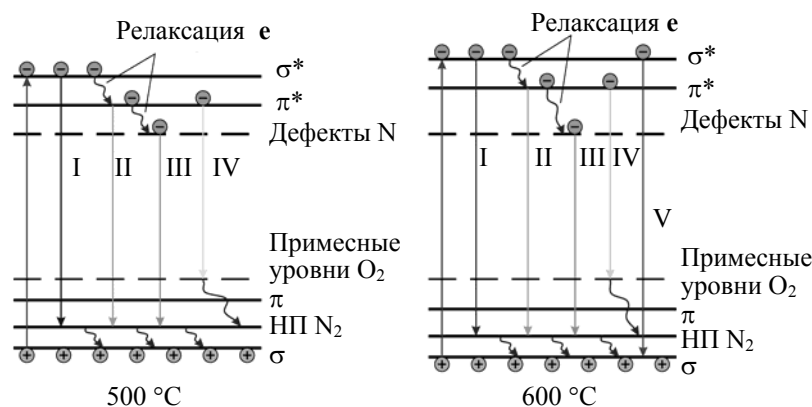


Рис. 2. Структура энергетических зон  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с указанием возможных излучательных и безызлучательных переходов между уровнями при различных температурах

При увеличении продолжительности синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  до 240 мин степень полимеризации возрастает (это подтверждается возрастанием отношения  $C/N$ ) и плотность материала повышается, что приводит к увеличению количества  $\pi$ -связей  $C-N$  с  $sp^2$ -гибридизацией. При этом увеличивается вероятность процесса релаксации возбужденных фотоэлектронов с  $\sigma^*$ - на  $\pi^*$ -уровни с последующими излучательными переходами на уровень НП  $N_2$ . Поэтому интенсивность полосы II, связанной с излучательными переходами  $\pi^*$ -НП  $N_2$ , повышается относительно интенсивности полосы I, обусловленной переходами  $\sigma^*$ -НП  $N_2$ , при увеличении продолжительности процесса синтеза  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Это приводит к изменению положения максимума интенсивности спектра ФЛ, наблюдаемому при комнатной температуре 300 К, сдвигающегося в область меньших энергий.

Материал, синтезированный при более высокой температуре 600 °С, отличается по структуре и составу. При повышении температуры синтеза возрастает степень полимеризации  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , увеличивается концентрация кислорода, который может встраиваться в узлы кристаллической решетки полупроводника и искажать ее. Также может происходить термическое расслоение отдельных листов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Эти факторы приводят к изменению энергетической структуры полупроводника и фактически к увеличению ширины запрещенной зоны [3, 12, 29, 30]. Поэтому максимумы полос ФЛ, которые можно выделить в спектре образца  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученного при температуре 600 °С, смещены относительно аналогичных полос, наблюдаемых для образцов, синтезированных при 500 °С, в область больших энергий. Так как степень полимеризации материала, полученного при 600 °С, выше, то интенсивность полосы II, связанной с  $\pi$ -уровнями, возрастает. Также при комнатной температуре активируются уровни, связанные с дефектами по азоту, концентрация которых в материале, полученном при более высокой температуре, выше за счет начинающегося термического разложения, что приводит к росту интенсивности соответствующей полосы III, которая становится хорошо видна при измерениях при температуре 300 К. Другими словами, наблюдается видимое как “красный” сдвиг смещение максимума всего спектра ФЛ образца, аналогичное имеющему место при увеличении длительности процесса при меньшей температуре синтеза 500 °С и обусловленное перераспределением интенсивности отдельных составляющих его полос.

Появление при 10 К дополнительной полосы ФЛ с максимумом при 3.074 эВ обусловлено переходом  $\sigma^*\text{-}\sigma$ . Очевидно, что в этом случае вероятность протекания такого излучательного процесса возрастает с уменьшением температуры образца. Этот процесс может быть также связан с переходом электронов с других энергетических уровней ( $\pi^*$  или обусловленных дефектами по азоту) на  $\sigma$ -уровень.

**Закключение.** Исследование в широком диапазоне температур (10—300 К) фотолюминесценции графитоподобного нитрида углерода, синтезированного методом пиролитического разложения меламин с последующей термической полимеризацией и конденсацией при различных температуре и продолжительности процесса, показало, что структурой полупроводникового  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  можно управлять, изменяя не только температуру синтеза материала, но и продолжительность этого процесса. Спектр фотолюминесценции синтезированного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  состоит из полос, обусловленных излучательными переходами между возбужденными  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями на энергетические уровни неподеленных электронных пар азота, а также дефектов структуры, связанных с азотом и примесными атомами кислорода. Увеличение продолжительности процесса синтеза при 500 °С, как и повышение температуры синтеза до 600 °С, способствует возрастанию степени полимеризации  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Однако использование процесса с меньшей температурой позволяет избежать термического расслоения и разложения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , которое начинается уже при 600 °С. Рост степени полимеризации приводит к сдвигу положения максимума спектра фотолюминесценции в область меньших энергий за счет формирования большего количества  $\pi$ -связей между углеродом и азотом с  $sp^2$ -гибридизацией, образующих систему, характеризующуюся меньшей шириной запрещенной зоны. Однако энергия каждого из разрешенных излучательных переходов между уровнями в материале, синтезированном при большей температуре (600 °С), несколько выше за счет увеличения ширины запрещенной зоны, что связано с расслоением  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , встраиванием большего количества кислорода в узлы кристаллической решетки и термическим разложением полупроводника.

Полученные результаты по управлению люминесцентными свойствами  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  полезны при создании светоизлучающих и фотовольтаических приборов на его основе, а также при разработке композитных гетероструктур для фотокаталитических покрытий.

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.

Авторы выражают благодарность В. В. Углову за рентгеноструктурный анализ, Д. В. Жигулину за рентгеновский энергодисперсионный анализ образцов.

- [1] **Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, X. Wang.** *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54** (2015) 12868—12884
- [2] **E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman.** *New J. Chem.*, **26** (2002) 508—512
- [3] **A. Wang, C. Wang, L. Fu, W. Wong-Ng, Y. Lan.** *Nano-Micro Lett.*, **9** (2017) 47
- [4] **B. Molina, L. E. Sansores.** *Mod. Phys. Lett. B*, **13** (1999) 193—201
- [5] **Y. Zhao, J. Zhang, L. Qu.** *Chem. Nano. Mat.*, **1** (2015) 298—318
- [6] **A. Zambon, J.-M. Mouesca, C. Gheorghiu, P.A. Bayle, J. Pécaut, M. Claeys-Bruno, S. Gambarelli, L. Dubois.** *Chem. Sci.*, **7** (2016) 945—950
- [7] **A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson.** *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 4893—4908
- [8] **J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li.** *Appl. Surf. Sci.*, **391** (2017) 72—123
- [9] **J. Hernández-Torres, A. Gutierrez-Franco, P. G. González, L. García-González, T. Hernandez-Quiroz, L. Zamora-Peredo, V. H. Méndez-García, A. Cisneros-de la Rosa.** *J. Spectrosc.*, **2016** (2016) 5810592
- [10] **J. Zhu, P. Xiao, H. Li, S. A. C. Carabineiro.** *ACS Appl. Mater. Interf.*, **6** (2014) 16449—16465
- [11] **W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai.** *Chem. Rev.*, **116** (2016) 7159—7329
- [12] **A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shandilya, D.-Y. Jeong, J.-H. Lim, P. Singh.** *J. Ind. Eng. Chem.*, **67** (2018) 28—51
- [13] **X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti.** *Nat Mater.*, **8** (2009) 76—80
- [14] **B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick.** *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 10288—10300
- [15] **M.J. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas.** *Chem. Eur. J.*, **14** (2008) 8177—8182
- [16] **W. Wu, J. Zhang, W. Fan, Z. Li, L. Wang, X. Li, Y. Wang, R. Wang, J. Zheng, M. Wu, H. Zeng.** *ACS Catal.*, **6** (2016) 3365—3371
- [17] **Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, J. Qiu.** *Sci. Rep.*, **3** (2013) 1943
- [18] **S. Yin, J. Han, T. Zhoua, R. Xu.** *Catal. Sci. Technol.*, **5** (2015) 5048—5061
- [19] **B. Choudhury, K. K. Paul, D. Sanyal, A. Hazarika, P. K. Giri.** *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 9209—9219
- [20] **D. Das, D. Banerjee, D. Pahari, U. K. Ghorai, S. Sarkar, N. S. Das, K. K. Chattopadhyay.** *J. Lumin.*, **185** (2017) 155—165
- [21] **N. M. Denisov, E. B. Chubenko, V. P. Bondarenko, V. E. Borisenko.** *Tech. Phys. Lett.*, **45** (2019) 108—110
- [22] **E. B. Chubenko, A. V. Baglov, E. S. Lisimova, V. E. Borisenko.** *Int. J. Nanosci.*, **18** (2019) 1940042
- [23] **G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, X. Wang.** *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 8083—8091
- [24] **Z. Gan, Y. Shen, J. Chen, Q. Gui, Q. Zhang, S. Nie.** *Nano Res.*, **9** (2016) 1801—1812
- [25] **D. Das, S. L. Shinde, K. K. Nanda.** *ACS Appl. Mater. Interf.*, **83** (2016) 2181—2186
- [26] **Y. P. Varshni.** *Physica*, **34** (1967) 149—154
- [27] **J. Fu, B. Zhu, C. Jiang, B. Cheng, W. You, J. Yu.** *Small*, **13** (2017) 1603938
- [28] **Y. Jiang, Z. Sun, C. Tang, Y. Zhou, L. Zeng, L. Huang.** *Appl. Catal. B*, **240** (2019) 30—38
- [29] **F. Dong, Y. Li, Z. Wang, W. K. Ho.** *Appl. Surf. Sci.*, **358** (2015) 393—403
- [30] **J. Bian, C. Huang, R.-Q. Zhang.** *Chem. Sus. Chem.*, **9** (2016) 1—14