

УДК 538.9:538.958:54.057

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СОБСТВЕННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ g-C₃N₄

© 2022 г. Н. А. Мартемьянов¹, И. Н. Ильяшенко¹, Р. В. Камалов¹,
А. В. Ищенко¹, И. А. Вайнштейн^{1, 2, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Научно-образовательный центр “Наноматериалы и нанотехнологии”, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Синтезированы образцы графитоподобного нитрида углерода g-C₃N₄ путем термического отжига мочевины на воздухе при температурах 450–600°C. Представлены результаты исследований взаимосвязи структурно-морфологических особенностей полученного материала и параметров его собственной люминесценции. Обсуждается обнаруженная зависимость характеристик свечения от способов возбуждения и условий синтеза термически полимеризованных структур g-C₃N₄.

DOI: 10.31857/S0367676522100131

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие графитоподобный нитрид углерода (g-C₃N₄), который является термически полимеризованным полупроводником, привлек огромное внимание исследователей во многих областях науки и техники: фотокатализ [1, 2], биоимиджинг [3], электрокатализ [4], экология [5], оптика и фотоника [6–8], водородная энергетика [9].

Объемный g-C₃N₄ имеет слоистую структуру, где каждый слой представляет собой комбинацию либо три-s-триазиновых (гептазиновых), либо триазиновых колец, соединенных третичными аминогруппами [10]. Обилие возможных вариантов полимеризации нитрида углерода порождает вопросы о структуре листов и типах кристаллических решеток [11], и однозначная идентификация структуры g-C₃N₄ остается нерешенной задачей. Например, в работе [12] структуру образца g-C₃N₄ удалось сопоставить только со структурой мелона, исследованного в работах [9, 13], состоящего из гептазиновых единиц, соединенных в цепочку через группы [NH]²⁻.

Синтез графитоподобного нитрида углерода обычно заключается в отжиге на воздухе богатых азотом органических соединений, таких как меламин, цианамид, дициандиаид, карбамид, тиомочевина и др. [14]. Исследования показывают,

что тип прекурсоров, температура синтеза, различные пути реакции, степень конденсации, легирование оказывают существенное влияние на физико-химические свойства g-C₃N₄ [15, 16].

В рамках данной работы предлагается изучить влияние условий синтеза образцов g-C₃N₄, полученных методом термической полимеризации карбамида на воздухе, на их структурные особенности и люминесцентные свойства при различных типах возбуждения.

СИНТЕЗ

Нитрид углерода g-C₃N₄ синтезирован методом термической полимеризации карбамида (чда). Сырье помещали в закрытый фарфоровый тигель и нагревали до температур 450, 500, 550 и 600°C в муфельной печи в течение 120 мин. После окончания процесса синтеза образец остывал естественным образом до комнатной температуры. Полученные образцы, обозначенные как CN-450, CN-500, CN-550 и CN-600 (где число – температура синтеза), представляли собой мелкодисперсные порошки бледно-желтого цвета.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура и фазовый состав исследовались методом рентгенофазового анализа с использова-

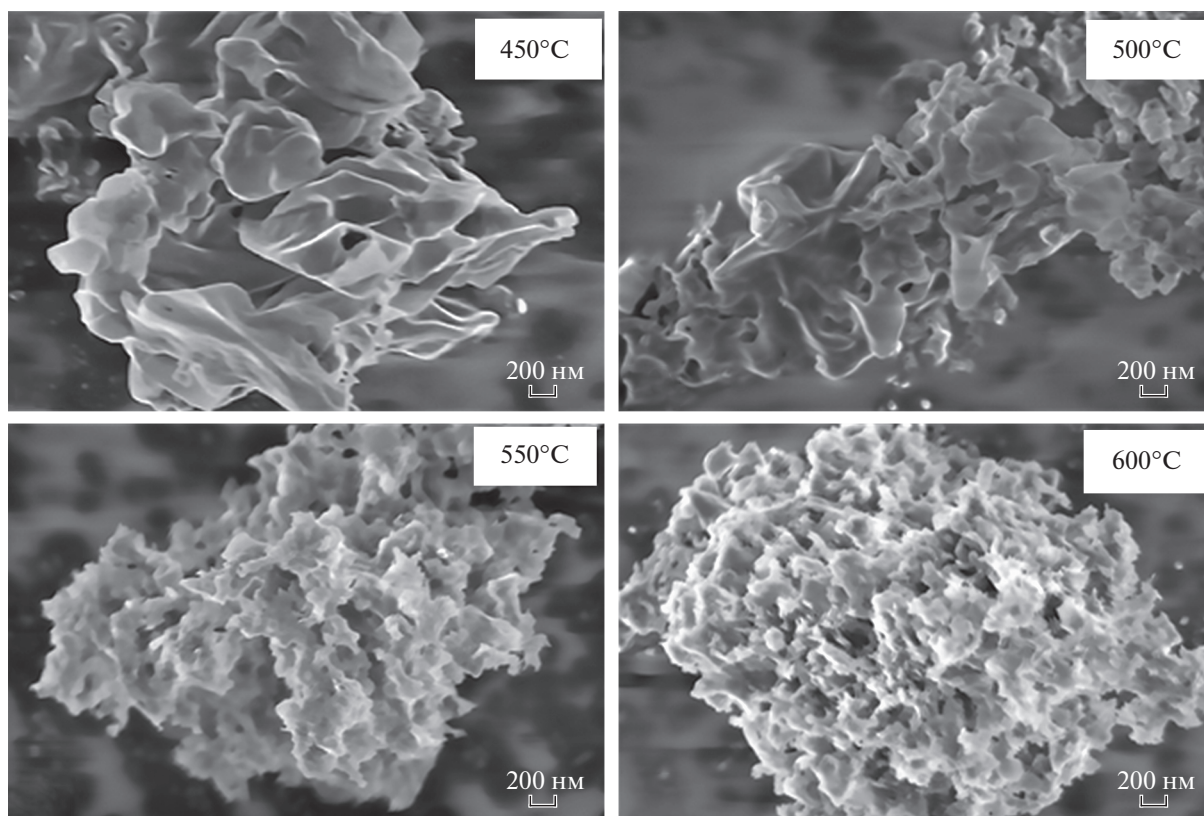


Рис. 1. СЭМ изображения синтезированных образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Температуры синтеза указаны на рисунке.

нием дифрактометра Miniflex 600, Rigaku Corporation (излучение $\text{CuK}\alpha$, диапазон углов 2θ $10^\circ\text{--}105^\circ$, шаг 0.02°).

Морфологические особенности образцов анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа Sigma VP (Carl Zeiss). Элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионной приставки X-max 80 (Oxford Instruments).

Измерение спектров диффузного отражения производилось с использованием двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2450 и интегрирующей сферы ISR-2200 в диапазоне $210\text{--}850$ нм.

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались с использованием монохроматора Shamrock 303i (спектральное разрешение не хуже 0.1 нм, точность установки длины волны не хуже 0.04 нм) и CCD камеры Andor Newton EMCCD DU970P с возбуждением от импульсного ускорителя электронов РАДАН (150 кэВ, 100 А/см², $2\text{--}5$ нс) и импульсного УФ-лазера с длиной волны 266 нм и длительностью импульса 5 нс. Все измерения проведены при комнатной температуре.

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Синтезированные образцы представляют собой агломераты субмикронного размера (рис. 1), состоящие из отдельных слоистых структур. Микроструктура образцов, синтезированных при 450 и 500°C , имеют вид изогнутых листовых образований с нанометровой толщиной и их обломков размером менее 100 нм. Для образцов, синтезированных при температурах 550 и 600°C , агломераты представляют собой губчатоподобные (sponge-like) образования.

Рентгенограммы образцов синтезированного нитрида углерода, полученные при различных температурах, представлены на рис. 2а в сравнении с литературными данными. Анализ показал, что в случае синтеза образцов из мочевины $g\text{-C}_3\text{N}_4$ кристаллизуется в орторомбической фазе (PDF Card No: 00-066-0813 QM: S), также, как и случае синтеза нитрида углерода из меламина и цианмида (рис. 2а) [1, 10]. Положение самого интенсивного рефлекса, относящегося к плоскости (002), образованного гептазиновыми слоями, зависит от температуры синтеза образцов и находится в диапазоне $27.1^\circ\text{--}27.4^\circ$.

Наблюдаемый при 13.3° рефлекс относится к плоскости (210), проходящей через центры гепта-

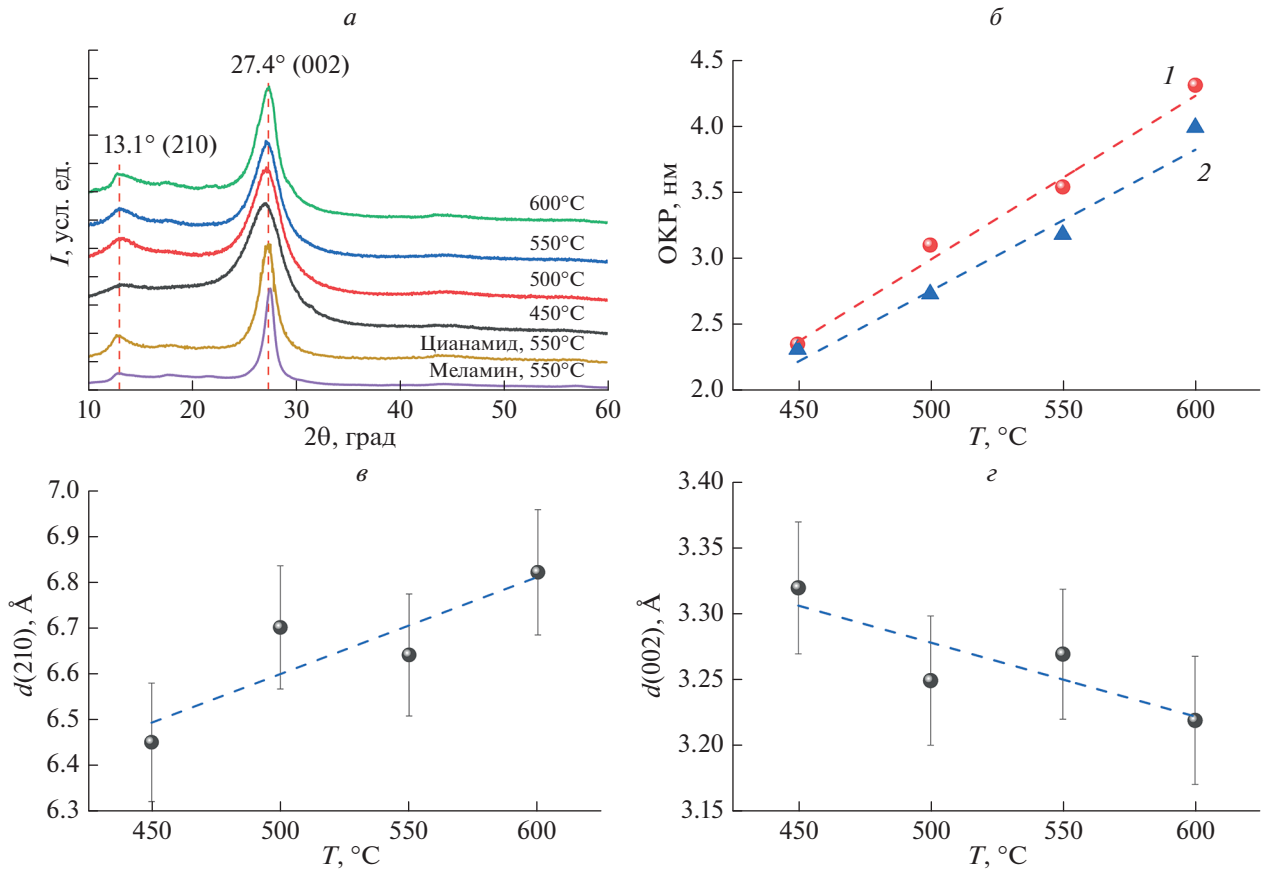


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, синтезированных при различных температурах, в сравнении с известными данными [1, 10] (а); зависимости размеров ОКР (б), оцененных по методам Вильямсона–Холла (1) и Дебая–Шеррера (2), и расстояний между плоскостями (210) и (002) (в, г) от температуры синтеза образцов.

зиновых колец. Ширина наблюдаемых пиков уменьшается с ростом температуры синтеза. Кроме того, с ростом температуры начинают проявляться слабые пики на углах 17.7° , 21.6° , 44.0° и 56.0° . По рентгенограммам произведен расчет размеров области когерентного рассеяния (ОКР). Оценка производилась по методам Дебая–Шеррера и Вильямсона–Холла [17]. Обнаружено, что размер ОКР линейно увеличивается с ростом температуры синтеза (рис. 2б).

Отмеченное выше смещение положения максимумов пиков при увеличении температуры синтеза свидетельствует об увеличении расстояния между центрами гептазиновых колец (210) (рис. 2в) и уменьшении дистанции между гептазиновых слоев (002) и (рис. 2г). При этом уменьшение полуширины пиков дифрактограмм свидетельствует об упорядочении структуры слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$, и листы на основе гептазина демонстрируют более плотную пространственную упаковку. Указанные структурные особенности приводят к усилению структурных связей за счет усиления ван-дер-ваальсового взаимодействия между блоками гептазина [18], что в свою очередь, как пока-

зано ниже, приводит к изменению оптических свойств.

Наблюдаемое изменение структурных параметров при изменении температуры синтеза можно пояснить следующими рассуждениями. Вне зависимости от типа прекурсора при росте температуры происходит разложение исходного материала [19] с образованием промежуточных соединений, содержащих триазиновые и гептазиновые кольца, в частности, циамелуровую кислоту и меламин. После конденсации полимерных слоев из одиночных гептазиновых колец образуется структура $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При этом, увеличение температуры синтеза приводит к более плотной упаковке ароматических кластеров [20] и расширению полимерной сети $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в конечном продукте за счет соединения большего количества гептазина. В результате подобных структурных метаморфоз с ростом температуры длина связи кластеров $sp^2\text{C-N}$ изменяется [18].

Определение состава образцов методом энергодисперсионного анализа показало, что при увеличении температуры синтеза происходит изме-

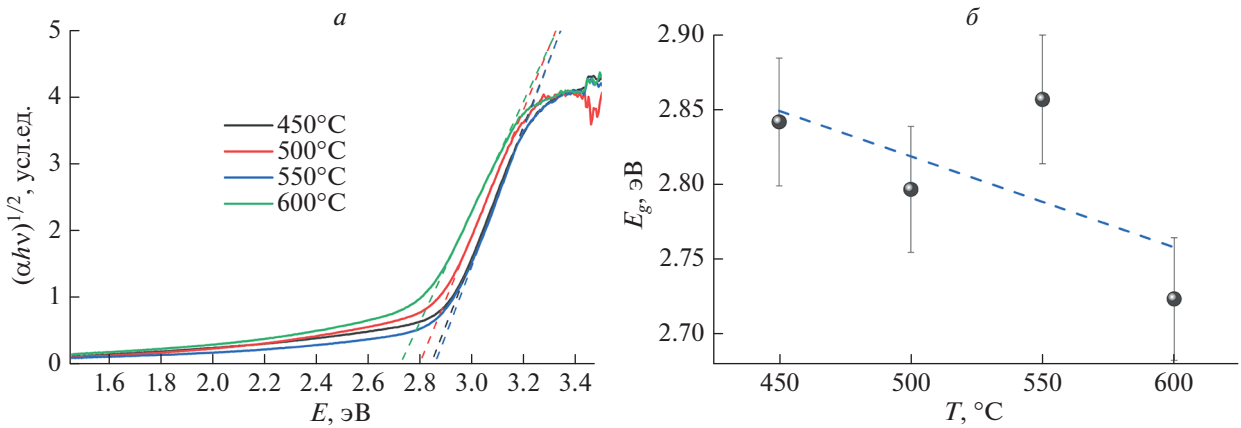


Рис. 3. Спектры поглощения образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$, построенные в координатах Тауца (а), и зависимость оптической ширины запрещенной зоны, оцененная методом Тауца, от температуры синтеза (б).

нение соотношения атомов C/N 0.55, 0.76, 0.66 и 0.58 для температур 450, 500, 550 и 600 °C соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что температура отжига сырья 500°C представляется оптимальной для синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с максимально близким стехиометрическим соотношением равным 0.75.

ОЦЕНКА ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Оценка ширины запрещенной зоны E_g проводилась с использованием метода Тауца [21–23]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g),$$

где $h\nu$ – энергия фотонов, B – размерная константа, n – постоянная, которая зависит от типа межзонного перехода, α – показатель поглощения, см^{-1} . Известно, что структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$ характеризуются непрямыми разрешенными межзонным переходами с $n = 2$ [24–26]. Спектры поглощения для применения этого метода были получены из спектров диффузного отражения образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ [27]:

$$\alpha \sim F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R},$$

где R – коэффициент отражения; α – показатель поглощения, см^{-1} . Построив зависимость $(h\nu F(R_\infty))^{1/2}$ от $h\nu$ получим построение Тауца (рис. 3а). Линейный участок спада полученной кривой экстраполируется до оси абсцисс, где точка пересечения с осью соответствует значению оптической ширины запрещенной зоны.

В результате анализа спектров вышеприведенным методом для образцов CN-450, CN-500, CN-550 и CN-600 ширина запрещенной зоны составила 2.84, 2.80, 2.86 и 2.72 эВ соответственно

(рис. 3б). Наблюдается зигзагообразный ниспадающий тренд, свидетельствующий о закономерном уменьшении оптической ширины запрещенной зоны с ростом температуры синтеза. Вид полученной зависимости коррелирует с зависимостями изображенными на рис. 2в, 2г, что, как было указано выше, указывает на связь ширины запрещенной зоны от структурных параметров решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Исследования люминесцентных свойств образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ проведены при двух типах возбуждения: импульсным катодным пучком и импульсным УФ лазерным излучением. Спектры ИКЛ и ФЛ (рис. 4а и 4б) представляют собой широкие полосы свечения с шириной на полувысоте порядка 110–175 нм и с максимумами 500–550 и 460–490 нм соответственно. Из результатов видно, что при увеличении температуры синтеза образцов максимум спектров ИКЛ и ФЛ закономерно смещается в область больших длин волн (рис. 4в). Данные кривые коррелируют с подобными кривыми, полученными для оптической ширины запрещенной зоны и структурных параметров решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что указывает на связь процессов люминесценции со структурными особенностями материала. При этом также изменяется и интегральная интенсивность свечения. Следует отметить, что минимум интенсивности свечения для ИКЛ и ФЛ наблюдается для наиболее стехиометрического образца CN-500, максимальная интенсивность для состава CN-600 с низким соотношением C/N, равным 0.58. Можно сделать вывод, что в процессах люминесценции участвуют не только электронные возбуждения, возникающих на регулярных узлах решетки, но и на собственных дефектах.

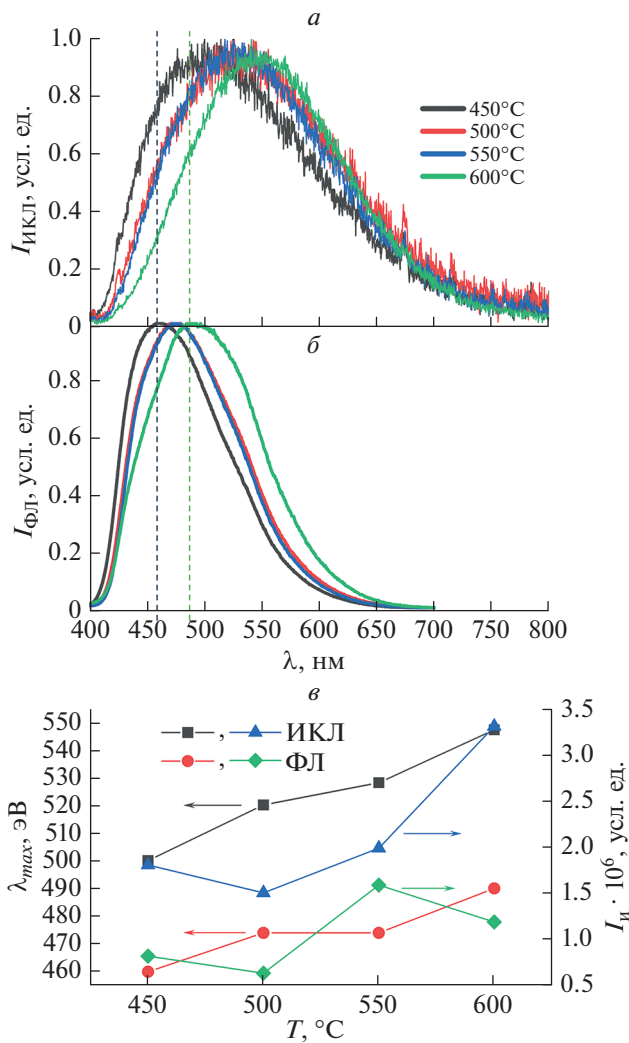


Рис. 4. Спектры ИКЛ (а) и ФЛ (б) образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$; (в) – зависимости от температуры синтеза интегральной интенсивности свечения образцов $I_{и}$ и положения максимумов спектров λ_{max} для ИКЛ и ФЛ.

Важно отметить, что наблюдается существенный сдвиг максимума полос ИКЛ и ФЛ порядка 40 нм (рис. 4а и 4в). Данный эффект зависимости параметров люминесценции $g\text{-C}_3\text{N}_4$ от вида возбуждения наблюдается впервые и не описан в научной литературе, поэтому требует дополнительных исследований.

Обсудим природу наблюдаемой люминесценции. Основной структурой $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является кольцевая структура гептазина, которая соединена атомами N с образованием полимерной сети. Считается [18, 20], что на люминесцентные свойства материалов из нитрида углерода в основном влияет размер кластеров sp^2 C–N и одиночных парных электронов нитрида, что подтверждается исследованиями нитрида углерода методом РФЭС. Так по литературным сведениям [6, 7, 26, 28]

в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показано наличие sp^2 -гибридизированных атомов C и N, σ - и π -связей и неподеленных пар атомов азота (LP). Исходя из этого обычно механизмы люминесценции описывают следующим образом. При получении энергии электрон совершает переход на возбужденный уровень $\sigma\text{-}\sigma^*$. После этого возможны несколько вариантов. Возможен быстрый излучательный переход $\sigma\text{-}\sigma^*\text{-LP}$ и более длительный безизлучательный перехода $\sigma^*\text{-}\pi^*$ на возбужденный π^* уровень, с которого возможны переходы $\pi^*\text{-LP}$ и $\pi^*\text{-}\pi$. Наличие указанных переходов может объяснить наблюдаемую зависимость спектральных характеристик люминесценции (рис. 4а и 4б) от вида возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований показано, что прокаливание карбамида на воздухе при температурах от 450 до 600°C в течение 120 мин приводит к образованию структуры графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Методом рентгеноструктурного анализа обнаружено, что при увеличении температуры синтеза расстояние между полимеризованными гептазиновыми слоями в плоскости (002) уменьшается от 3.32 до 3.22 Å. Область когерентного рассеяния увеличивается с ростом температуры синтеза. Ближе всего стехиометрическому составу соответствует образец $g\text{-C}_3\text{N}_4$, синтезированный при 500 °C с соотношением C/N = 0.76.

Методом оптической спектроскопии проанализированы спектры поглощения в области края собственного поглощения. Методом Тауца выполнена оценка оптическая ширина запрещенной зоны, которая с учетом разрешенных непрямых переходов лежит в диапазоне 2.78–2.83 эВ. Измеренные спектры ФЛ и ИКЛ имеют максимумы в области 460–490 и 500–550 нм и демонстрируют красное смещение и увеличение интенсивности свечения с ростом температуры синтеза. Обнаружен эффект изменения спектральных характеристик полосы люминесценции в зависимости от вида возбуждения. Спектры ИКЛ сдвинуты относительно спектров ФЛ на 40 нм в красную область и имеют меньшую полуширину.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhurenok A.V., Larina T.V., Markovskaya D.V. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. No. 2. P. 157.

2. Zhurenok A.V., Markovskaya D.V., Gerasimov E.Y. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. No. 11. P. 1340.
3. Tian J., Liu Q., Asiri A.M. et al. // Chem. Sus. Chem. 2014. V. 7. No. 8. P. 2125.
4. Zhou Z., Zhang Y., Shen Y. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. No. 7. P. 2298.
5. Lang X., Chen X., Zhao J. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. No. 1. P. 473.
6. Yuan Y., Zhang L., Xing J. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. No. 29. Art. No. 12343.
7. Zhang Y., Pan Q., Chai G. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1.
8. Chubenko E.B., Denisov N.M., Baglov A.V. et al. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. No. 3. Art. No. 1900163.
9. Wang X., Maeda K., Thomas A. et al. // Nature Mater. 2009. V. 8. No. 1. P. 76.
10. Miller T.S., Jorge A.B., Suter T.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. No. 24. Art. No. 15613.
11. Kroke E., Schwarz M. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. No. 5–6. P. 493.
12. Tyborski T., Merschjann C., Orthmann S. et al. // J. Phys. Cond. Matter 2013. V. 25. No. 39. Art. No. 395402.
13. Lotsch B. V., Döblinger M., Sehnert J. et al. // Chem. A. Eur. J. 2007. V. 13. No. 17. P. 4969.
14. Sudhaik A., Raizada P., Shandilya P. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 67. P. 28.
15. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.H. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. No. 12. P. 7159.
16. Papailias I., Giannakopoulou T., Todorova N. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 358. P. 278.
17. Nath D., Singh F., Das R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 239. Art. No. 122021.
18. Chebanenko M.I., Lobinsky A.A., Nevedomskiy V.N. et al. // Dalt. Trans. 2020. V. 49. No. 34. Art. No. 12088.
19. Schaber P.M., Colson J., Higgins S. et al. // Thermochem. Acta. 2004. V. 424. No. 1–2. P. 131.
20. Dong F., Wang Z., Li Y. et al. // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. No. 17. Art. No. 10345.
21. Shilov A.O., Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S. et al. // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2021. V. 14. No. 2. P. 224.
22. Tauc J.C. // In: Amorphous and liquid semiconductors. V. 159. New York: Plenum Press, 1974. P. 195.
23. Kozhevina A.V., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 917. No. 6. Art. No. 062031.
24. Hung N.M., Mai Oanh L.T., Hang L.T. et al. // Chinese Phys. B 2020. V. 29. No. 5. Art. No. 057801.
25. Das D., Banerjee D., Pahari D. et al. // J. Luminescence. 2017. V. 185. P. 155.
26. Chidhambaram N., Ravichandran K. // Mater. Lett. 2017. V. 207. P. 44.
27. Kubelka P., Munk F. // Z. Tech. Phys 1931. V. 11. P. 593.
28. Stagi L., Chiriu D., Carbonaro C.M. et al. // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 68. P. 84.

Effects of synthesis temperature on intrinsic luminescence in g-C₃N₄

N. A. Martemyanov^a, I. N. Ilyashenko^a, R. V. Kamalov^a, A. V. Ishchenko^a, I. A. Weinstein^{a, b, *}

^a NANOTECH Centre, Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002 Russia

^b Institute of Metallurgy Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Samples of graphitic carbon nitride g-C₃N₄ have been synthesized by thermal annealing of urea in air at temperatures of 450–600°C. The investigation results of the relationship between the structural and morphological features of the material and the parameters of its intrinsic luminescence have been presented. The found dependences for characteristics of photonic emission on the excitation methods and synthesis modes of thermally polymerized g-C₃N₄ structures have been discussed.