

УДК 54.148, 54.182, 546.173

## Спектрально-люминесцентные свойства продуктов эксфолиации графитоподобного нитрида углерода, полученного при различных температурах

А. Л. Стрюк, Я. В. Панасюк, А. Е. Раевская, С. Я. Кучмий

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

*Показана возможность эксфолиации графитоподобного нитрида углерода (НУ), полученного при 500—725 °С, в водных растворах гидроксида тетраэтиламмония с образованием устойчивых коллоидов, которым присуща фотолюминесценция (ФЛ) в видимом спектральном диапазоне. Установлено, что повышение температуры приводит к снижению интенсивности ФЛ массивного НУ до полного ее исчезновения при  $T > 675$  °С. В случае эксфолированного НУ при повышении температуры интенсивность ФЛ резко возрастает, что может быть обусловлено уменьшением размера коллоидных частиц НУ, динамикой внутренней конверсии электронного возбуждения в коллоидном НУ, а также удалением в ходе эксфолиации пероксогрупп, связанных с остовом массивного НУ.*

**Ключевые слова:**  $C_3N_4$ , слоистые полупроводники, монослой, фотолюминесценция, гидроксид тетраэтиламмония.

Развитие физико-химии графена, в частности подходов к приданию ему полупроводниковых свойств [1, 2], стимулировало поиск новых слоистых соединений, которые имеют перспективы возможного практического использования. В связи с этим внимание исследователей привлек давно известный, однако до сих пор мало изученный материал — графитоподобный нитрид углерода (НУ) [3—5].

Слоистый НУ является структурным аналогом графита, в котором отдельные слои образованы гептазиновыми гетероциклами, связанными вторичными и третичными аминогруппами в единую сопряженную систему [3, 5]. Благодаря сопряжению в пределах монослоев и отклонению от стехиометрического соотношения С : N нитрид углерода является полупроводником *n*-типа и характеризуется шириной запрещенной зоны около 2,7 эВ [3—5]. Чувствительность к видимому свету, сравнительно высокие энергии электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны, химическая и фотохимическая устойчивость в сочетании с доступностью и низкой токсичностью стали предпосылками стремительно возрастающего интереса к НУ как фотокатализатору разнообразных редокс-процессов [4, 5].

Обнаруженное в последние годы явление резкого изменения свойств слоистых полупроводников, в

частности дихалькогенидов молибдена и вольфрама, при переходе от массивных (микродисперсных) материалов к их отдельным монослоям [6] послужило стимулом к разработке методов эксфолиации массивного НУ до частиц нанометровой толщины или отдельных монослоев [7—11]. Ранее нами была продемонстрирована возможность диспергирования графитоподобного НУ до отдельных монослойных частиц размером порядка 50 нм и толщиной 0,35 нм путем кипячения объемного НУ в водном растворе гидроксида тетраэтиламмония ( $NEt_4OH$ ) [12]. Установлено, что коллоидному монослойному НУ присуща фотолюминесценция в видимом спектральном диапазоне с высокими квантовыми выходами, достигающими 45—50 %.

Известно, что варьирование температуры формирования массивного НУ позволяет модифицировать его электронные свойства, в частности ширину запрещенной зоны и энергию носителей заряда в разрешенных зонах, что оказывает существенное влияние на характер поглощения и излучения света этим полупроводником [13—17], а также на динамику фотогенерируемых носителей заряда [14, 15] и прохождение фотоиндуцируемых редокс-процессов с его участием [13, 16, 17]. В то же время вопрос влияния условий формирования массивного

НУ на спектральные, фотофизические и фотохимические свойства продуктов его эксфолиации — наночастиц и отдельных монослоев НУ — пока не получил должного освещения. В связи с этим целью настоящей работы было установление влияния температуры конденсации меламина (1,3,5-триамино-триазина) в объемный НУ на спектральные и люминесцентные характеристики коллоидных частиц, образующихся в результате эксфолиации НУ в водных растворах  $\text{NEt}_4\text{OH}$ .

### Экспериментальная часть

В работе использовали меламина и водный 20 % (1,36 моль/л) раствор  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$  ( $\text{NEt}_4\text{OH}$ ) производства «Sigma Aldrich».

Массивный НУ синтезировали путем конденсации меламина на воздухе при 500—725 °С и атмосферном давлении. Для этого 30 г меламина помещали в кварцевый тигель и выдерживали при определенной температуре на протяжении 2 ч. В последующем изложении образцы объемного НУ маркированы как НУ-Х, где Х — температура синтеза ( $T_c$ ). Эксфолиацию массивного НУ осуществляли аналогично [12] путем кипячения 0,75 г образца в 15 мл водного раствора  $\text{NEt}_4\text{OH}$  (1,36 моль/л) в колбе с обратным холодильником при перемешивании в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы массивного НУ регистрировали на дифрактометре «D8 Advance» («Bruker») с использованием  $K_\alpha$ -излучения меди ( $\lambda = 0,1540$  нм). Гидродинамический размер частиц в исследуемых растворах определяли после их 1000-кратного разбавления водным раствором  $\text{NEt}_4\text{OH}$  методом лазерной фотокорреляционной спектроскопии при помощи «ZetaSizer Nano S» («Malvern») при 22 °С. Спектры диффузного отражения объемного НУ и спектры поглощения водных коллоидов НУ регистрировали на спектрофотометрах UV-3600 «Shimadzu» и «Specord 210» соответственно. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ записывали на люминесцентном спектрометре LS55 «Perkin Elmer». Инфракрасные (ИК) спектры регистрировали на спектрометре «Spectrum One» («Perkin Elmer»). Образцы готовили прессованием 15 мг исследуемого материала со 100 мг КВг при 10 МПа.

### Результаты и обсуждение

Конденсация меламина при 500—725 °С приводит к образованию порошков с различной окраской — от светло-желтой для образца НУ-500 до темно-оранжевой в случае НУ-725. При дальнейшем повышении  $T_c$  происходит сгорание продукта конденсации. На рентгеновских дифрактограммах образцов НУ-500, НУ-600 и НУ-700 (рис. 1, а) присутствует пик, характерный для графитоподобного НУ [3—5]. От-

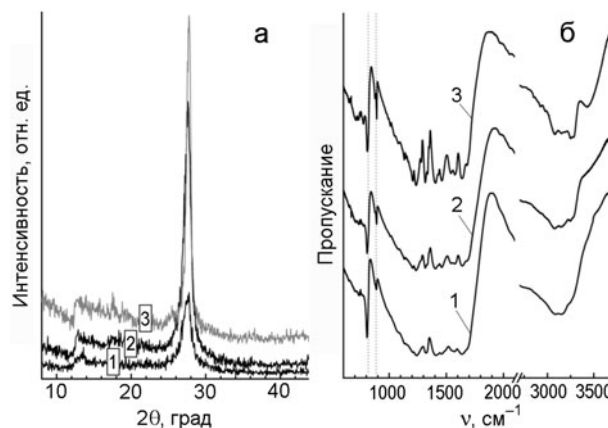


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) образцов массивного НУ, полученных при 500 (1), 600 (2) и 700 °С (3).

сутствие других рефлексов свидетельствует о полном превращении исходного меламина и промежуточных продуктов его конденсации в нитрид углерода во всем исследуемом температурном диапазоне его образования.

Пик при  $2\theta = 27,6^\circ\text{—}27,8^\circ$  отвечает расстоянию между отдельными монослоями в составе массивного НУ, 0,321—0,322 нм (плоскость (002)), связанными силами Ван-дер-Ваальса. Интенсивность этого пика возрастает с повышением температуры формирования НУ, что свидетельствует о росте степени упорядоченности образующегося материала. Слабовыраженный пик при  $13,0^\circ\text{—}13,5^\circ$  в дифрактограмме НУ-500 (рис. 1, а, кривая 1) отвечает (100) периодичности (0,66—0,68 нм) между чередующимися гептазиновыми фрагментами в пределах одного монослоя [13—17].

В ИК-спектрах образцов массивного НУ присутствуют характеристический для триазинов/гептазинов максимум при  $810\text{ см}^{-1}$  и набор полос в диапазоне  $1200\text{—}1700\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, б), обусловленных колебаниями гептазиновых циклов в составе НУ [3—5]. Обращает на себя внимание присутствие в спектре полосы с максимумом при  $890\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой заметно возрастает при повышении  $T_c$  от 500 (кривая 1) до 700 °С (кривая 3). Появление этой полосы, которую можно отнести к валентному колебанию связи О—О в перекиси (гидроперекиси) [18], и рост ее интенсивности при повышении  $T_c$  указывают на частичное окисление слоев НУ с образованием перекисных соединений, достаточно устойчивых для их наблюдения методом ИК-спектроскопии. Кроме того, повышение  $T_c$  приводит к росту интенсивности полос характеристических колебаний в диапазоне  $1200\text{—}1700\text{ см}^{-1}$  (ср. кривые 1 и 3, рис. 1, б), что также может быть связано с увеличением степени упорядоченности образующегося НУ.

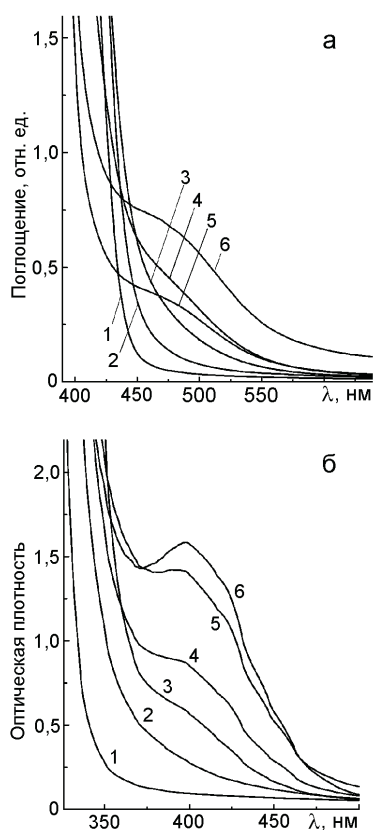


Рис. 2. Спектры поглощения образцов массивного НУ (а) и продуктов их эксфолиации в водном растворе  $NEt_4OH$  (б). Образцы получены при 500 (1), 550 (2), 600 (3), 650 (4), 700 (5) и 725 °С (6).

В электронном спектре образца НУ-500 (рис. 2, а, кривая 1) присутствует полоса поглощения с краем при  $\sim 440$  нм, что соответствует ширине запрещенной зоны  $E_g = 2,83$  эВ (табл. 1). Повышение температуры формирования НУ приводит к длинноволновому смещению края полосы и уменьшению  $E_g$  до 2,74 эВ для образца НУ-675. Эти значения соответствуют известному для массивного НУ диапазону  $E_g$  — от 2,70 до 2,85 эВ — в зависимости от условий получения и природы исходных соединений [3—5]. Длинноволновое смещение края полосы НУ, как правило, связывают с повышением протяженности областей сопряженности в пределах отдельных монослоев, а также с их сближением и усилением ван-дер-ваальсового взаимодействия между соседними монослоями НУ [13—15, 17].

Кроме сдвига края полосы, при повышении  $T_c$  наблюдается также тенденция к росту поглощения света с энергией, меньшей  $E_g$ . При  $T_c > 625$  °С в длинноволновой области ( $\lambda > 450$  нм) формируется отчетливая полоса поглощения, в то время как край основной полосы, напротив, претерпевает заметный коротковолновый сдвиг (рис. 2, а, кривые 4—6), что

Таблица 1

Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ), положение максимумов полос люминесценции ( $E_{ФЛ1}$  и  $E_{ФЛ2}$ ), интегральная интенсивность ФЛ ( $I_{ФЛ}$ ), а также вклад длинноволновой компоненты ( $n_{ФЛ2}$ ) в интенсивность полосы ФЛ для образцов массивного НУ

$T_c$ , °С	$E_g$ , эВ	$E_{ФЛ1}$ , эВ	$E_{ФЛ2}$ , эВ	$I_{ФЛ}$ , отн. ед.	$n_{ФЛ2}$ , %
500	2,83	2,76	2,56	170	51
550	2,80	2,72	2,51	75	64
575	2,78	2,71	2,51	55	75
600	2,78	2,73	2,51	48	82
625	2,76	2,74	2,49	39	83
650	2,75	2,75	2,48	36	83
675	2,74	2,77	2,46	32	84

Примечание. Точность определения энергий,  $I_{ФЛ}$  и  $n_{ФЛ2}$  составляет 0,01 эВ, 1,0 отн. ед. и 1 % соответственно.

затрудняет определение  $E_g$  для образцов, полученных при  $T > 625$  °С. Возникновение дополнительной полосы поглощения при  $\lambda > 450$  нм при повышении температуры синтеза массивного НУ наблюдалось ранее [13, 15] и было интерпретировано как результат снятия запрета на электронные переходы  $n\pi^*$ -типа, отвечающие за эту полосу, в результате повышения степени планарности монослоев в составе НУ. При этом коротковолновый сдвиг основной полосы, отмеченной в работах [13, 15] к разрешенному электронному переходу  $n\pi^*$ -типа, был объяснен авторами этих работ сужением протяженности сопряженных областей в пределах отдельных монослоев НУ в результате появления в них дефектов и нарушения периодичности, тем больше выраженной, чем выше  $T_c$ .

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют дать альтернативную трактовку природы длинноволновой полосы поглощения. По нашему мнению, возникновение этой полосы обусловлено присутствием в составе НУ перекисных групп, атомы кислорода которых имеют неспаренные электронные пары и могут участвовать в  $n\pi^*$ -переходах, тем самым расширяя диапазон светочувствительности НУ. Эти же перекисные группы, по-видимому, могут также давать вклад в нарушение сопряженности отдельных гептазиновых фрагментов в составе монослоев НУ, что должно приводить к коротковолновому сдвигу основной полосы. Дополнительные аргументы в пользу предложенной трактовки были получены при сравнении спектров поглощения образцов массивного НУ и продуктов их эксфолиации в водных растворах (см. ниже).

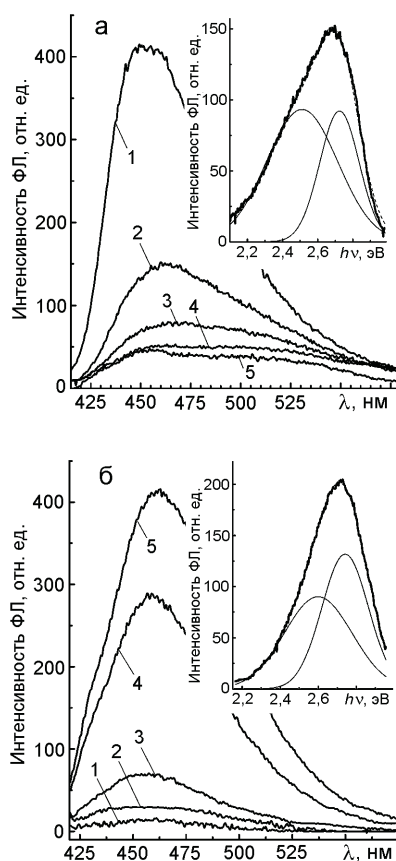


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов массивного НУ (*a*) и продуктов эксфолиации в водном растворе  $\text{NEt}_4\text{OH}$  (*b*). Образцы получены при 500 (1), 550 (2), 600 (3), 700 (4) и 725 °C (5). Образцы возбуждали светом с  $\lambda = 390$  нм. *b* — Масштаб по оси ординат для 1 и 2  $\times 3$ . Вставки: аппроксимация спектров ФЛ (штриховые линии) массивного НУ-550 (*a*) и коллоидного НУ-625 (*b*) комбинацией двух гауссовых кривых (сплошные линии).

Образцам массивного НУ присуща фотолюминесценция в широком спектральном диапазоне 420—550 нм (рис. 3, *a*), причем интенсивность и спектральные параметры ФЛ существенным образом зависят от температуры синтеза НУ. Так, интегральная интенсивность полосы ФЛ снижается более чем в 5 раз при повышении  $T_c$  от 500 до 625 °C. Образцы НУ, полученные при более высокой температуре, практически не люминесцируют.

Спектры ФЛ образцов НУ имеют несимметричную форму и во всех случаях могут быть описаны комбинациями двух гауссовых кривых (см. рис. 3, *a*, вставка). Положение максимума более коротковолновой компоненты (ФЛ1), 2,71—2,77 эВ, отвечает величине  $E_g$  (табл. 1) и положению края полосы поглощения образцов НУ, что позволяет отнести данную полосу к прямой межзонной излучательной электронно-дырочной рекомбинации. Вторая компо-

нента (ФЛ2) характеризуется существенно большей спектральной шириной ( $\sim 0,2$  эВ для ФЛ1 и  $\sim 0,4$  эВ для ФЛ2) и максимумом, энергия которого изменяется от 2,56 до 2,46 эВ при повышении  $T_c$  от 500 до 625 °C (табл. 1). Из этих данных можно заключить, что электронные состояния, ответственные за данный тип излучения, расположены в запрещенной зоне НУ и, по-видимому, отвечают различным дефектам в периодической структуре монослоев НУ, характеризующимся широким распределением по энергии.

Известно [13—17], что повышение температуры синтеза НУ приводит к элиминированию части аминогрупп и возникновению дефектов — нарушенной периодичности упаковки полигептазиновых лент в составе массивного НУ. Кроме того, как показано выше, в составе НУ появляются перекисные группы, которые, по-видимому, также могут играть роль дефектов — ловушек фотогенерируемых носителей заряда, скорее всего, электронов зоны проводимости. В результате роста числа дефектов структуры НУ, которые, как и в случае неорганических полупроводников [19], могут одновременно выполнять функцию центров как излучательной, так и безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации, при повышении  $T_c$  наблюдается снижение интенсивности ФЛ (табл. 1) вплоть до полного ее исчезновения для образцов, полученных при температуре выше 675 °C. Помимо этого, при повышении  $T_c$  наблюдается рост вклада длинноволновой компоненты в общую интенсивность ФЛ — от 51 % для НУ-500 до 84 % для образца НУ-625 (табл. 1). В последнем случае практически все излучение происходит с участием состояний, расположенных в запрещенной зоне, что согласуется с предложенной выше трактовкой возникновения длинноволновой компоненты полосы ФЛ.

Ранее нами показано [12], что выдерживание массивного НУ, полученного при 650 °C, в кипящем водном 1,36 моль/л растворе гидроксида тетраэтил-аммония ( $\text{NEt}_4\text{OH}$ ) приводит к эксфолиации слоистого НУ и образованию устойчивых коллоидов НУ с концентрацией до 50 г/л. В таких коллоидах обнаружены ассоциаты с гидродинамическим размером порядка 800 нм, которые диссоциируют при разбавлении раствора вплоть до образования частиц размером  $\sim 50$  нм после 1000-кратного разбавления [12]. По данным атомно-силовой микроскопии планарные частицы такого же размера и толщиной  $\sim 0,35$  нм, соответствующей толщине монослоя НУ, составляют основную массу в сухом остатке, полученном испарением растворителя из капли разбавленного коллоида на слюде [12].

Аналогичная процедура эксфолиации была осуществлена для всех образцов НУ, полученных при 500—725 °C. Независимо от температуры синтеза

образцов массивного НУ при выдерживании в кипящем водном растворе  $\text{NEt}_4\text{OH}$  они дают визуально нерассеивающие свет коллоиды, сохраняющие длительную стабильность к агрегации. Вместе с тем спектрально-люминесцентные свойства коллоидов НУ существенным образом зависят от температуры получения исходного массивного материала. Так, коллоид, полученный из образца НУ-500, характеризуется сплошной полосой поглощения с краем при  $\sim 340$  нм (рис. 2, б, кривая 1). По мере повышения  $T_c$  край полосы поглощения коллоида НУ претерпевает bathochromный сдвиг (кривые 2 и 3). Помимо этого, наблюдается формирование длинноволнового плеча при  $\lambda > 370$  нм (кривые 3, 4), трансформирующегося при дальнейшем увеличении  $T_c$  в отчетливый максимум (кривые 5 и 6).

Следует отметить, что коллоиды НУ, независимо от природы исходного слоистого материала, практически не поглощают свет с  $\lambda > 470$  нм, т. е. в диапазоне, где расположена полоса поглощения объемного НУ, отнесенная нами к  $n\pi^*$ -переходам с участием пероксидных групп. Как показано нами в работе [12], в ИК-спектре материала, полученного испарением растворителя из коллоида НУ-650, очищенного от примесей путем диализа, полоса при  $890\text{ см}^{-1}$ , характерная для O—O-связи, отсутствует, однако появляются полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям группировки C—OH. Следовательно, можно заключить, что в ходе эксфолиации массивного НУ в кипящем растворе  $\text{NEt}_4\text{OH}$ , помимо частичного гидролиза монослоев НУ [12], происходит также разрушение пероксидных группировок с образованием, скорее всего, гидроксильных групп. При этом, характерное для пероксидированного НУ поглощение при  $\lambda > 470$  нм исчезает. Учитывая, что количество пероксидных групп в массивном НУ возрастает при повышении температуры его получения, можно ожидать, что число групп C—OH в продукте эксфолиации с повышением  $T_c$  будет также возрастать. Спектрально это проявляется как рост интенсивности длинноволновой полосы при  $\lambda > 370$  нм в электронном спектре коллоидов НУ, которую можно отнести к  $n\pi^*$ -переходам с участием C—OH-групп, сопряженных с ароматической подсистемой сети гептазиновых гетероциклов.

Следует отметить также, что рост светопоглощения коллоидного НУ при  $\lambda > 370$  нм сопровождается гипсохромным смещением коротковолновой компоненты спектра, расположенной при  $\lambda < 370$  нм (ср., например, кривые 3 и 4 (рис. 2, б)). Как и в случае массивного НУ, такое смещение, скорее всего, обусловлено ростом дефектности отдельных слоев НУ при повышении  $T_c$ , что приводит к нарушению периодичности гептазиновых фрагментов слоя и

сопряженного характера ароматической подсистемы. Косвенно это предположение подтверждается данными лазерной фотокорреляционной спектроскопии, согласно которым гидродинамический размер частиц НУ в разбавленном коллоиде НУ существенно зависит от  $T_c$ , уменьшаясь от 80—90 нм в случае НУ-500 до 55—60 нм для НУ-600 и до  $\sim 35$  нм для коллоида НУ-700. Снижение размера может быть обусловлено разломом монослоев по имеющимся дефектам. При этом чем выше температура получения массивного НУ, тем большее количество дефектов присутствует в составе его отдельных слоев и тем меньшего размера «обломки» формируются в ходе эксфолиации объемного материала в кипящем растворе  $\text{NEt}_4\text{OH}$ .

Спектры ФЛ коллоидов НУ в целом аналогичны спектрам излучения исходных массивных материалов (рис. 3, б). Излучение происходит в широких полосах, форму которых можно аппроксимировать двумя гауссовыми кривыми (рис. 3, б, вставка). Спектральная ширина коротковолновой компоненты (ФЛ1) составляет порядка 0,3 эВ, а энергия максимума изменяется в узком диапазоне 2,72—2,76 эВ (табл. 2), что в целом соответствует ширине запрещенной зоны исходных массивных материалов. Длинноволновая компонента (ФЛ2) полосы ФЛ характеризуется спектральной шириной  $\sim 0,4$  эВ и энергией максимума в диапазоне 2,47—2,60 эВ (табл. 2). На основании этих данных можно заключить, что излучение света массивным и эксфолированным НУ происходит одинаково, т. е. в результате прямой межзонной электронно-дырочной рекомбинации, ответственной за компоненту ФЛ1, и излучательной рекомбинации с участием носителей заряда, захваченных ловушками — дефектами структуры (полоса ФЛ2), электронные состояния которых располагаются в запрещенной зоне.

Следует отметить, что, несмотря на схожесть спектральных параметров полос ФЛ образцов массивного НУ и продуктов его эксфолиации, зависимости интенсивности ФЛ от  $T_c$  для исходных веществ и полученных из них коллоидов кардинально отличаются. В отличие от массивного НУ, для которого с ростом температуры синтеза интенсивность ФЛ снижается, для соответствующих коллоидов, напротив, при повышении  $T_c$  наблюдается резкое увеличение интенсивности ФЛ (табл. 2). В частности, при переходе от НУ-550 к НУ-725 интенсивность ФЛ коллоидов (нормированная к их светопоглощению на длине волны возбуждения) возрастает практически в 10 раз (табл. 2). Следует также отметить значительно более низкий вклад полосы ФЛ2 в общее излучение коллоидов НУ, который составляет лишь 12 % для

Таблица 2

Положение максимумов полос люминесценции ( $E_{\text{ФЛ1}}$  и  $E_{\text{ФЛ2}}$ ), интегральная интенсивность ФЛ ( $I_{\text{ФЛ}}^{\text{норм}}$ ), нормированная к светопоглощению при  $\lambda = 390$  нм, а также вклад длинноволновой компоненты ( $n_{\text{ФЛ2}}$ ) в результирующую полосу ФЛ для коллоидов, полученных путем эксфолиации слоистого НУ

$T_c, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{ФЛ1}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ФЛ2}}, \text{эВ}$	$I_{\text{ФЛ}}^{\text{норм}}, \text{отн. ед.}$	$n_{\text{ФЛ2}}, \%$
550	2,76	2,54	23	12
575	2,73	2,47	28	20
600	2,75	2,58	50	39
625	2,74	2,60	105	50
650	2,74	2,59	132	52
675	2,72	2,56	172	45
700	2,72	2,54	178	46
725	2,72	2,56	206	48

Примечание. Точность определения энергий,  $I_{\text{ФЛ}}^{\text{норм}}$  и  $n_{\text{ФЛ2}}$  составляет 0,01 эВ, 1,0 отн. ед. и 1 % соответственно.

НУ-550 и не превышает 48 % для наиболее люминесцирующего коллоида НУ-725 (табл. 2).

С учетом рассмотренных выше спектральных данных противоположный характер зависимостей интенсивности ФЛ от  $T_c$ , наблюдаемых для массивного и эксфолированного НУ, можно объяснить следующим образом. Согласно общепринятой в настоящее время модели строения НУ его слои образованы лентами гептазиновых фрагментов, связанных вторичными аминогруппами [3—5]. Взаимодействие между отдельными лентами в результате образования водородных связей между аминогруппами приводит к формированию слоев нитрида углерода. Образец НУ-500, полученный при минимальной в исследованном диапазоне  $T_c$ , по-видимому, характеризуется строением, наиболее близким к вышеописанному, а также самым низким содержанием дефектов структуры. Как следствие, в изученном ряду этот образец демонстрирует наиболее интенсивную ФЛ. Эксфолиация такого материала приводит к частичному разрыву водородных связей между компонентами слоев НУ — отдельными полигептазиновыми лентами и появлению свободных аминогрупп, обладающих гораздо большей колебательной свободой. Известно, что связи С—Н, N—Н и др. принадлежат к числу высокочастотных осцилляторов и в силу этого служат эффективными центрами безызлучательной диссипации энергии электронного возбуждения [20]. Таким образом, резкое снижение эффективности ФЛ образца НУ-500

в результате его эксфолиации может быть связано с высвобождением аминогрупп и возрастанием вероятности конкурентного по отношению к ФЛ процесса внутренней конверсии электронного возбуждения.

Повышение  $T_c$  приводит к уменьшению эффективности ФЛ массивного НУ, что может быть обусловлено как разрывом связей между отдельными гептазиновыми фрагментами (образование дефектов), так и образованием пероксидных групп, также способных выполнять роль дефектов, принимающих участие в безызлучательных рекомбинационных процессах. Можно ожидать, что пероксидирование НУ происходит в результате атаки молекулы кислорода на наименее устойчивый компонент НУ — аминогруппы, связывающие отдельные гептазиновые фрагменты. В ходе эксфолиации по данным ИК-спектроскопии происходит удаление пероксидных групп, на месте которых, скорее всего, возникают группировки С—ОН, которые способны ионизироваться в сильнощелочной среде (растворе  $\text{NEt}_4\text{OH}$ ), способствуя расщеплению слоев НУ на более мелкие компоненты, размер которых снижается с повышением  $T_c$ . В отличие от пероксидных групп, группы С—ОН, по-видимому, не могут выполнять роль электронных ловушек и участвовать в безызлучательной рекомбинации. На пониженное содержание дефектов в эксфолированном НУ указывает также более низкий по сравнению с массивным НУ вклад полосы дефектной ФЛ (ФЛ2) в общее излучение.

В рамках предлагаемой трактовки полученных результатов мы полагаем, что края эксфолированных частиц НУ обогащены группами С—ОН и обеднены аминогруппами, что должно приводить к снижению вероятности безызлучательной внутренней конверсии электронного возбуждения. Кроме того, ионизированные в щелочной среде  $\text{NEt}_4\text{OH}$  гидроксильные группы могут представлять электростатический барьер для межфазного переноса фотогенерируемых в частицах НУ электронов, что также снижает вероятность безызлучательных процессов. Наконец, при повышении  $T_c$  уменьшается размер коллоидных частиц НУ, что может способствовать увеличению вероятности излучательной электронно-дырочной рекомбинации.

Таким образом, в работе показано, что при диспергировании в водных растворах  $\text{NEt}_4\text{OH}$  графитоподобного нитрида углерода, полученного при температуре 500—725  $^\circ\text{C}$ , образуются устойчивые коллоиды со средним гидродинамическим размером частиц 35—85 нм в зависимости от температуры синтеза НУ. Полученным образцам НУ и продуктам их эксфолиации присуща фотолуминесценция в видимом спектральном диапазоне. Ее возникновение обусловлено как прямыми межзонными электронными переходами, так и переходами с участием

локальных уровней в запрещенной зоне, сформированных структурными дефектами в частицах НУ, выполняющими роль ловушек фотогенерируемых носителей заряда.

Установлено, что повышение температуры синтеза  $T_c$  массивного НУ приводит к снижению интенсивности ФЛ до полного ее исчезновения при  $T_c > 675$  °С. В случае же коллоидных продуктов эксфолиации нитрида углерода наблюдается противоположная тенденция — интенсивность ФЛ резко возрастает при повышении температуры синтеза исходного НУ. Обнаруженная закономерность может быть обусловлена несколькими факторами: внутренней конверсией электронного возбуждения с участием аминогрупп эксфолированного НУ, удалением в ходе эксфолиации пероксогрупп, связанных с остовом частиц НУ и способных выполнять роль ловушек носителей заряда, а также уменьшением размера частиц НУ при повышении  $T_c$ , что может способствовать росту вероятности излучательной электронно-дырочной рекомбинации.

Работа выполнена в рамках Целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (проект № 32/15-Н). Авторы выражают благодарность А. В. Швецу за содействие при получении данных рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

#### Литература

1. *Eda G., Chhowalla M.* // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 22. — P. 2392—2415.
2. *Грайфер Е. Д., Макошченко В. Г., Назаров А. С. и др.* // Успехи химии. — 2011. — **80**, № 1. — С. 784—804.
3. *Zhu J., Xiao P., Li H., Carabineiro S. A. C.* // ACS Appl. Mater. Interface. — 2014. — **6**, N 19. — P. 16449—16465.
4. *Fresno F., Portela R., Suárez S., Coronado J. M.* // J. Mater. Chem. A. — 2014. — **2**, N 9. — P. 2863—2884.
5. *Thomas A., Fischer A., Goettmann F. et al.* // J. Mater. Chem. — 2008. — **18**, N 41. — P. 4893—4908.
6. *Лампека Я. Д., Цымбал Л. В.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — **51**, № 3. — С. 133—155. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 3. — P. 141—162 (Engl. Transl.)].
7. *Wang X., Wang L., Zhao F. et al.* // Nanoscale. — 2015. — **7**, N 7. — P. 3035—3042.
8. *Wang H., Su Y., Zhao H. et al.* // Environ. Sci. and Technol. — 2014. — **48**, N 20. — P. 11984—11990.
9. *Zhao H., Yu H., Quan X. et al.* // Appl. Catal. B. — 2014. — **152/153**. — P. 46—50.
10. *Zhao H., Yu H., Quan X. et al.* // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 2. — P. 624—628.
11. *Lu M., Pei Z., Weng S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — **16**, N 39. — P. 21280—21288.
12. *Panasiuk Ya. V., Raevskaya A. E., Stroyuk O. L. et al.* // RSC Adv. — 2015. — **5**, N 58. — P. 46843—46849.
13. *Fan X., Xing Z., Shu Z. et al.* // Ibid, N 11. — P. 8323—8328.
14. *Niu P., Liu G., Cheng H.-M.* // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 20. — P. 11013—11018.
15. *Zhang H., Yu A.* // Ibid. — 2014. — **118**, N 22. — P. 11628—11635.
16. *Yuan Y.-P., Xu W.-T., Yin L.-S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. — 2013. — **38**, N 30. — P. 13159—13163.
17. *Yan S. C., Li Z. S., Zou Z. G.* // Langmuir. — 2009. — **25**, N 17. — P. 10397—10401.
18. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications / Ed. by A. Rogach.* — Vienna: Springer-Verlag GmbH, 2008.
20. *Калверт Д., Пумтс Д.* Фотохимия. — М.: Мир, 1968.

Поступила в редакцию 27 июля 2015 г.

## Спектрально-люмінесцентні властивості продуктів ексфолюації графітоподібного нітриду вуглецю, одержаного при різних температурах

О. Л. Стрюк, Я. В. Панасюк, О. Є. Раєвська, С. Я. Кучмій

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

Показано можливість ексфолюації графітоподібного нітриду вуглецю (НВ), одержаного при 500—725 °С, у водних розчинах гідроксиду тетраетиламонію з утворенням стабільних колоїдів, яким притаманна фотолюмінесценція (ФЛ) у видимому спектральному діапазоні. Встановлено, що підвищення температури призводить до зниження інтенсивності ФЛ масивного НВ до повного її зникнення при  $T > 675$  °С. У випадку ексфолюованого НВ при підвищенні температури інтенсивність ФЛ різко зростає, що може бути обумовлено зменшенням розміру колоїдних частинок НВ, динамікою внутрішньої конверсії електронного збудження в колоїдному НВ, а також видаленням при ексфолюації пероксогруп, зв'язаних з остовом масивного НВ.

**Ключові слова:**  $C_3N_4$ , шаруваті напівпровідники, моношар, фотолюмінесценція, гідроксид тетраетиламонію.

## Spectral and Luminescent Properties of Exfoliation Products of Graphitic Carbon Nitride Prepared at Different Temperatures

*A. L. Stroyuk, Ya. V. Panasiuk, A. E. Raevskaya, S. Ya. Kuchmy*

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

*The feasibility of the exfoliation of bulk graphitic carbon nitride (CN) prepared at 500-725 °C in aqueous tetraethylammonium hydroxide solutions leading to formation of stable colloids that emit photoluminescence (PL) in the visible range of the spectrum is shown. Elevation of temperature was found to result in quenching of the PL of bulk CN till its complete extinction at  $T > 675$  °C. In the case of exfoliated CN the temperature elevation results in a sharp increase of the PL intensity that can arise from a decrease of the size of colloidal CN particles, dynamics of internal conversion of excitation energy in colloidal CN, as well as elimination of peroxide-groups bounded to the bulk CN during the exfoliation.*

**Key words:**  $C_3N_4$ , layered semiconductors, single layer, photoluminescence, tetraethylammonium hydroxide.