

## **Формирование и оптические свойства нанокompозитов из графитоподобного нитрида углерода в ПММА**

*С. Е. Максимов, Е. Д. Паршаков, В. Е. Борисенко*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
г. Минск, Республика Беларусь

Приведены результаты исследования оптических и люминесцентных свойств композитных покрытий на основе полиметилметакрилата с добавлением графитоподобного нитрида углерода в количестве 0, 5, 10, 15 и 20 масс%, полученного методом пиролитического разложения тиомочевины при температуре 550 °С на протяжении 30 мин. Покрытия формировали на стеклянных подложках из смеси компонентов в ацетоне.

**Ключевые слова:** графитоподобный нитрид углерода, ПММА, оптические свойства, спектр пропускания, спектр отражения, фотолюминесценция, ширина запрещенной зоны.

### **Введение**

Графитоподобный нитрид углерода ( $g-C_3N_4$ ) – наиболее термически стабильная форма нитрида углерода [1]. Особый интерес данный материал привлекает благодаря своим ярко выраженным фотокаталитическим свойствам [2–4], что позволяет применять его в процессах очистки воды от органических загрязнений и генерации водородного топлива. Наиболее распространенным способом получения этого материала является пиролитическое разложение соединений с высоким содержанием азота [5–6]. Актуальным направлением, определяющим перспективы использования  $g-C_3N_4$  является создание и исследование гетероструктур, в которых данный материал включен в полимерную матрицу.

Целью данной работы является оценка оптических свойств композита, состоящего из порошкообразного  $g-C_3N_4$  в полимерной матрице полиметилметакрилата (ПММА).

Для получения нитрида углерода измельченную тиомочевину химической чистоты (ХЧ) помещали в керамический тигель объемом 20 мл. Для ограничения поступления воздуха к синтезируемому материалу в процессе термообработки тигель герметизировали алюминиевой фольгой. Термическую обработку проводили в муфельной печи при температуре 550 °С на протяжении 30 мин, после чего тигель оставляли остывать до комнатной температуры внутри выключенной печи.

Синтезированный  $g-C_3N_4$  механически измельчали в агатовой ступке и смешивали в пропорции 0, 5, 10, 15 и 20 масс% со стружкой ПММА. Полученную композицию растворяли в ацетоне из расчета 0,05 г композиции на 1 мл ацетона. Этот раствор наносили на заранее очищенную стеклянную подложку размерами 15 × 25 мм и оставляли в среде атмосферного воздуха до полного испарения растворителя.

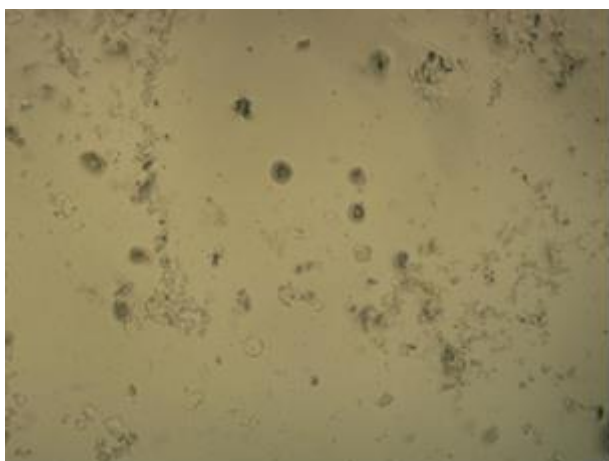
Морфологию полученных образцов изучали при помощи оптического микроскопа.

Спектры отражения и пропускания синтезированных гетероструктур снимали при помощи спектрофотометра МС 122 в диапазоне 200–1000 нм. Управление спектрофотометром осуществлялось при помощи персонального компьютера с установленным на нем специализированным программным обеспечением. В качестве источника излучения использовались дейтериевая лампа, для длин волн меньше 330 нм, и лампа накаливания с вольфрамовой нитью, для длин волн больше 330 нм.

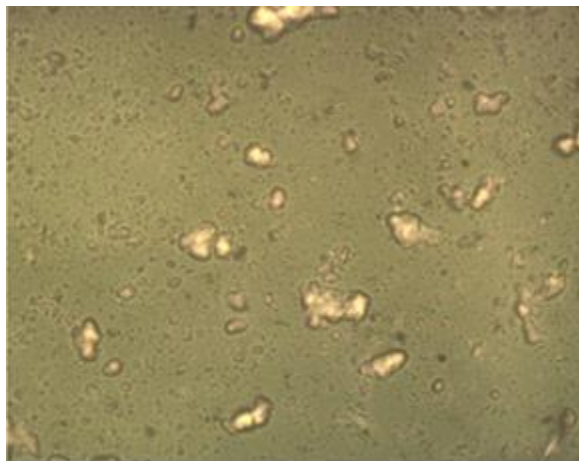
Фотолюминесценцию материала созданных гетероструктур исследовали при комнатной температуре в условиях ее возбуждения монохроматическим излучением с длиной волны 345 нм, который выделялся из спектра излучения ксеноновой лампы мощностью 450 Вт с использованием монохроматора Solar ТП DM 160. Спектр фотолюминесценции

регистрировали монохроматором– спектрографом Solar ТП MS 7504i, оснащенный кремниевой ПЗС-матрицей.

Экспериментальные образцы гетероструктур, сформированных на стеклянных подложках, представляли собой пленки толщиной 14–23 мкм. Типичный внешний вид их поверхности показан на рис. 1. При малых содержаниях зерна  $\gamma$ - $C_3N_4$  распределяются равномерно в объеме гетероструктуры, однако повышение концентрации приводит к слипанию мелких зерен в более крупные.



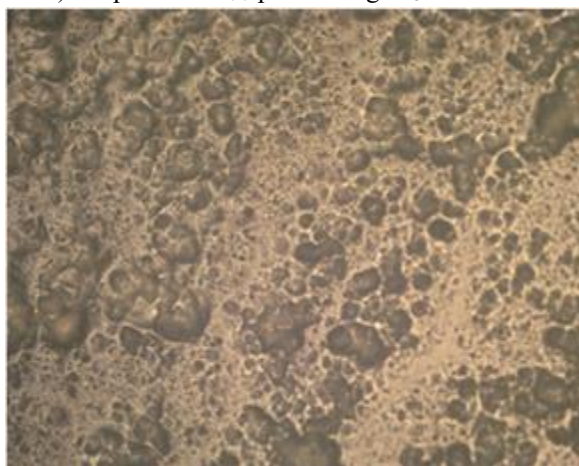
а) чистый ПММА



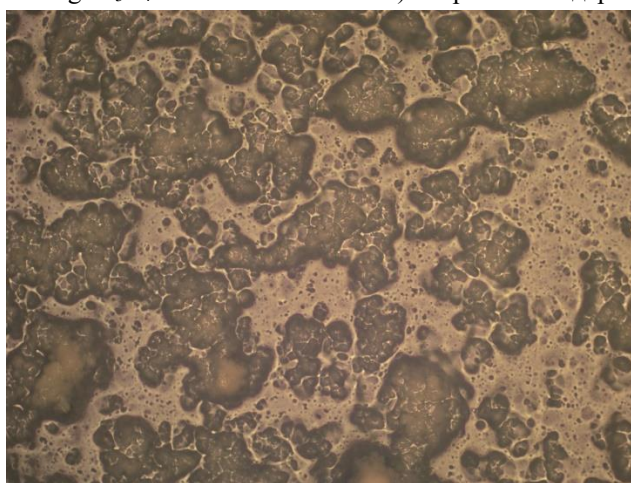
б) покрытие с содержанием  $\gamma$ - $C_3N_4$  5 масс%



в) покрытие с содержанием  $\gamma$ - $C_3N_4$  10 масс%



г) покрытие с содержанием  $\gamma$ - $C_3N_4$  15 масс%



д) покрытие с содержанием  $\gamma$ - $C_3N_4$  20 масс%

Рис. 1. Морфология поверхности экспериментальных образцов

Экспериментально измеряемыми оптическими характеристиками полупроводникового образца являются спектр отражения  $R(\lambda)$  (рис. 2) и пропускания  $T(\lambda)$  (рис. 3). Основным результатом поглощения энергии квантов света при условии, что их энергия превышает ширину запрещённой зоны  $E_g$ , является возбуждение электронов. Так как энергия фотонов  $E=h \cdot \nu$  уменьшается при увеличении длины волны излучения, то, исследуя спектральные зависимости поглощения, можно определить граничное значение длины волны  $\lambda_{кр}$ , соответствующее энергии фотонов равной  $E_g$  и определяющее длинноволновую границу собственного поглощения.

Для расчета коэффициента поглощения образцом толщиной  $d$  выбрано соотношение

$$a = \frac{1}{d} \cdot \ln \left\{ \frac{1 - R^2}{2 \cdot T} + \left[ \left( \frac{1 - R^2}{2 \cdot T} \right)^2 + R^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (1)$$

Коэффициент экстинкции рассчитывается как

$$k = \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot a \cdot \lambda. \quad (2)$$

Показатель преломления исследуемого материала  $n$  вычисляем из уравнения

$$n = \frac{(1 + R)}{(1 - R)} + \sqrt{\frac{4 \cdot R}{(1 - R)^2} - k^2}. \quad (3)$$

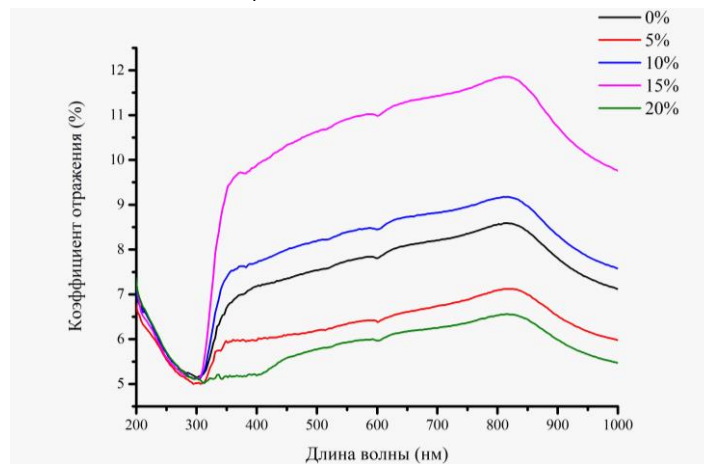


Рис. 2. Спектры отражения экспериментальных гетероструктур с различным содержанием g-C3N4 в ПММА

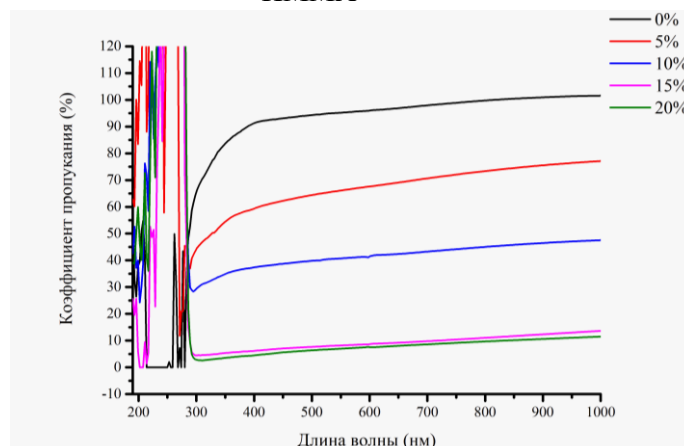


Рис. 3. Спектры пропускания экспериментальных гетероструктур с различным содержанием g-C3N4 в ПММА

Стекланные подложки, на которых сформированы гетероструктуры, поглощают излучение с длиной волны менее 280 нм. Это, вероятно, приводит к экспериментально фиксируемым аномалиям на спектрах пропускания  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в данном спектральном диапазоне.

Предполагая, что при комнатной температуре основным механизмом поглощения света в исследуемых материалах будет собственное (фундаментальное) поглощение, то по зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов  $\alpha(E)$  можно определить ширину запрещенной зоны  $E_g$  в материале. Для случая прямых межзонных переходов выбрано соотношение

$$\alpha(E) = A^* \cdot (E - E_g)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

где  $A^*$  – константа.

Построив спектральную зависимость  $\alpha(E)$  в координатах  $\alpha^2 = f(E)$  по пересечению ее линейного участка с осью абсцисс ( $E$ ) мы получили ширину запрещенной зоны исследуемого материала. Расчётные значения параметров  $E_g$  и  $n$  представлены в таблице 1.

Таблица 1. Оптические параметры гетероструктур экспериментальных гетероструктур с различным содержанием  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в ПММА

Процентное содержание, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , %	Ширина запрещенной зоны $E_g$ , эВ	Показатель преломления $n$
0	3,505	1,8
5	4,509	1,68
10	4,428	1,85
15	4,218	2,0
20	4,230	1,65

Спектральная зависимость рассчитанного коэффициент экстинкции синтезированных гетероструктур приведена на рис. 4.

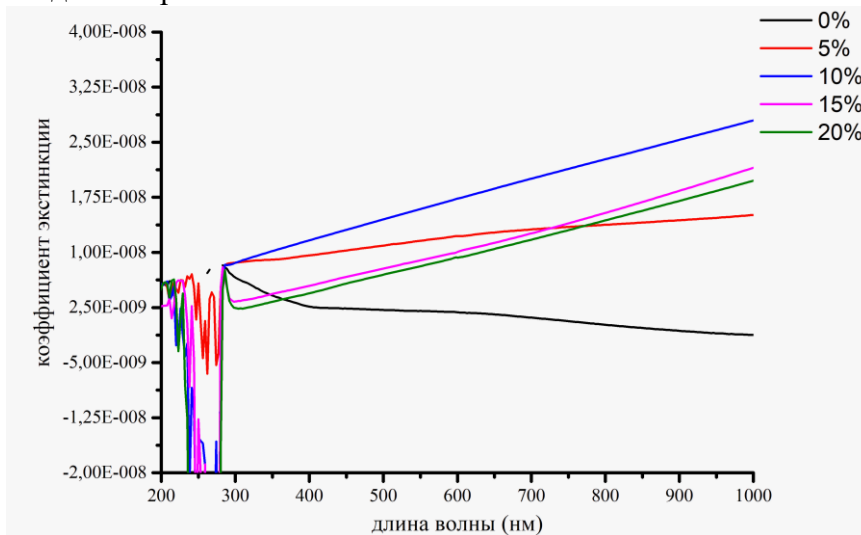


Рис. 4. Зависимость коэффициента экстинкции экспериментальных гетероструктур с различным содержанием  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в ПММА от длины волны излучения

Спектры люминесценции экспериментальных гетероструктур с различным содержанием  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в ПММА показаны на рис. 5. Чистый ПММА имеет собственную слабую фотолюминесценцию с пиком на длине волны 440,7 нм. Графитоподобный нитрид углерода, полученный в указанном режиме, имеет пик на отметке 468 нм [2]. Положения пика для образцов с содержанием нитрида углерода 5, 10, 15, 20 масс% находится на отметке 466,7, 464,9, 465,7 и 466,65 нм соответственно.

В заключении можно сделать вывод об отсутствии влияния полимерной матрицы из ПММА на положение пика фотолюминесценции внедряемого нитрида углерода. Повышение

процентного содержания g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при используемом методе формирования покрытий приводит к ухудшению равномерности получаемых слоев и увеличению ширины запрещенной зоны получаемого композита.

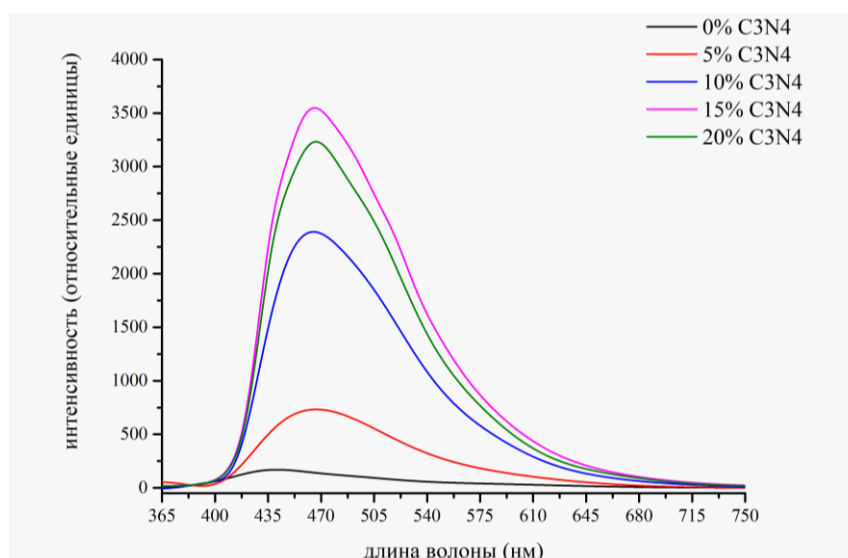


Рис 5. Спектры фотолуминесценции экспериментальных гетероструктур с различным содержанием g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в ПММА

#### Список источников

- [1] Денисов, Н. М. Синтез легированного кислородом графитоподобного нитрида углерода из тиомочевины / Н.М. Денисов, Е.Б. Чубенко, В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко // Письма в ЖТФ.—2019 .— том 45, вып. 3. — С. 49–51.
- [2] Баглов, А. В. Структурные и фотолуминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А.В. Баглов, Е.Б. Чубенко, А.А. Гнитько, В.Е. Борисенко, А.А. Малашевич, В.В. Углов // Физика и техника полупроводников.— 2020.— том 54, вып. 2.— С. 176–180.
- [3] Wang A. Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs/ Wang A Wang C., Fu L., Wong-Ng W., Lan Y // Nano-Micro Lett.— 2017.— V. 9.— P. 47.
- [4] Wen J. A Review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> -Based Photocatalysts / Wen J., Xie J., Chen X., Li X. // Appl. Surf. Sci.— 2017.— V. 391.— P. 72–123.
- [5] Danilov M. O. Thermochemical synthesis of graphite-like carbon nitride and its application / M. O. Danilov, G. I. Dovbeshko, I. A. Rusetskiy, U. K. Afonina, V. N. Byckov, O. P. Gnatyuk, S. S. Fomanyuk, G. Ya. Kolbasov // Low Temperature Physics.—2022.—48.—P. 344.
- [6] Чубенко Е. Б. Синтез графитоподобного нитрида углерода на поверхности наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / Е. Б. Чубенко, А. В. Баглов, Ю. А. Федотова, В. Е. Борисенко // Неорганические материалы.— 2021.—том 57, вып. 2.— С. 144–149.

## FORMATION AND OPTICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES CONSISTIG OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE IN PMMA

*S. E. Maksimov, E. D. Parshakov, V. E. Borisenko*

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

We present the results of a study of optical and luminescent properties of composites based on polymethyl methacrylate with the addition of graphitic carbon nitride in an amount of 0, 5, 10, 15 and 20 wt% synthesized by pyrolytic decomposition of thiourea at 550 °C to for 30 min. The composites were deposited on glass substrates from an acetone solutions with a required ratio of components.