

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

Максимов С.Е.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*
*Научный руководитель: Борисенко В.Е. – профессор кафедры МНЭ, доктор физико-
математических наук, профессор*

Аннотация. Экспериментально установлено, что объемный графитоподобный нитрид углерода начинает испаряться при температурах выше 500 °С и происходит предположительно конгруэнтно. Кинетика испарения линейная. Энергия активации этого процесса составляет 1,18 эВ.

Ключевые слова: графитоподобный нитрид углерода, $g-C_3N_4$, термическая стабильность, кинетика испарения, энергия активации.

Введение. Графитоподобный нитрид углерода ($g-C_3N_4$) – полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2,7$ эВ (при 300 К) [1], привлекает внимание исследователей благодаря выраженным фотокаталитическим и люминесцентным свойствам [1, 2]. Обычно для синтеза $g-C_3N_4$ используется метод термической обработки органических соединений с высоким содержанием азота, например тиомочевины, меламина, цианамида и дициандиамида [3–6]. Он проявляет высокую фотокаталитическую активность при облучении светом видимого диапазона, что позволяет применять его для фотокаталитического разложения воды, ее очистки от органических загрязнителей и восстановления CO_2 [2, 3, 5]. Вместе с этим его температурная стабильность и особенности испарения остаются малоизученными.

Целью данной работы явилось экспериментальное определение устойчивости $g-C_3N_4$ к термообработке при 0 – 750 °С и скорости его испарения.

Эксперимент. Объемный $g-C_3N_4$ синтезировали при 550 °С из тиомочевины. Его измельчали в агатовой ступке, после чего проводили термогравиметрические измерения на воздухе и в аргоне в диапазоне 0 – 750 °С и определяли скорость

испарения этого материала при 545 – 600 °С. Для определения скорости испарения $g-C_3N_4$ 4 г порошка помещали внутрь тонкостенного железного цилиндра с внутренним диаметром 21 мм, размещенного на кремниевой подложке и механически уплотняли поршнем, к которому прикладывали усилие порядка 10 Н. Данную конструкция помещали в заранее разогретую до определенной температуры муфельную печь и выдерживали в ней в течение 3, 5, 7 или 9 мин. Состав газовой смеси в печи соответствовал составу воздуха в лаборатории. Количество испарившегося материала контролировали взвешиванием до и после термообработки с точностью 0,1 мг.

Результаты. Экспериментальные термограммы $g-C_3N_4$ приведены на рис. 1. Очевидно, что до 500 °С этот материал не претерпевает заметных изменений. При более высоких температурах происходит уменьшение его массы. Судя по отсутствию влияния среды термообработки на качественное поведение термографических зависимостей, это уменьшение связано с испарением материала.

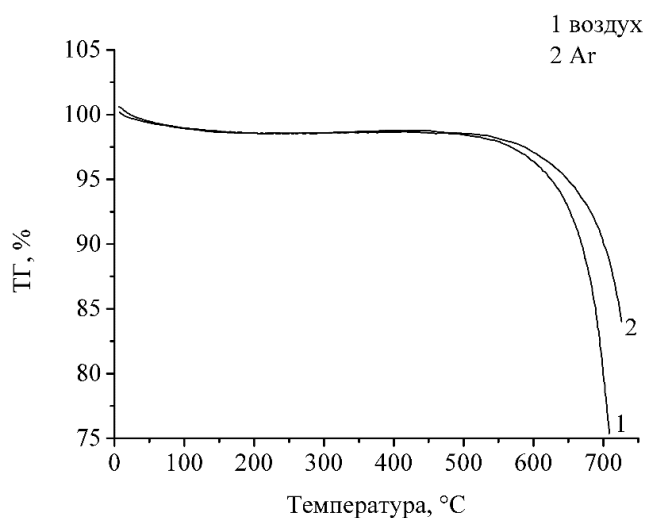


Рисунок 1- Термограммы для $g-C_3N_4$, снятые в различных газовых средах

Рис. 2 иллюстрирует изменение массы $g-C_3N_4$ в зависимости от продолжительности его термообработки при фиксированных температурах. Экспериментальные значения для одной температуры удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью от времени нахождения образца при повышенной температуре.

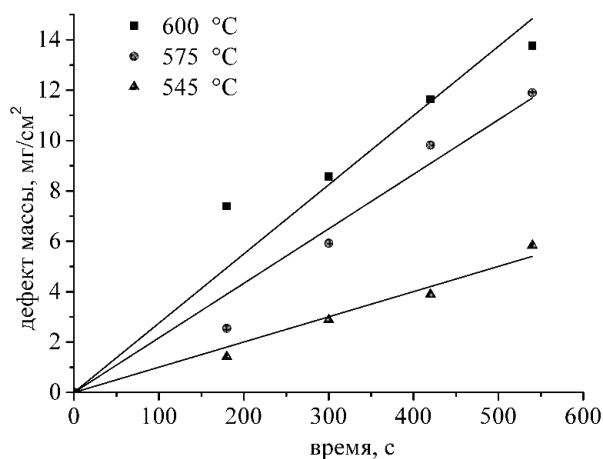


Рисунок 2 – Приведенное к единице площади изменение массы $g-C_3N_4$ в зависимости от продолжительности его термообработки при 545, 575 и 600 °С

Вычисленные по полученным экспериментальным данным скорости испарения $g-C_3N_4$ составляют 0.010, 0.0216 и 0.0274 мг/(см²·с) при 545, 575 и 600 °С соответственно.

Обсуждение. Монотонный характер термогравиметрических кривых позволяет предположить, что испарение $g-C_3N_4$ происходит конгруэнтно. Скорость его испарения целесообразно представить в форме аррениусовской зависимости $v(T) = v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$, где v_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации испарения, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Графически эта зависимость представлена на рис. 3. Из него найдено, что в исследованных условиях испарение $g-C_3N_4$ характеризуется энергией активации $E_a = 1,18$ эВ и предэкспоненциальным множителем $v_0 = 1,24 \times 10^{-13}$ мг/(см²·с). При предполагаемом конгруэнтном испарении данного материала полученное значение энергии активации этого процесса быстрее всего связано с термостимулированным отрывом целых молекулярных блоков от полимеризованного $g-C_3N_4$.

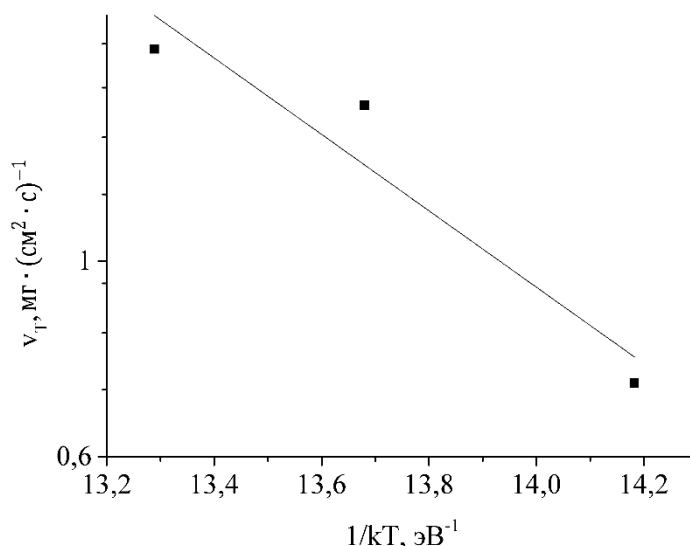


Рисунок 3 – Зависимость скорости испарения $g-C_3N_4$ от температуры

Заключение. Полимеризованный $g-C_3N_4$ температурно устойчив до 500 °С, что позволяет его использовать в стандартной технологии изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. При более высоких температурах он начинает испаряться, предположительно конгруэнтно, что требует дополнительных исследований, поскольку такая термообработка перспективна для управления толщиной и другими свойствами этого материала в пленочном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Баглов, А.В. Структурные и фотолуминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода / А.В. Баглов, Е.Б. Чубенко, А.А. Гнисько, В.Е. Борисенко, А.А. Малашевич, В.В. Углов.– Физика и техника полупроводников, 2020, том 54, вып. 2. - С. 176-180.
- [2] Yanling Wu. Progress in Photocatalysis of $g-C_3N_4$ and its Modified Compounds / Yanling Wu, Yanmin Wang, Miantuo Li.– E3S Web of Conferences 233, 01114 (2021) IAECST 2020. - С. 1-4.
- [3] Чебаненко, М.И. / Синтез и фотокаталитическая активность в видимом свете нанопорошков из графитоподобного нитрида углерода / М.И. Чебаненко, Н.В. Захарова, В.И. Попков.– Санкт Петербург: Russian Journal of Applied Chemistry, 2020. С –494-501.

[4] 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.

[5] Чебаненко, М.И. / Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света/ М.И. Чебаненко, Н.В. Захарова, В.И. Попков.– Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 4. - С. 490 – 496.

[6] Кравченко О.В. Термобарический синтез объемных образцов кристаллического нитрида углерода / О.В. Кравченко, К.П. Бурдина, С.А. Трашин, Ю.Я. Кузяков и др.– ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ. 2006. Т. 47. вып 4. – С. 266 – 268.

UDC 621.315

TEMPERATURE STABILITY OF GRAPHITIC CARBON NITRIDE

Maksimov S.E.

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

*Scientific adviser: Borisenko V.E. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Professor of the Department of MNE*

Abstract. Bulk graphitic carbon nitride was experimentally established to start to evaporation at temperatures above 500 °C. Presumably it occurs congruently. Evaporation follows linear kinetics. Activation energy of this process is 1,18 эВ.

Keywords: graphitic carbon nitride, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, temperature stability, evaporation kinetics, activation energy.