

# Исследование деградации флуоресцентных свойств графитоподобного нитрида углерода

\*А.Б. БОГОМОЛОВ<sup>1</sup>, П.В. ЗИНИН<sup>1</sup>, И.С. ПАВЛОВ<sup>3</sup>, А.С. ГАЛКИН<sup>2</sup>, А.Л. ГОЛОВИН<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Научно-технологический центр уникального приборостроения (НТЦ УП) РАН, Москва,

<sup>2</sup> Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ), Москва, Троицк

<sup>3</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

\*E-mail: bogomolov1395@gmail.com

## Аннотация

Графитоподобный нитрид углерода – двумерный флуоресцентный материал с выявленной деградацией флуоресцентных свойств. Он был получен термическим разложением меламин и исследован с помощью ИК спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Выявлено три основных механизма деградации флуоресценции. Первый и третий – это присоединение водорода к центрам с неподелённой парой электронов, что приводит к критическому изменению флуоресцентных свойств, а второй – адсорбции воды, которая накапливается не только по поверхности материала, но и, возможно, проникает между слоёв, вызывая этим незначительное ухудшение флуоресценции.

**Ключевые слова:**  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , графитоподобный нитрид углерода, деградация флуоресценции, флуоресцентные  $2d$  материалы, флуоресценция.

## Введение

Белый свет в светодиодах (СД) обычно получается комбинированием квазимонохроматического излучения, накачивающего СД, с длиной волны  $\lambda$  порядка 450 нм с люминофором, имеющим широкую полосу излучения в спектральной области от 500 до 650 нм [1]. Один из перспективных флуоресцентных материалов для изготовления белых СД – графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [2]. Получение  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  экологично и не требует особой утилизации [3]. На сегодняшний день есть работающие прототипы СД, где люминофором выступает  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [4]. Так, СД на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  проработал 10 тыс. ч, давая стабильное свечение при силе тока 250 мА [2]. Показано, что белые СД на основе не-

которой смеси вариантов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  обладают высоким общим индексом цветопередачи (82), и это позволяет их использовать в помещениях с высоким требованием к цветопередаче [5, 6]. При использовании квантовых точек на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , стабильность которых чуть ниже, чем материалов из  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , спад уровня излучения за 3 мес составил 20 % [7]. Понятно, что исследование деградации  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  имеет прикладное значение для развития СД нового поколения.

Флуоресцентные материалы также находят применение в клинической практике. Так, в последнее время материалы на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  исследуются в качестве контрастного вещества для использования в медицинской визуализации, особенно в области онкологии [8]. Квантовые точки и соединение  $O\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  показали высокий квантовый выход – до 90,2 % флуоресценции в синей области спектра. Высокий квантовый выход может быть связан с наличием собственных фосфор/кислородсодержащих групп и усилением флуоресценции, обусловленным окислением поверхности. Метки на основе  $O\text{-}g\text{-C}_3\text{N}_4$  были исследованы в задачах визуализации клеток и показали хорошую стабильность и биосовместимость, что демонстрирует их большой потенциал в биологических целях [9]. Наибольший квантовый выход, в 38 %, в видимом диапазоне был обнаружен у  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  частиц сферической формы [10].

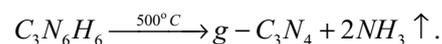
Также высоким квантовым выходом в видимом диапазоне, достигающим почти 60 %, отличаются композиты на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [11]. К сожалению,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  материалы при хранении на воздухе быстро теряют свои флуоресцентные свойства [7, 12]. Таким образом, исследование нестабильности материала – важная тема оптических исследований и актуальная зада-

ча светотехники. Анализ литературы показал, что изучение динамики деградации и структурных изменений в процессе хранения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  материалов пока не проводилось.

Цель данной работы состояла в изучении динамики деградации флуоресценции  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  материалов и исследовании изменения структуры этих материалов в процессе деградации с использованием ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

## Методы

Образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  материалов были получены термическим разложением меламин ( $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ ) в герметичном стеклянном реакторе при 500 °С в течение 3 ч [3]. Поскольку расчёты на основе теории функционала плотности (DFT) показывают, что наиболее стабильный паттерн локальной связи – структура на основе  $s$ -триазина, в качестве сырья был выбран меламин. [13]. В процессе реакции выделялся аммиак:



Полученные образцы хранились в банках для медицинских анализов при комнатной температуре от недели до года. Интересной особенностью служит то, что свежие образцы имеют светло-жёлтый оттенок, а образец, хранившийся на протяжении года, имеет оранжевый оттенок.

Для исследования флуоресценции использовалась установка, в которой флуоресценция возбуждается лазером, работающим на длине волны 405 нм (*Oxxius, LBX-405*, Франция). Спектры флуоресценции измерялись при помощи спектрометра, состоящего из монохроматора (*Solar Laser Systems M266*, Республика Беларусь) с ПЗС-детектором (прибор с зарядовой связью, *U2C-16H10426*, Япония). Сканирование происходило в диапазоне 400–850 нм с дифракционной решёткой 600 штрихов на мм. В установке также использовался высокоселективный отражатель света на длине волны 405 нм (*405 StopLine R single-notchfilter*, *Semrock*, США). Этот фильтр отражает лазерный луч на указанной частоте, пропуская на спектрометр только рассеянный свет. Изображение источника и юстировка

лазерного луча осуществлялись с помощью оптической системы, состоящей из видеокамеры (*ImagingSource DFK 22AUC03, 644×484 pixels*, Германия), источника освещения, объектива ( $50\times$ , *PlanApo, ULWD, NA = 0.42, WD = 22.5 mm, EdmundOptics*, США).

Исследования микроструктуры образцов проведены в просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ) *Osiris (Thermo Fisher Scientific, США)* при напряжении 200 кВ. Прибор оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМ) *Bruker (Bruker, США)*.

Рентгенофазовый анализ порошка проводили с помощью дифрактометра *Rigaku Miniflex-600 (Rigaku Corporation, Токио, Япония)*. Данные регистрировали с использованием *Cu-K $\alpha$* -излучения (40 кВ, 15 мА, *Ni-K $\beta$* -фильтр) в диапазоне  $2\theta$  0–80° со скоростью сканирования 0,02 угл. град./мин. Фазы идентифицировали с помощью встроенного программного обеспечения для анализа порошковой дифракции рентгеновских лучей (*PDXL: программное обеспечение для дифракции Rigaku*) и наборов данных *ICDD PDF-2* (выпуск 2014 *RDB*).

Квантовый выход определялся методом сравнения с образцом, имеющим установленный квантовый выход [14]. В качестве такого образца был использован акридин, так как его максимум адсорбции приходится на оптимальный диапазон длин волн – от 410 до 430 нм, а квантовый выход акридина, растворённого в этаноле, составляет 20 % [15]. Для измерения флуоресценции раствора акридина использовалась кварцевая кювета, пропускающая в диапазоне 190–2500 нм. Относительный квантовый выход рассчитывался по формуле

$$Q = Q_{\text{et}} \frac{S_{\text{dye}}}{S_{\text{et}}},$$

где  $Q_{\text{et}}$  – абсолютный квантовый выход образца сравнения,  $S_{\text{et}}$  – площадь спектра образца сравнения,  $S_{\text{dye}}$  – площадь спектра исследуемого образца.

## Результаты

На рис. 1, а показаны спектры флуоресценции  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , измеренные в разные периоды времени после его синтеза, а на рис. 1, б приведена экспериментальная зависимость квантового

Рис. 1. Спектры флуоресценции  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , измеренные через разные промежутки времени после синтеза, (а) и изменение квантового выхода флуоресценции со временем (б)

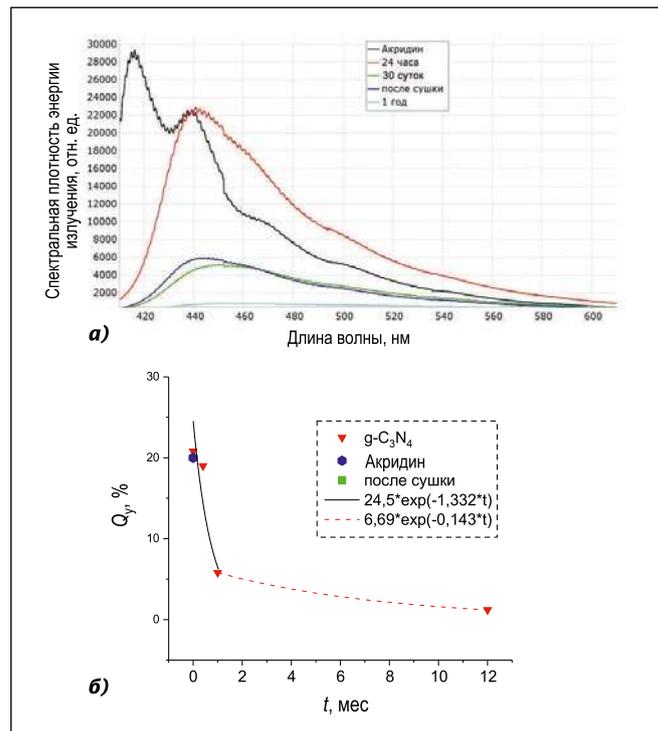
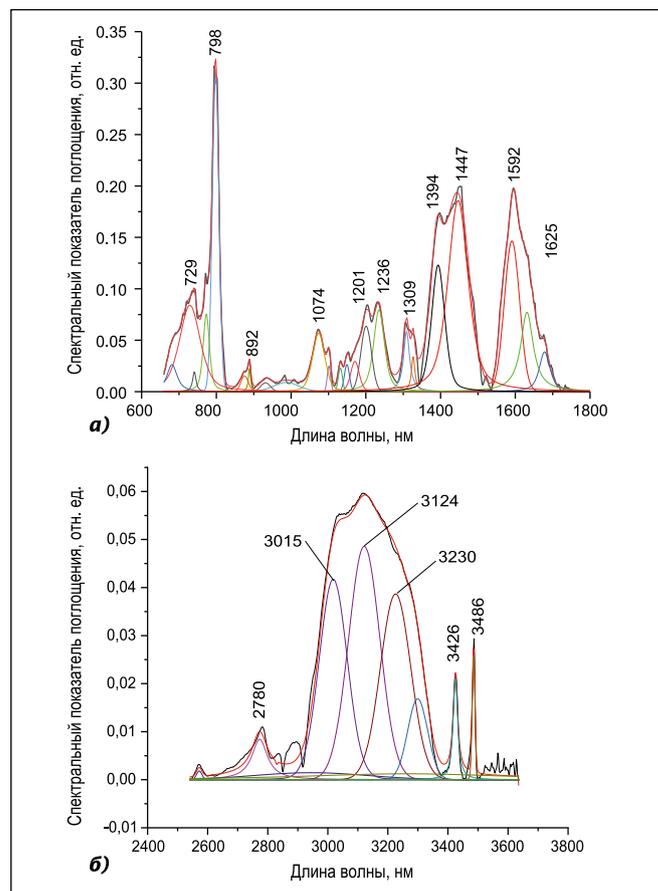


Рис. 2. Спектр поглощения образца после синтеза: диапазоны длин волн 600–1800 нм (а) и 1800–3800 нм (б)



выхода от времени хранения этого вещества. Как видно, процесс деградации флуоресценции можно разделить на два периода. При этом в первые 30 сут квантовый выход флуоресценции резко падает. И этот процесс может

быть описан методом наименьших квадратов как быстро спадающая экспонента:  $24,5 \cdot \exp(-1,332 \cdot t)$ , где время  $t$  измеряется в месяцах. А спустя 30 сут спад квантового выхода значительно замедляется, поэтому этот пе-

риод можно описать медленно спадающей экспонентой:  $6,60 \cdot \exp(-0,143 \cdot t)$ . Константы скорости деградации показывают, что основное изменение материала происходит в первые 30 сут, так как показатель экспоненты больше 1, а затем скорость деградации падает почти в 10 раз.

Наибольшим квантовым выходом обладает свежий образец, а в течение года на воздухе он фактически теряет почти 90 % флуоресцентных свойств. В первые 30 сут после синтеза материала идёт постепенное снижение квантового выхода до уровня порядка 6 %. Образец после года хранения, с уровнями квантового выхода и флуоресценции лишь около 6 и 1,2 % соответственно, был подвергнут сушке при 150 °C в течение часа. Сушка образца, хранившегося год, позволяет восстановить его флуоресцентные свойства примерно до уровня свойств образца хранившегося 30 сут. Для исследования структурных изменений  $g-C_3N_4$  в процессе деградации был выбран метод ИК спектроскопии. При этом для изучения временных изменений  $g-C_3N_4$  проводился анализ площади пиков ИК спектров поглощения свежего и состарившегося материалов. Стандартный метод определения оптической плотности состоит в измерении поглощения относительно базовой линии, установленной для полосы поглощения [17]. Из-за большой ширины этих пиков и того, что в данной работе исследовалось их изменение в процессе деградации, для сравнительного анализа изменения ИК пиков использовалась методика обратной свёртки пиков, по которой пики представляются в виде суперпозиции нескольких пиков [18]. Первый шаг в использовании этой методики – представление спектра поглощения в виде спектра отражения, когда пики поглощения, направленные вниз, переходят в пики, направленные вверх. Это делается для того, чтобы использовать программное обеспечение, разработанное для анализа пиков комбинационного рассеяния, пиков рентгеновских данных и др. Для проведения оценки указанных изменений проводилось вычисление площади спектров с помощью встроенного функционала программного обеспечения «GRAMS Spectroscopy Software Suite» [19]. Спектры высокочастотных и низкочастотных областей разделялись, затем вычитался фон и про-

Рис. 3. Спектр поглощения образца через 30 сут после синтеза: диапазоны длин волн 600–1800 нм (а) и 1800–3800 нм (б)

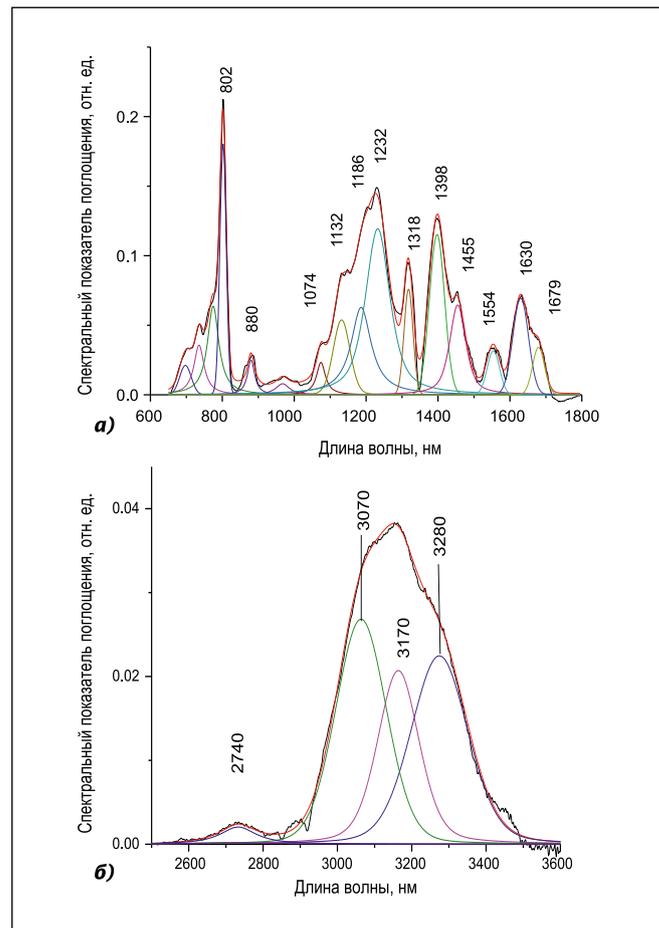
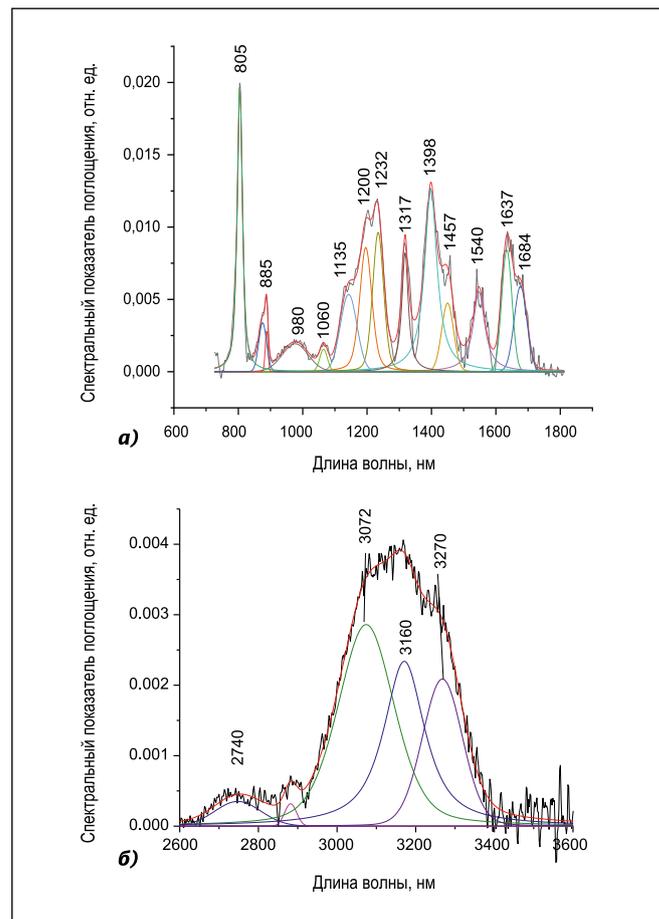


Рис. 4. Спектр поглощения образца через год после синтеза: диапазоны длин волн 600–1800 нм (а) и 1800–3800 нм (б)



Позиции пиков ИК спектров ( $\text{см}^{-1}$ ) и их относительные площади (в скобках)

Свежий материал	Через 30 суток	Через год	Тип колебаний
3485 (0,5)			Валентное ассиметричное $\text{NH}_2$ [25]
3425 (0,07)			Валентное ассиметричное $\text{NH}_2$ [25]
3272 (0,40)	3272 (0,1)	3271 (0,4)	Валентное ассиметричное $\text{NH}_2$
3138 (1,9)	3164 (4,2)	3159 (0,4)	Валентное $\text{OH}$ [40]
3015 (0,46)	3070 (0,1)	3070 (0,1)	Валентное $\text{OH}$ [40]
2772 (0,12)	2740 (0,1)	2740 (0,1)	Валентное $\text{OH}$ [40]
1678 (0,30)	1679 (0,4)	1684 (0,7)	Валентное ассиметричное $\text{NH}_2$ [25]
1631 (0,5)	1630 (1,0)	1637 (2,8)	Ножничное $\text{NH}_2$ [25]
1591 (0,8)	1554 (0,4)	1540 (2,2)	Валентное $\text{NC}$ [22, 25]
1447 (1,6)	1455 (1,2)	1457 (2,0)	1,3,5- <i>s</i> -триазинового кольца [28, 31]
1394 (0,67)	1398 (1,7)	1398 (6,0)	Маятниковое $\text{C-N}(\text{H}_2)$ [25]
1310 (0,35)	1318 (0,6)	1317 (1,6)	Валентные $\text{C-N-C}$ , $\text{C-NH-C}$ [26].
1235 (0,52)	1232 (3,6)	1232 (2,8)	Валентные $\text{C-N-C}$ , $\text{C-NH-C}$ [26], маятниковое $\text{C-N}(\text{H}_2)$ [25]
1201 (0,32)	1186 (1,8)	1200 (2,8)	Валентные $\text{C-N-C}$ , $\text{C-NH-C}$ [26], маятниковое $\text{C-N}(\text{H}_2)$ [25].
1101 (0,14)	1132 (1,8)	1135 (1,4)	Симметричное $\text{C-N}$ [31]
1074 (0,4)	1074 (0,3)	1060 (0,5)	Симметричное $\text{C-N}$ [31]
798 (1)	802 (1,1)	805 (1,0)	Изгибные колебания $\text{C-N}$ кольца [25, 26]
773 (0,28)		769 (0,88)	Веерное колебание $\text{NH}_2$ [25]
729 (1,0)	713 (1,7)	720 (0,8)	–
681 (0,3)		681 (0,04)	1,3,5- <i>s</i> -триазинового [43]

изводилась обратная свёртка пиков. Проведение этих действий требовалось для более точной оценки площади пиков. Результаты моделирования измерений спектров ИК поглощения представлены на рис. 2–4.

Приведённые экспериментальные кривые представлены как суперпозиция трёх контуров, параметры которых оптимизированы методом наименьших квадратов таким образом, что красная линия есть сумма отдельных пиков (цветных) [20]. Пик с центром на (пространственной) частоте  $798 \text{ см}^{-1}$  был выбран для проведения нормировки относительных площадей пиков. Относительные площади пиков и нормированная площадь пика  $798 \text{ см}^{-1}$  приведены, в скобках в таблице.

ИК спектры  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  можно найти в многочисленных публикациях [21–23], однако нам не удалось найти квантовомеханические расчёты ИК колебаний  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Интерпретация экспериментально полученных пиков ИК поглощения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  основана на теоретических расчётах, описанных в работах [24, 25]. Спектры поглоще-

ния свежих образцов  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , а также спектры этого вещества после 30 суток и годового хранения показаны на рис. 2–4 и отражены в таблице. В качестве опорного пика была выбрана узкая полоса поглощения на частоте  $798 \text{ см}^{-1}$ , так как он наиболее стабилен во всех образцах. Интенсивная полоса поглощения на  $798 \text{ см}^{-1}$  соответствует изгибной моде колебаний  $\text{C-N}$  кольца [25, 26]. Диапазон  $1200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  обычно связан с характерными колебательными модами гетероциклов  $\text{C-N}$  [27]. Пики на частотах  $1201$  и  $1236 \text{ см}^{-1}$ , а также  $1309$  и  $1327 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям тригональной связи  $\text{C-N}(\text{C})\text{-C}$  или связывающего звена  $\text{C-NH-C}$  [26]. Квантовомеханические расчёты ИК спектров меламина показывают, что пики поглощения на частотах  $1201$  и  $1236 \text{ см}^{-1}$  можно приписать маятниковым колебаниям  $\text{NH}_2$ , которых не должно быть у полностью полимеризованной  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  фазы. В спектре поглощения образца после синтеза заметен интенсивный пик на частоте  $1389 \text{ см}^{-1}$ . Этому пика нет среди полос поглощения меламина [25], следова-

тельно его появление связано с процессом полимеризации. Полоса поглощения в районе  $1447\text{--}1455 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям  $\text{C-N}$  триазинового кольца [24, 25, 28]. А вот пики  $1625$  и  $1678 \text{ см}^{-1}$  связаны с разными колебаниями групп  $\text{NH}$  [25, 29]. Пик с центром на частоте  $1592 \text{ см}^{-1}$  относится к валентному колебанию  $\text{-N=C}$  [29].

Пик  $980 \text{ см}^{-1}$  относится к силикатам, и может считаться примесным [30]. Природа пика  $885 \text{ см}^{-1}$  не известна, но он присутствует и в работах других исследователей [27]. Пики  $2772$ ,  $3015$  и  $3138 \text{ см}^{-1}$  относятся к  $\text{O-H}$  группе, что говорит об адсорбции материалом воды [23, 30]. Пики  $3425$  и  $3485 \text{ см}^{-1}$  относятся к азотсодержащим  $\text{-NH}_2/\text{NH}$  группам, которые присутствуют только в свежем образце, что доказывает нам уменьшение содержания азота в хранившемся образце, но его потеря невелика, так как площади данных пиков довольно малы. Широкий пик с центром на  $1074 \text{ см}^{-1}$  показывает наличие полярных кислородсодержащих  $\text{C-O}$  связей (растяжение  $\text{C-O-C}$ ), а пик на

1205  $\text{cm}^{-1}$  – фенольного растяжения  $C-OH$  [31].

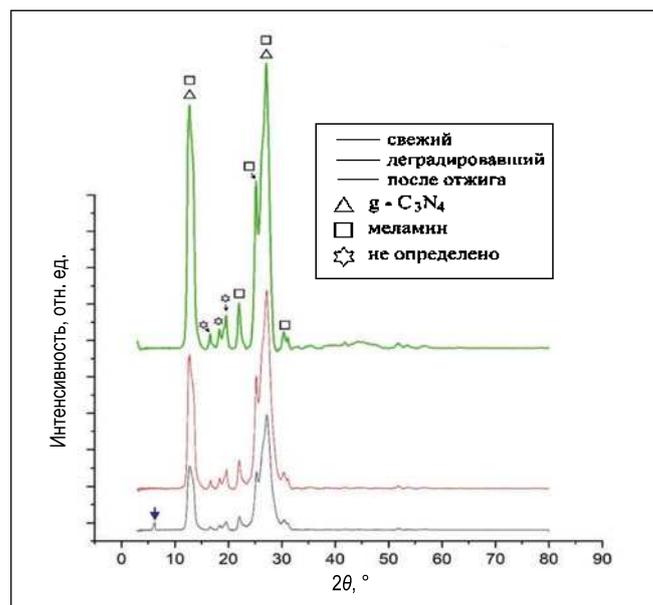
Острый пик на 1625  $\text{cm}^{-1}$  приписывается  $NH$ . Широкий пик с центром на 3138  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к молекулам воды [30, 32]. Интенсивные полосы поглощения на 3174 и 1631  $\text{cm}^{-1}$  отвечают валентным и деформационным колебаниям связей  $O-H$  в молекулах физически абсорбированной воды. Все остальные наиболее интенсивные полосы поглощения могут быть отнесены к колебаниям связей в структуре  $g-C_3N_4$ : интенсивная широкая полоса поглощения в области 3174  $\text{cm}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям связей  $N-H$ .

### Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА)  $g-C_3N_4$  хорошо изучен и проводился во множестве работ. На рис. 5 представлены спектры РФА, полученные сразу после синтеза, через несколько месяцев и после отжига. Нетрудно заметить, что спектры практически идентичны, за исключением одного пика, который присутствует у свежего образца, но отсутствует в остальных спектрах. Ему соответствует межплоскостное расстояние (МР) 14,4  $\text{Å}$ .

Пики на  $2\theta = 12,8^\circ$  (МР 6,9  $\text{Å}$ ) и  $27,2^\circ$  (МР 3,3  $\text{Å}$ ), могут быть отнесены к графитоподобному  $g-C_3N_4$  [33, 34] (отмечены треугольником). Ряд пиков, соответствующих МР 6,7 (плечо справа от пика на  $2\theta = 12,8^\circ$ ), 4, 3,5, 3,4 (плечо слева от пика на  $2\theta = 27,2^\circ$ ), 3,3 и 2,9  $\text{Å}$ , вероятно, относится к меламину, который не разложился во время синтеза (отмечены квадратом) [35]. Хотя и не стоит исключать, что эти пики могут относиться к дополнительной фазе, формирующейся во время синтеза, окисления или дег-

Рис. 5. РФА спектр свежего образца (чёрная кривая), деградировавшего (красная кривая) и после отжига (зелёная кривая). Пики, отмеченные треугольниками, были отнесены к  $g-C_3N_4$ , а квадратами – к меламину. Пики, отмеченные звёздочкой, распознаны не были



радации  $g-C_3N_4$ . Тем более, что пики со звёздочкой и синей стрелкой (соответствующие МР 14,4, 5,3, 4,8 и 4,5  $\text{Å}$ ) к меламину и  $g-C_3N_4$  не относятся.

### Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

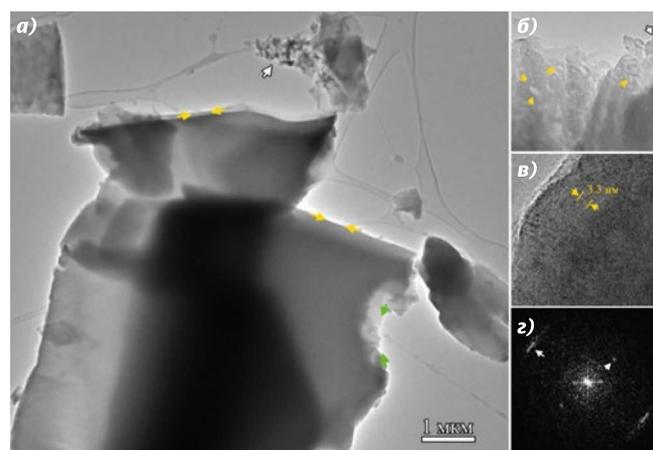
На рис. 6, а представлено светлопольное ПЭМ изображение свежего образца, который чаще представляет собой ультратонкий срез толщиной не более 100 нм. Края образцов могут быть как плоскими и однородными (жёлтые стрелки), так и со множеством разрывов (зелёные стрелки).

Помимо таких «листов», также встречаются округлые и эллипсоидные частицы. Набор таких частиц отмечен белой стрелкой на рис. 6, а, и, вероятно, они являются закрученными «листами». Увеличенное изображение неоднородного края и ПЭМ изображение высокого разрешения (ВР) рис. 6, б и в демонстрируют сло-

истость наблюдаемых структур. На рис. 7, б, наблюдаются поры, часть из которых отмечена жёлтыми стрелками. Помимо этого, белой стрелкой показан округлый участок вдоль края, который, вероятно, есть закрученный край «листа». На ПЭМ ВР изображении видны кристаллографические плоскости с МР 0,33 нм, рефлексы от которых наблюдаются и на двумерном спектре Фурье (рис. 6, г) и которые могут относиться к  $g-C_3N_4$ . Ещё один набор рефлексов, наблюдаемый на спектре, показывает МР 0,63 нм. Это немного отличается от МР, отнесённого к  $g-C_3N_4$ , на РФА спектрах, которое составляет 0,69 нм. Однако стоит отметить, что образец неустойчив под электронным пучком и быстро деградирует при облучении, что и может объяснять такое различие.

В деградировавшем образце плоских краёв практически не наблюдается (рис. 7, а). Вместо этого по границам «листов» видны закручен-

Рис. 6. (а) Светлопольное ПЭМ изображение свежего образца. Белая стрелка указывает на частицы сферической и эллипсоидной форм, жёлтые – на плоские края «листов»  $g-C_3N_4$ , а зелёные – на оборванные края. (б) Увеличенное изображение оборванного края. Поры отмечены жёлтыми стрелками, а закрученный край – белой. (в) ПЭМ ВР изображение края образца. (г) Двумерный спектр Фурье от этого участка (рефлексы отмечены стрелками)



ные участки (отмечены стрелкой). На ПЭМ ВР изображении (рис. 7, б), как и на свежем образце, присутствуют поры (отмечены белыми стрелками). Наблюдаемые кристаллографические плоскости имеют МР 0,32 нм, что с учётом ошибки измерения аналогично тому, что мы видим у свежего образца (рис. 7 в и г). Помимо рефлексов от этой системы плоскостей, на двумерном спектре Фурье дополнительных пиков не наблюдается (рис. 7, в).

Количественный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭРМ) показал, что для свежего образца и образца после годовой выдержки соотношения  $C/N = 1,3$  и  $1,6$  соответственно. Кислород не был обнаружен в обоих случаях.

### Обсуждение

Принято считать, что наличие неподелённой пары электронов (НПЭ) приводит к сильной флуоресценции в  $g-C_3N_4$  структурах в видимой области спектра [36, 37]. Термин «НПЭ» относится к паре валентных электронов, которые не являются общими с другим атомом в ковалентной связи. В  $g-C_3N_4$  атом  $N$ , связывающий молекулярные кластеры между собой, имеет НПЭ [38]. Идеальная структура  $g-C_3N_4$  состоит из триазиновых колец, связанных через атом  $N$  с НПЭ [39, 40], что приводит к сильной флуоресценции в видимой области [10]. В то же время пики флуоресценции меланина находятся на длинах волн 250 и 365 нм [41]. Поэтому естественно связать деградацию флуоресценции в  $g-C_3N_4$  структурах с изменениями химических связей атомов  $N$  с НПЭ.

У свежих образцов интенсивность пиков на частотах 1000–1350  $cm^{-1}$  сравнительно невелика по сравнению с пиками на длинах волн 1390–1700 нм. Резкое изменение ИК спектра происходит в образцах, хранившихся 30 сут. Резко возрастает интенсивность пиков в области 1100–1300 нм, в то время как интенсивность пиков, связанных с колебаниями триазинового кольца в области 1400–1600 нм, практически не меняется. Так, интенсивность пика на частоте 1455  $cm^{-1}$  осталась неизменной (таблица). Структуры ИК спектров образцов, хранившихся год и 30 сут, практически идентичны, что согласуется с изменением интенсивности флуоресценции (рис. 1, б).

Рис. 7. Светлопольное ПЭМ изображение деградировавшего образца (а), ПЭМ ВР изображение закрученного края «листа» (поры отмечены белыми стрелками) (б) и двумерный спектр Фурье от этого участка (в)

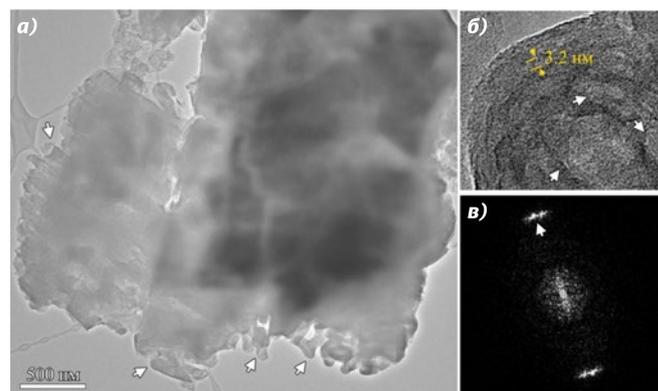
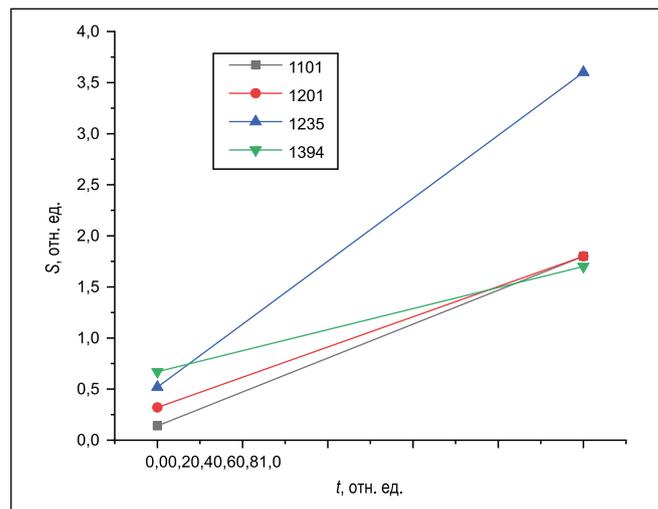


Рис. 8. Зависимость площади пиков  $S$  от времени хранения

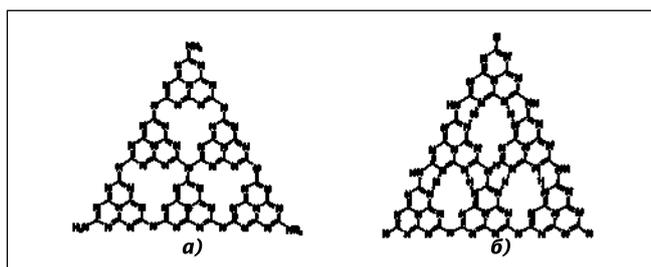


Интенсивности пиков с ярко выраженной динамикой – на частотах 1101, 1201, 1235 и 1394  $cm^{-1}$  – представлены на рис. 8. В работе [26] пики на частотах 1201 и 1236  $cm^{-1}$  приписываются колебаниям тригональной связи  $C-N(-C)-C$  или связывающего звена  $C-NH-C$ . Результаты настоящего исследования позволяют утверждать, что наличие этих пиков связано с включением водорода в тригональные связи  $C-N(-C)-C$  или в другие связи НПЭ (рис. 9). Из таблицы и рис. 8 видно, что наибольшие изменения претерпевают пики на частотах 1101, 1201 и 1235  $cm^{-1}$ . Так, интенсивность пика на 1101 меняется в 13 раз, интенсивность пика на 1201  $cm^{-1}$  возрастает в 5,6 раза, а пика на 1235  $cm^{-1}$  – в 7 раз. Очевидно, динамика этих пиков коррелирует с динамикой флуоресценции (рис. 1, б и 8). Соответственно, представляется наиболее вероятным следующий сценарий деградации флуоресценции. В свежих образцах связей с НПЭ много, поэтому уровень флуоресценции высокий. Пики на частотах 1101, 1201, 1235  $cm^{-1}$  соответствуют колебаниям  $C-N(-C)-C$  с НПЭ, в которые уже встроился водород. В те-

чение первых 30 сут число таких связей со встроенным водородом, как это показано на рис. 9, резко увеличивается. Это приводит к резкому снижению квантового выхода флуоресценции. Для установления деталей этого процесса необходимы дальнейшие исследования. Таким образом, после деградации, мы можем сказать, получаем не  $g-C_3N_4$ , а  $g-C_6N_9H_3$ . Подобная тенденция не подтверждается результатами ЭРМ. Однако, как уже было отмечено, образец декомпозируется под электронным пучком и результаты ЭРМ могут расходиться с реальной структурой. К тому же, стоит учитывать значительность ошибки в измерении лёгких элементов. Таким образом, ключевую роль в флуоресценции играют центры с НПЭ.

Очевидно, пик с центром на 1394  $cm^{-1}$  (скорее всего) с деградацией не связан, поскольку его интенсивность за 30 сут меняется лишь вдвое. Пик на 1624  $cm^{-1}$ , приписанный к ножничным  $NH_2$  колебаниям, и пик на 1678  $cm^{-1}$ , приписанный асимметричным  $NH_2$  колебаниям, также заметно меняются по площади, но не относятся напрямую к триазиновому кольцу.

Рис. 9. Модель структуры  $g-C_3N_4$ :  
 а – материал после синтеза;  
 б – деградировавший материал



Тем не менее мы предполагаем, что их влияние на флуоресценцию существенно, так как приписано к азотсодержащим группам.

Из рис. 8 отчётливо видна динамика уменьшения площади пиков, относящихся к *ОН* группе, на частоте  $3138\text{ см}^{-1}$ , что может быть связано с условиями хранения. По результатам ИК спектроскопии, прямого подтверждения влияния воды на флуоресцентные свойства материала нет. Модифицированный  $g-C_3N_4$ , покрытый полимерным слоем, дольше сохранял высокий квантовый выход, что говорит о прямом влиянии на флуоресценцию адсорбции воды [42]. Этот факт подтверждается и сушкой материала, так как после неё флуоресцентные свойства частично восстанавливаются. Увеличение относительных площадей пиков *C-N(H)* на частотах  $1389$  и  $1327\text{ см}^{-1}$ , относится, как мы предполагаем, к очагам изменения структуры. Мы считаем, что именно структурные изменения в областях с НПЭ влекут за собой изменения квантового выхода материала. Так, изменения в областях с НПЭ приводят к ухудшению проводимости материала [40]. Также заметны изменения колебания симметричного *CN* на частоте  $1201\text{ см}^{-1}$ , которые, скорее всего, связаны с изменением общей структуры.

Результаты ПЭМ (рис. 6 и 7) показывают, что деградация начинается с краёв материала и приводит к образованию пор и скручиванию «листов». Частичное улучшение квантового выхода после сушки деградировавшего образца может также быть связано с образованием нового  $g-C_3N_4$  из оставшегося после синтеза меламина, что мы и наблюдаем на РФА спектрах (рис. 5).

## Заключение

1. Впервые проведено систематическое исследование процесса деградации  $g-C_3N_4$  и подтверждено, что при длительном хранении  $g-C_3N_4$  посте-

пенно теряет свои флуоресцентные свойства.

2. Выявлено два периода деградации материала. Первый – длительностью 30 сут, критически влияющий на флуоресцентные свойства и характеризующийся потерей азотсодержащих групп и изменениями в центрах, связанными с НПЭ. Второй – характеризующийся медленной деградацией и сопровождающийся прежде всего абсорбцией воды.

3. Проведено исследование поведения пиков ИК спектров поглощения в процессе деградации.

4. Изучение изменения положения пиков ИК спектров поглощения позволяет дать объяснение деградации флуоресценции  $g-C_3N_4$ . При этом можно выявить три основных механизма деградации. Первый и третий – это присоединение водорода к центрам с НПЭ, что приводит к критическому изменению флуоресцентных свойств, а второй механизм – адсорбция воды, которая накапливается не только по поверхности материала, но и, возможно, проникает между слоями, что влечёт некоторое ухудшение флуоресценции. Глобальные изменения в материале, которые в основном связаны с центрами с НПЭ происходят из-за усиления водородных связей, которые влияют как на структуру, так и на флуоресцентные свойства материала.

## Благодарности

Исследование было поддержано Минобрнауки РФ (FFNS-2022–0008). В части электронно-микроскопических исследований и рентгенофазового анализа работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования уникальной научной установки «Лазерный нагрев в ячейках высокого давления» НТЦ УП РАН. Электронно-микроскопические исследования и рентгенофазо-

вый анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН». ИК спектроскопические исследования проведены на оборудовании ТИСНУМ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziebarth J., McGehee M. A theoretical and experimental investigation of light extraction from polymer light-emitting diodes // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97.
2. Porcu S. et al. Come to light: Detailed analysis of thermally treated Phenyl modified Carbon Nitride Polymorphs for bright phosphors in lighting applications // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 504.
3. Hatamie A., Marahel F., Sharifat A. Green synthesis of graphitic carbon nitride nanosheet ( $g-C_3N_4$ ) and using it as a label-free fluorosensor for detection of metronidazole via quenching of the fluorescence // *Talanta*. – 2018. – Vol. 176. – P. 518–525.
4. Iwano Y. et al. Study of Amorphous Carbon Nitride Films Aiming at White Light Emitting Devices // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 47. – P. 7842–7844.
5. Kozuno T. et al. Study of white-LED using amorphous carbon nitride grown by RF-sputtering and ECR-plasma CVD // *Journal of Light & Visual Environment*. – 2011. – Vol. 35.
6. Cao Q. et al. Visible-light induced emulsion photopolymerization with carbon nitride as a stabilizer and photoinitiator // *Polym. Chem*. – 2019. – Vol. 10. – P. 5315–5323.
7. Gu S. et al. Tailoring fluorescence emissions, quantum yields, and white light emitting from nitrogen-doped graphene and carbon nitride quantum dots // *Nanoscale* – 2019. – Vol. 11. – P. 16553–16561.
8. Lai C. et al. Synthesis and properties of carbon quantum dots and their research progress in cancer treatment // *Dyes and Pigments*. – 2021. – Vol. 196.
9. Rong M. et al. Study on the Ultrahigh Quantum Yield of Fluorescent P, O- $g-C_3N_4$  Nanodots and its Application in Cell Imaging // *Chemistry – a European Journal*. – 2016. – Vol. 22. – P. 9387–9395.
10. Zinin P.V. et al. Anomalous fluorescence of the spherical carbon nitride nanostructures // *Chemical Physics Letters*. – 2015. – Vol. 633. – P. 95–98.
11. Bogomolov A.B. et al. Synthesis of Fluorescent Composite Materials Based on Graphitic Carbon Nitride // *Optics and Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 128. – P. 920–923.
12. Li Y.Q., Zhang L.H., Gong H. Dynamic thermal degradation studies on amorphous carbon thin films // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – Vol. 79. – P. 677–683.
13. Kroke E. et al. Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic  $C_3N_4$  structures // *New Journal of Chemistry*. – 2002. – Vol. 26. – P. 508–512.

14. Williams A.T.R., Winfield S.A., Miller J.N. Relative fluorescence quantum yield using a computer controlled luminescence spectrometer // *Analyst*. – 1983. – Vol. 108. – P. 1067–1071.

15. Dixon J.M., Taniguchi M., Lindsey J.S. PhotochemCAD2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations // *Photochem. Photobiol.* – 2005. – Vol. 81, No. 1. – P. 212–213.

16. Zinin P.V. et al. Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase *Chemical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 472. – P. 69–73.

17. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королёв Ф.А. Методы спектрального анализа. – М.: МГУ, 1962.

18. Зайцев Е.В. Обработка инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния с помощью программного комплекса, созданного в среде Wolfram Mathematica // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Т. 31, № 8 (189). – P. 96–97.

19. Zinin P.V. et al. Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 472. – P. 69–73.

20. Крылов А.С., Втюрин А.Н., Герасимова Ю.В. Обработка данных инфракрасной Фурье-спектроскопии. Методическое пособие. – Красноярск: Институт физики СО РАН, 2015.

21. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67, Apr.

22. Fu Q., Cao C.-B., Zhu H.-S. A solvothermal synthetic route to prepare polycrystalline carbon nitride // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 314, No. 3–4. – P. 223–226.

23. Chebanenko M.I., Zakharova N.V., Popkov V.I. Synthesis and Visible-Light Photocatalytic Activity of Graphite-like Carbon Nitride Nanopowders // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2020. – Vol. 93, Apr. – P. 494–501.

24. Yuan X.H. et al. Combinatorial Vibration-Mode Assignment for the FTIR Spectrum of Crystalline Melamine: A Strategic Approach toward Theoretical IR Vibrational Calculations of Triazine-Based Compounds // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – Vol. 120, Sep. – P. 7427–7433.

25. Grabska J. et al. Distinct Difference in Sensitivity of NIR vs. IR Bands of Melamine to Inter-Molecular Interactions with Impact on Analytical Spectroscopy Explained by Anharmonic Quantum Mechanical Study // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Apr.

26. Xu J.Y. et al. Eosin Y-sensitized graphitic carbon nitride fabricated by heating urea for visible light photocatalytic hydrogen evolution: the effect of the pyrolysis temperature of

urea // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – P. 7657–7665.

27. Баглов А.В. и др. Структурные и фотолуминесцентные свойства графитоподобного нитрида углерода // *Физика и техника полупроводников* – 2020 – Vol. 54. – P. 176.

28. Zimmerman J.L. et al. Preparation of sphere-shaped nanoscale carbon nitride polymer // *Russian Chemical Bulletin*. – 2001. – Vol. 50, Nov. – P. 2020–2027.

29. Yu D.L. et al. Phase transformation of melamine at high pressure and temperature // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43. – P. 689–695.

30. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений (справочные материалы). – М.: МГУ, 2012.

31. Kong L.R. et al. Site-selected N vacancy of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalysis and physical mechanism // *Applied Materials Today* – 2018. – Vol. 13, Dec. – P. 329–338.

32. Chaplin M. Water Absorption Spectrum / *Web*, P. 1–6, 2013.

33. Li Y. et al. Raman spectroscopy and x-ray diffraction measurements on C60 compressed in a diamond anvil cell // *Phys. Rev. B*. – 2003. – Vol. 68. – P. 24106–24106.

34. Tyborski T. et al. Tunable optical transition in polymeric carbon nitrides synthesized via bulk thermal condensation // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24, No. 3. – P. 162201–162201.

35. Bredas J.L. Mind the gap! // *Materials Horizons*. – 2014. – Vol. 1. – P. 17–19.

36. Zhang Y.H. et al. Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3, Jun. – P. 8.

37. Gan Z.X. et al. The origins of the broadband photoluminescence from carbon nitrides and applications to white light emitting // *Nano Research*. – 2016. – Vol. 9, Jun. – P. 1801–1812.

38. Meek G.A. et al. Polaronic Relaxation by Three-Electron Bond Formation in Graphitic Carbon Nitrides // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 4023–4032.

39. McMillan P.F. et al. Graphitic carbon nitride C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>·HCl: Characterisation by UV and near-IR FT Raman spectroscopy // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182. – P. 2670–2677.

40. Kong L. et al. Site-selected N vacancy of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalysis and physical mechanism // *Applied Materials Today*. – 2018. – Vol. 13. – P. 329–338.

41. Finete V.L.M. et al. Characterization of newfound natural luminescent properties of melamine, and development and validation of a method of high performance liquid chromatography with fluorescence detection for its determination in kitchen plastic ware // *Talanta*. – 2014. – Vol. 123, Jun. – P. 128–134.

42. Porcu S. et al. Come to light: Detailed analysis of thermally treated Phenyl modified Carbon Nitride Polymorphs for bright phosphors in lighting applications // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 504. – P. 144330–144330.

43. Dunin-Borkowski R. et al. High-yield synthesis and optical properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 12343–12350.



**Богомолов Александр Борисович,**

инженер. Окончил в 2020 г. РТУ МИРЭА (МИТХТ) по направлению «Стандартизация и метрология». Аспирант НТЦ УП РАН 3-го года обучения. Область

научных интересов: флуоресцентные материалы



**Зинин Павел Валентинович,**

кандидат физ.-мат. наук. Окончил в 1980 г. физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. Ведущий научный сотрудник НТЦ УП РАН. Область научных интересов: угле-

родные материалы, физика высоких давлений



**Павлов Иван Сергеевич,**

аспирант Института кристаллографии им. А.В. Шубникова. Специалист по просвечивающей микроскопии. Область научных интересов: наноматериалы



**Галкин Артём Сергеевич,**

аспирант ТИСНУМ. Специалист по ИК спектроскопии



**Головин Андрей Леонидович,**

кандидат физ.-мат. наук. Учёный секретарь ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН