

ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕЛАМИНА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ CVD-ПОДОБНЫМ МЕТОДОМ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

Буй К.Д., магистрант, Фам В.Т., аспирант

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

Чубенко Е.Б. – канд. техн. наук, доцент

Аннотация. Проведено исследование влияния массы навески меламина на процесс синтеза тонкой пленки графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) на стеклянных подложках и монокристаллическом кремний методом химического осаждения из паровой фазы в инертной атмосфере аргона с использованием двухзонной печи. Полученный материал исследован методами оптической спектроскопии путем измерения спектров фотolumинесценции, поглощения и пропускания. Методом разложения спектров фотolumинесценции методом Гаусса были выделены отдельные излучательные переходы в $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Увеличение их энергии при уменьшении массы навески меламина указывает на изменение положения энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника, вызванное увеличением роли термического разложения в процессе роста пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается со снижением массы навески меламина с 2,67 до 2,71 эВ, что обусловлено увеличением степени полимеризации материала. Исследованные закономерности могут быть использованы для разработки технологии изготовления светоизлучающих устройств и фотокаталитических покрытий на основе тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Ключевые слова. графитоподобный нитрид углерода, фотolumинесценция, оптическая спектроскопия, тонкие пленки, меламина

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) относится к новому классу органических полупроводников. Он считается наиболее стабильным среди прочих соединений азота (N) и углерода (C). Благодаря ширине запрещенной зоны 2,7 эВ (при 300 К), соответствующей оптическому диапазону, удачному положению краев энергетических зон относительно потенциала

электрохимического восстановления водорода и кислорода, отсутствию атомов металлов в составе, низкой себестоимости, химической стойкости и нетоксичности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ применяется в качестве материала для фотокаталитического разложения органических загрязнителей в жидких средах, фотовосстановления водорода и CO_2 , электрокатализа и для изготовления датчиков [1].

Существует два основных типа кристаллического строения $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Первый тип, получаемый из расплава соли под высоким давлением, состоит из молекул s-триазина (ароматическое кольцо C_3N_3). Второй тип состоит из молекул три-s-триазина (C_6N_7), представляющих собой три объединенных друг с другом ароматических кольца. Термическая конденсация мономеров, например, меламина, циандиамида, дициандиамида, тиомочевины или мочевины, при температурах 450 – 625 °С приводит к образованию порошка или неупорядоченных слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с высокой концентрацией структурных дефектов. При этом возможность выбора прекурсоров и температуры синтеза позволяет управлять оптическими и электронными свойствами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [2].

В последнее время были предложены способы формирования пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на твердых подложках. Их можно разделить на два типа: подходы «сверху вниз» и «снизу вверх». Методы «сверху вниз» включают нанесение заранее приготовленных порошков $g\text{-C}_3\text{N}_4$ или нанослоев на подложку. Методы «снизу вверх» включают термическую конденсацию пара, микроконтактную печать, сольвотермальный метод и электроосаждение. Они способны обеспечить плотный контакт пленок с подложками. Даже ультразвуковая обработка не может отделить их. К методам синтеза «снизу вверх» относится так же химическое осаждение из паровой фазы (CVD), обладающее преимуществом контроля параметров, влияющих на процесс синтеза пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, таких как температура, скорость потока пара или масса прекурсора [3]. Разработка технологий получения тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ позволит использовать этот материал не только в качестве фотокатализатора, но и в оптоэлектронных приборах или фотогальванических элементах.

Для быстрой оценки свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ хорошо подходят методы оптической спектроскопии: исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ), пропускания и поглощения. На сегодняшний день опубликовано много работ, посвященных изучению зависимости фотолюминесценции от температуры, давления или влияния легирования $g\text{-C}_3\text{N}_4$. В настоящей работе методы оптической спектроскопии были использованы для исследования влияния концентрации исходных веществ на процесс синтеза тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ CVD-подобным методом осаждения [4] с использованием меламина в качестве прекурсора.

Для подготовки пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на различных подложках использовали CVD-подобный процесс, основанный на пиролизическом разложении меламина с последующей термической полимеризацией [4]. Процесс проводили в двухзонной печи в кварцевой трубе с внутренним диаметром 12 мм. Навеску прекурсора размещали в низкотемпературной зоне, нагреваемой до 350 °С. Масса меламина составляла 70, 130 и 400 мг. Формирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ происходило при постоянной температуре 600 °С в течение 50 мин. В процессе осаждения через трубу продували инертный газ-носитель – аргон (Ar). После завершения процесса синтеза кварцевая труба остывала естественным путем до температуры, близкой к комнатной. В качестве подложек для осаждения $g\text{-C}_3\text{N}_4$ использовали квадратные пластинки из стекла квадратной формы размером 10x10 мм (обозначены ниже, как Glass), пластины монокристаллического кремния, покрытого слоем термического оксида кремния толщиной 100 нм (обозначены как Si/SiO₂) и чистого монокристаллического кремния марки КДБ-10 (Si). На рисунке 1 представлена схема процесса синтеза тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

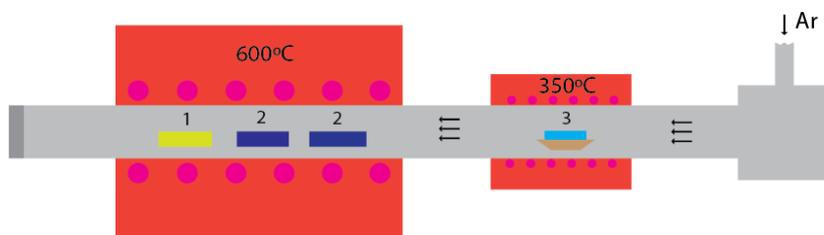


Рисунок 1 – Схема синтеза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом термического разложения меламина. 1 – стеклянная подложка, 2 – подложки из монокристаллического кремния, 3 – навеска меламина

ФЛ пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на подложках исследовали при комнатной температуре в условиях ее возбуждения монохроматическим излучением с длиной волны 345 нм, который выделялся из спектра излучения ксеноновой лампы мощностью 1 кВт с использованием монохроматора Solar TII DM 160. Спектр ФЛ регистрировали монохроматором-спектрографом Solar TII MS 7504i. Детектором излучения служила цифровая фотокамера, оснащенная кремниевой ПЗС матрицей Hamamatsu S7031. Спектры пропускания и отражения образцов в оптическом диапазоне исследовались на спектрофотометре Proscan MC121.

На рисунке 2, а приведены спектры ФЛ тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных на стеклянных и кремниевых подложках при различной массе навески меламина: 70, 130 и 400 мг. Из результатов,

приведенных на рисунке 2, а, видно, что максимальная интенсивность ФЛ полученных пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ наблюдается на подложках из монокристаллического кремния (Si). На подложках Si/SiO₂ она несколько уменьшается. Минимальная интенсивность ФЛ измерена на стеклянных подложках. Разница в форме спектров ФЛ незначительна при изменении массы меламина, но можно отметить смещение положения максимума ФЛ в длинноволновую область при увеличении массы навески прекурсора. Для детального анализа процессов рекомбинации в полученных пленках $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в соответствии с существующими представлениями о возможных излучательных переходах между энергетическими уровнями в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рисунок 2, б) было применено разложение спектров ФЛ на отдельные компоненты, имеющие форму симметричного распределения Гаусса, в программном обеспечении OriginPro. Зависимость положения пиков ФЛ от массы исходной навески меламина представлены на рисунке 3.

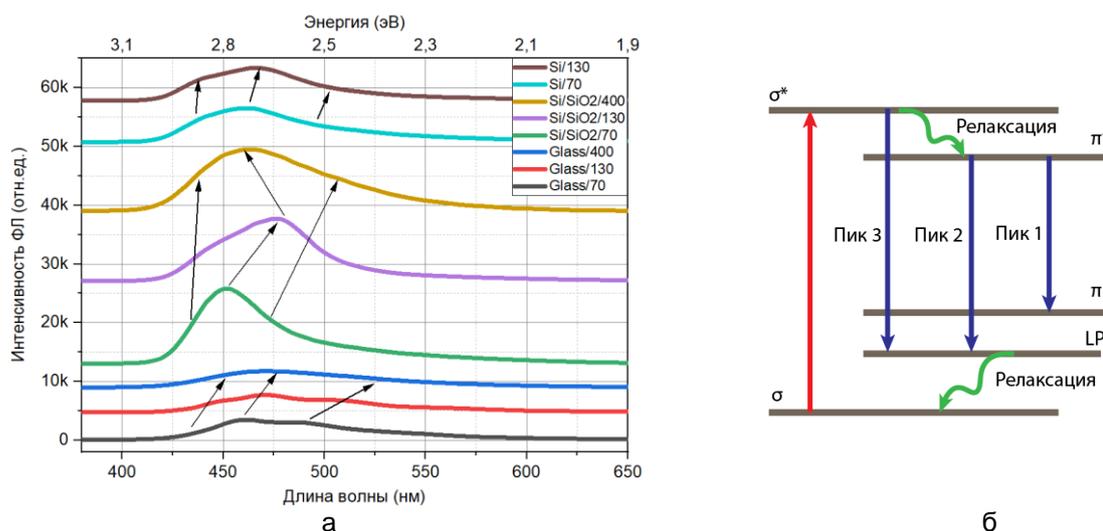


Рисунок 2 – Спектры ФЛ тонкой пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при разных условиях подложек и масс меламина (а), зонная диаграмма $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (б)

Процессы излучательной рекомбинации $g\text{-C}_3\text{N}_4$ включают несколько возможных переходов между энергетическими уровнями в зонной структуре полупроводника. Валентная зона $g\text{-C}_3\text{N}_4$ образована σ -связями с sp^3 -гибридизацией и π -связями C-N с sp^2 -гибридизацией (рисунок 2, б) [5]. Зона проводимости является результатом суперпозицией σ - и π -связей в возбужденном состоянии (обозначены σ^* и π^* соответственно) [5]. Переход от системы, образованной σ -связями, к энергетической системе, обусловленной наличием π -связей, происходит при увеличении степени полимеризации материала за счет образования большего числа связей между молекулами три-с-триазина и полимерными цепочками мелона [6]. В энергетической структуре материала обычно также присутствуют уровни, связанные с неподеленными электронными парами азота (LP), расположенные вблизи потолка валентной зоны в системе $\sigma\text{-}\sigma^*$, но ниже уровня, соответствующего π -связям. Поэтому наблюдаемые на спектрах ФЛ после разложения пики могут быть связаны с переходами $\pi^*\text{-}\pi$ (пик 1), $\pi^*\text{-}LP$ (пик 2), $\sigma^*\text{-}LP$ (пик 3) [5].

Графики на рисунке 3 показывают, что максимум энергии пиков для всех образцов уменьшается с увеличением массы навески меламина. На образцах, полученных на стеклянных подложках, также при малой массе меламина (70 и 130 мг) наблюдаются дополнительные пики при меньших энергиях в области 2,2 – 2,4 эВ.

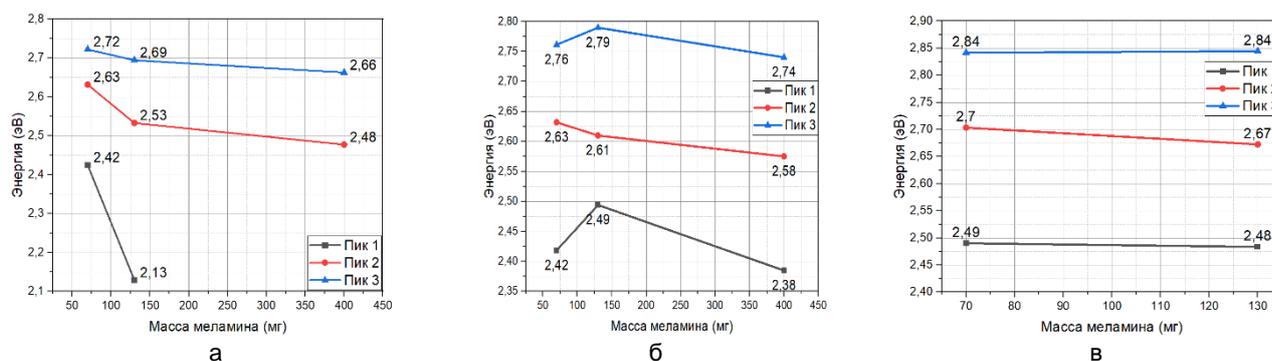


Рисунок 3 – Зависимость положения отдельных пиков ФЛ пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в зависимости от массы навески меламина на различных подложках Glass (а), Si/SiO₂ (б) и Si (в)

Также были сняты спектры поглощения и пропускания тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на стеклянных подложках, полученных при различной массе навески меламина (рисунок 4). Они показывают увеличение пропускания света при росте массы прекурсора меламина в диапазоне длин волн 450 – 800 нм (1,55 – 2,76 эВ). По полученным данным по методу Swanпоэля были рассчитаны показатель преломления n (рисунок 4, г) и толщина тонкой пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, равная 732, 1030 и 5667 нм для образцов, полученных при массе меламина 70, 130 и 400 мг, соответственно. Спектры поглощения, перестроенные в координатах Тауца, позволяют графическим методом определить значение энергии ширины запрещенной зоны $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (рисунок 4, в). Полученное таким образом значение непрямой запрещенной зоны увеличивается с ростом массы прекурсора и составляет 2,67, 2,68 и 2,71 эВ соответственно для массы навески меламина 70, 130 и 400 мг.

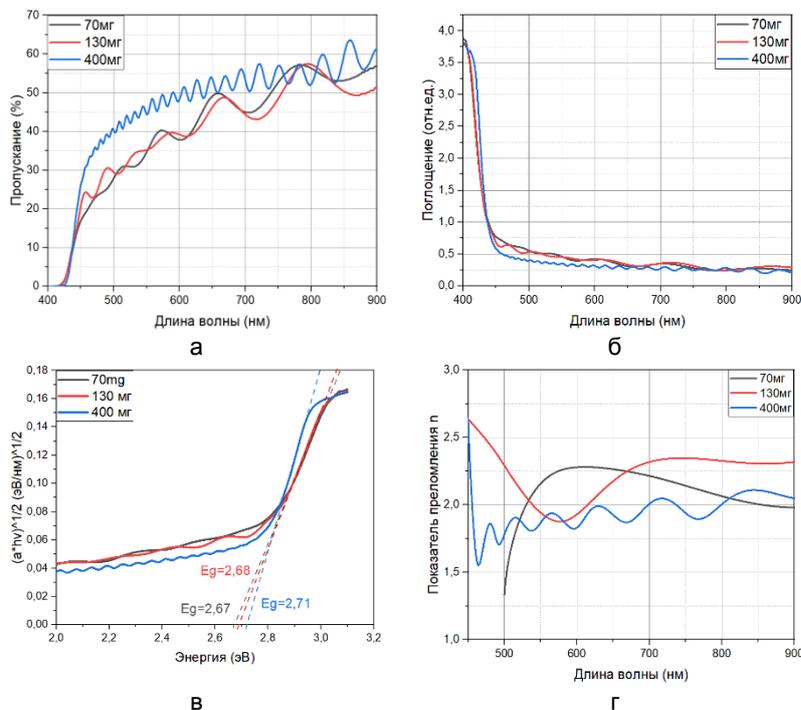


Рисунок 4 – Спектры пропускания (а), спектры поглощения в линейных координатах (б) и координатах Тауца (в), спектральная зависимость показателя преломления n (г) тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных на стеклянных подложках при различной массе навески меламина

Значение показателя преломления n , полученного из спектра пропускания тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на стеклянных подложках, рассчитывалось по формуле [6]:

$$n = \sqrt{2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} + \sqrt{\left(2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}\right)^2 - s^2}} \quad (1)$$

где T_M и T_m - касательные, огибающие интерференционные максимумы и минимумы спектра пропускания соответственно. Показатель преломления стеклянной подложки s был выбран равны 1,51.

Экспериментальные данные показывают, что изменение массы навески меламина приводит к изменению оптических свойств тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, формируемых на стеклянных и кремниевых подложках. Осаждение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в используемом методе происходило при испарении меламина в низкотемпературной зоне печи при 350 °С и последующем транспорте паров за счет движения газа носителя (Ar) и собственной диффузии. Процесс испарения длился достаточно длительное время (50 мин), в течение которого происходило практически полное испарение прекурсора, контролировавшееся по остаточной массе меламина после осаждения. Можно предположить, что навеска меньшей исходной массы предоставляла меньшую площадь испарения, поэтому скорость образования паров и их конденсации на поверхности подложки за счет меньшей концентрации пара у ее поверхности были меньше. Образующаяся в таких условиях пленка может характеризоваться большей степенью полимеризации [7], которая обычно приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны, наблюдавшемуся в исследованной серии образцов, полученных при различной массе навески меламина.

Формирование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ при заданной достаточно высокой температуре синтеза 600 °С протекает в условиях динамического баланса между полимеризацией мелона и разложением образующегося материала за счет испарения углеродсодержащих веществ [6]. Уменьшение давления паров меламин может увеличивать роль процессов разложения в формировании структуры и оптических свойств получаемых пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Сдвиг положения энергетических уровней в запрещенной зоне, соответствующих дефектам кристаллической структуры (в частности, LP), в пленках $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных с использованием навески меньшей массы, может приводит к изменению энергии оптических переходов, наблюдаемому по результатам математического анализ спектров ФЛ (рисунок 3). Однако необходимо также учесть возможное влияние эффекта интерференции, обычно возникающего при увеличении толщины тонкой пленки на подложке из других материалов, усложняющего результаты спектрального анализа ФЛ.

Таким образом, был проведен анализ влияния условий синтеза на оптические и структурные свойства тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, сформированных CVD-подобным методом на стеклянных подложках и монокристаллическом кремнии. Установлено, что при уменьшении массы исходной навески меламин, служившего в качестве источника материала для полимеризации $g\text{-C}_3\text{N}_4$, происходит сдвиг оптической ширины запрещенной зоны, определенной по спектрам пропускания в оптической диапозоне, в область меньших энергий. Это связано с увеличением степени полимеризации полупроводника, формируемого в условиях меньшей скорости роста при уменьшении давления паров меламин, скорость выделения которых убывает с массой навески прекурсора. Анализ спектров ФЛ путем разложения по методу Гаусса показал, что при изменении массы прекурсора происходит сдвиг энергии отдельных излучательных переходов, что может быть обусловлено изменением энергии связанных с дефектами кристаллической структуры уровней в запрещенной зоне $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Исследованные закономерности могут быть использованы для разработки технологии изготовления светоизлучающих устройств и фотокаталитических покрытий на основе тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных путем термического разложения меламин в CVD-подобном процессе.

Данная работа выполнена в рамках задания 1.4 ГПНИ Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список использованных источников:

1. Bian, J. Graphitic carbon nitride film: An emerging star for catalytic and optoelectronic applications / J. Bian, C. Huang, R.-Q. Zhang // *ChemSusChem*. – 2016. – Т.9, №19. – С.2723–2735.
2. Structural and photoluminescence properties of graphite-like carbon nitride / A.V. Baglov [et al.] // *Semiconductors*. – 2020. – Vol. 54, No. 2. – P.226–230.
3. Graphitic carbon nitride films: Emerging paradigm for versatile applications / C. Jia [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2020. – Т.12, №48. – С.53571–53591.
4. Chemical vapor deposition of 2D crystallized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ layered films / E. B. Chubenko [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2022. – Vol. 126, Iss. 9. – P. 4710–4714.
5. High-yield synthesis and optical properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ / Y. Yuan [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7, №29. – P.12343–12350.
6. Improvement of Swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films / Y. Jin [et al.] // *Optics express*. – 2017. – Vol. 25, №1. – P.440–451.
7. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts / A. Thomas [et al.] // *J. Mater. Chem*. – 2008. – Vol. 18. – P. 4893–4908.

UDC 535.3 + 543.4

INFLUENCE OF MELAMINE CONCENTRATION ON OPTICAL PROPERTIES OF THE GRAPHITIC CARBON NITRIDE THIN FILMS SYNTHESIZED IN CVD-LIKE PROCESS

Bui C.D. master student, Pham V.T. PhD student

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

Chubenko E.B. – PhD in Technical Science

Annotation. The effect of the weight of the melamine suspension on the synthesis of a thin film of graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) on glass substrates and single-crystal silicon by chemical vapor deposition in an inert argon atmosphere using a two-zone furnace was investigated. The obtained material was studied by optical spectroscopy by measuring the photoluminescence, absorption, and transmission spectra. Individual radiative transitions in $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were isolated by the method of decomposition of photoluminescence spectra by the Gaussian method. An increase in their energy with a decrease in the mass of the melamine sample indicates a change in the position of the energy levels in the band gap of the semiconductor caused by an increase in the role of thermal decomposition in the growth of the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ film. It is shown that the optical band gap decreases with a decrease in the weight of the melamine sample from 2.67 to 2.71 eV, which is due to an increase in the degree of polymerization of the material. The studied patterns can be used to develop a technology for manufacturing light-emitting devices and photocatalytic coatings based on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ thin films.

Keywords. graphitic carbon nitride, photoluminescence, optical spectroscopy, thin films, melamine