

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 538.958:542.06

Буй
Конг Доан

Оптические свойства
графитоподобного нитрида углерода

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы»

Научный руководитель
Чубенко Евгений Борисович
кандидат технических наук, доцент

Минск 2023

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **Чубенко Евгений Борисович**,
кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент: **Голосов Дмитрий Анатольевич**,
кандидат технических наук, доцент кафедры электронной техники и технологии учреждения образования «Белорусский государственный экономический университет»

Защита диссертации состоится «24» января 2023 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, б, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-26, e-mail: kafme@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в области микро- и наноэлектроники активно исследуются двумерные (2D) материалы со структурой, близкой к графиту. Такие материалы характеризуются слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между двумя соседними одномерными слоями и сильной ковалентной связью между атомами внутри каждого слоя, благодаря которым 2D материалы могут расслаиваться на нанолисты и тонкие пленки с малым количеством слоев и поддерживать свою целостность. Однослойные или многослойные пленки обладают уникальными физико-химическими свойствами: большим расстоянием между отдельными слоями, регулируемой шириной запрещенной зоны, большой активной площадью поверхности. Поэтому 2D материалы обладают хорошим потенциалом для применения в микро- и наноэлектронике, а также электронной промышленности.

Одним из таких уникальных слоистых материалов является графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), который можно рассматривать как графитовый материал с частичным замещением углерода азотом, состоящий из графитоподобных плоскостей, образованных π -связями атомов углерода и азота с sp^2 -гибридизацией. Для фотокаталитических и оптоэлектронных приложений величина запрещенной зоны и структура материала, в частности, размерность отдельных элементов, имеют важное значение. C_3N_4 имеет пять аллотропных модификаций: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, кубический, псевдокубический и $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ширина запрещенной зоны которых составляет соответственно 5,49, 4,85, 4,30, 4,13 и 2,7 эВ. Таким образом, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обладает наименьшей шириной запрещенной зоны и хорошо поглощает видимый свет, что обеспечивает возможность его широкого применения в фотокатализе. Для различных приложений, связанных с фотохимией $g\text{-C}_3\text{N}_4$, решающее значение имеют его оптические свойства, включающие поглощение, пропускание, отражение в ультрафиолетовом и видимом диапазоне, фотолюминесценцию и электрохемилюминесценцию. Изучение закономерностей, связывающих его оптические свойства со структурой, составом и параметрами процесса синтеза, также имеет важное значения для разработки оптоэлектронных устройств на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Поэтому целью магистерской диссертации являлось исследование закономерностей изменения оптических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ от параметров процесса синтеза методом пиролитического разложения прекурсоров с последующий термической полимеризацией, что должно позволить расширить область использования данного материала в электронике и в оптоэлектронике. Результат на антиплагиат составляет 99% оригинальности.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) хорошо известен как фотокаталитический материал, обладающий способностью расщеплять воду на кислород и водород, восстанавливать углекислый газ и разлагать загрязняющие вещества при облучении светом видимого диапазона. Однако оптическим свойствам этого материала в научно-технической литературе уделяется существенно меньше внимания, остаются не решенными вопросы, касающиеся происхождения наблюдаемых полос фотолюминесценции, влияние на них условий синтеза, состава и структуры синтезируемого материала. Поэтому для расширения областей практического использования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в центре внимания данной диссертационной работы являлось исследование именно оптических свойств этого материала.

Цель и задачи исследования

Целью магистерской диссертации является исследование закономерностей изменения оптических свойств графитоподобного нитрида углерода от параметров процесса синтеза методом пиролитического разложения прекурсоров с последующей термической полимеризацией.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести анализ научно-технической литературы по методам синтеза и оптическим свойствам графитоподобного нитрида углерода;
2. Разработать методику синтеза объемных структур и тонких пленок графитоподобного нитрида углерода;
3. Исследовать спектры пропускания и поглощения графитоподобного нитрида углерода в оптическом диапазоне;
4. Исследовать фотолюминесценцию графитоподобного нитрида углерода.

Объектом исследования являются объемные структуры и тонкие пленки графитоподобного нитрида углерода, полученные методом пиролитического разложения прекурсоров с последующей термической полимеризацией.

Предметом исследования являются фотолюминесценция, пропускание и поглощение объемных структур и тонких пленок графитоподобного нитрида углерода.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и

наноматериалы».

Информационная база исследования сформирована на основе научно-технической литературы, открытой информации, технических нормативно-правовых актов, сведений из электронных ресурсов, а также материалов научных конференций и семинаров.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния параметров процессов получения тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом пиролитического разложения меламина с последующей термической полимеризацией в различных условиях, на оптические свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$, включая спектры фотолюминесценции, пропускания и поглощения, определении энергии излучательных переходов в материале и расчете показателя преломления, коэффициента поглощения и ширины оптической запрещенной зоны.

Практическая значимость состоит в определении технологических параметров процесса получения тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом пиролитического разложения меламина с последующей термической полимеризацией, позволяющих получить покрытия с заданными оптическими свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Увеличение массы навески меламина с 70 до 400 мг, служащего в качестве прекурсора в процессе синтеза тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на стеклянных и кремниевых подложках методом пиролитического разложения при температуре 600 °С в двухзонной трубчатой печи в условиях инертной атмосферы аргона, приводит к связанному с уменьшением оптической ширины прямой запрещенной зоны от 2,9 до 2,87 эВ и, соответственно, энергии отдельных рекомбинационных процессов на 0,7 – 2,1 % за счет увеличения степени полимеризации материала снижению интенсивности фотолюминесценции и длинноволновому сдвигу положения максимума ее интенсивности, уменьшению коэффициента поглощения от 0,06 до 0,018 в диапазоне длин волн 450 – 800 нм, при достижении максимального значения показателя преломления, равного 2,5 в оптическом спектральном диапазоне при массе навески меламина 130 мг.

2. Температурная стабильность механических и оптических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного методом пиролитического разложения меламина, при повторном термическом отжиге в воздушной атмосфере определяется его структурной формой и типом материала подложки, что выражается в разложении и испарении тонкой пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, нанесенной на кремниевую подложку, при температуре 300 °С, в то время как тонкая пленка $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на

стеклянной подложке сохраняет свою целостность вплоть до 525 °С, а объемный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ – до 600 °С, при этом интегральный спектр фотолюминесценции сохраняет свою форму и интенсивность до температуры 500 °С, и, таким образом, определяется энергией связи пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с подложкой и отдельных слоев полупроводника между собой.

3. Увеличение температуры от 550 до 620 °С в процесс осаждения тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на стеклянные и кремниевые подложки методом быстрого термического отжига меламина в воздушной атмосфере приводит к незначительному изменению оптической ширины запрещенной зоны и сдвигу максимума интенсивности фотолюминесценции в пределах 475 – 480 нм, при одновременном уменьшении энергию отдельных излучательных переходов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на 3,2 – 7 % для пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных на кремневых подложках, увеличению пропускания на 20 % при длине волны больше 440 нм и температуре синтеза от 575 °С, увеличению показателя преломления с 2 до 2,4 по мере повышения температуры синтеза, уменьшения коэффициента поглощения с 0,03 до 0,01 при температуре выше 600 °С.

Теоретическая значимость диссертации заключается в разработке процесса синтеза тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и методике расчета оптических параметров из спектров пропускания.

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов

Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на 58-й научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов БГУИР (18 – 22 апреля 2022 г.) и XII Международной научной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (21 – 23 сентября 2022 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликована 1 статья в рецензируемом научно-техническом журнале и 3 доклада в материалах научных конференций. Общий объем публикаций составляет 1,5 авторских листов.

Структура и объем диссертации

Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, общей характеристики работы, трех глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Общий объем диссертации – 92 страницы. Работа содержит 7 таблиц, 43 рисунка. Библиографический список включает 70 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние развития областей применения графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) в электронике и в оптоэлектронике, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматриваются особенности применения и основные тенденции в разработке методов синтеза и исследовании структуры $g\text{-C}_3\text{N}_4$. При рассмотрении оптических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ показано различие между тонкими пленками и объемным материалом, а также проанализировано влияние других факторов, таких как толщина пленки или условия синтеза. Также рассмотрены возможности управления оптическими свойствами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путем изменения условий синтеза.

Вторая глава посвящена описанию использованные методики и установки для исследования морфологии, структуры пленок, атомного состава, спектров фотолюминесценции, пропускания и поглощения $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Также представлена методика определения показателя преломления, коэффициента затухания, ширины запрещенной зоны и толщины тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из спектров пропускания методом Свейнпола.

В **третьей главе** представлены результаты исследования закономерностей влияния параметров процесса синтеза тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ CVD-подобным методом в двухзонной печи в инертной атмосфере аргона на его фотолюминесцентные свойства, пропускание и поглощение в оптическом диапазоне.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования закономерностей влияния температуры синтеза на оптических свойства – фотолюминесценцию, пропускание, поглощение, оптическую ширину запрещенной зоны и коэффициент преломления тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных методом быстрого термического отжига меламина в воздушной атмосфере.

Приложения содержат копии авторских публикаций по теме диссертации и результаты проверки работы в системе «Антиплагиат».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе получены следующие основные научные результаты:

1. Экспериментально установлено, что увеличение массы меламина с 70 до 400 мг, использованного в качестве прекурсора при формировании тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом пиролитического разложения CVD-подобным методом в кварцевой трубчатой печи с двухзонным нагревом на стеклянных и кремниевых подложках, приводит к уменьшению спектральной интенсивности и длинноволновому сдвигу положения максимума интенсивности пика ФЛ, которое выражается в уменьшении энергии отдельных рекомбинационных процессов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, выделенных путем разложения интегрального спектра ФЛ на отдельные полосы, имеющие нормальное гауссово распределение, на 0,7 – 2,1 %.

2. Анализ методом Свейнпола спектров пропускания и поглощения синтезированных тонких пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, осажденных на стеклянные подложках, показал, что с ростом массы прекурсора происходит уменьшение поглощения в диапазоне длин волн 450 – 800 нм (при массе навески меламина 400 мг), показатель преломления стабилизируется около 2,5 при массе исходной навески меламина 130 мг, а коэффициент поглощения (экстинкции) уменьшается от 0,06 до 0,018, при этом ширина прямой оптической запрещенной зоны уменьшается от 2,9 до 2,87 эВ, а непрямой – увеличивается от 2,68 до 2,74 эВ, что связано с увеличением степени полимеризации материала, приводящей к изменению его энергетической структуры.

3. При исследовании влияния повторного отжига при температуре 100 – 600 °С на стабильность оптических и структурных свойств тонких пленок и объемного $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных методом пиролитического разложения меламина, было установлено, что ФЛ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ остается практически неизменной пока температура повторного отжига не превышает 500 °С, в то время как механическая температурная стабильность материала зависит от его формы – объемной или пленочной – и типа подложки, что приводит к разложению пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, нанесенной на поверхность монокристаллического кремния при 300 °С, на стеклянную подложку при 525 °С, а объемный материал сохраняет свою структуры и при более высоких температурах обработки.

4. Тонкие пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученные на стеклянных и кремниевых подложках методом быстрого термического отжига в присутствии меламина в открытой емкости с пористой мембраной (фильтр Шотта), демонстрируют незначительную зависимость положения максимума интегрального спектра ФЛ, изменяющегося в пределах 475 – 480 нм, при увеличении температуры

процесса от 550 до 620 °С, в то время как структура спектра претерпевает существенную перестройку, так как энергия отдельных излучательных переходов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ снижается на 3,2 – 7 % для кремневых подложек.

5. Результаты исследования спектров пропускания и поглощения пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных на стеклянных подложках методом быстрого термического отжига, и их анализ методом Свейнпола указывают, что их пропускание увеличивается на 20 % в при длине волны света больше 440 нм при температуре синтеза от 575 °С, показатель преломления не изменяется при длине волны более 500 нм и постепенно увеличивается с 2 до 2,4 по мере повышения температуры синтеза, коэффициент поглощения (экстинкции) не изменяется при температурах синтеза 575 – 600 °С, но постепенно уменьшается с 0,03 до 0,01 при дальнейшем повышении температуры синтеза. Также установлено, что для данных структур увеличение температуры синтеза незначительно влияет на энергию ширины оптической запрещенной зоны, которая составляет 2,95 – 2,98 эВ для прямой структуры зон и 2,77 – 2,79 эВ для не прямой.

6. Повторный отжиг пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных на стеклянных подложках методом быстрого термического отжига, в воздушной атмосфере при температуре 575°С и в течение 3 – 7 минут приводит к изменению интенсивности ФЛ, достигающей минимума при продолжительности отжига 5 мин, и снижению энергии излучательных переходов, также достигающей минимальных значений при повторном отжиге в течение 5 минут.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1-А. Буй, К.Д. Влияния концентрации меламина на оптические свойства синтезированных CVD-подобным методом тонких пленок графитоподобного нитрида углерода / К.Д. Буй, В.Т. Фам // 58-я науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР. – Минск: БГУИР. – 2022. – С. 24–28.

2-А. Фам, В.Т. Вольт-амперные характеристики структур из многослойных пленок графитоподобного нитрида углерода / В.Т. Фам, К.Д. Буй // 58-я науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР. – Минск: БГУИР. – 2022. – С. 10–13.

3-А. Bui, C.D. Optical properties of g-C₃N₄ thin films / C.D. Bui // XII Международной научной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». – Минск: ИТМО. – 2022. – С. 64–69.

4-А. Chubenko, E.B. Rapid chemical vapor deposition of graphitic carbon nitride films / E.B. Chubenko, S.E. Maximov, C.D. Bui, V.T. Pham, V.E. Borisenko / Materialia. – 2023. – under revision.