

УДК 535.58

АНИЗОТРОПНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

© 2022 г. Л. В. Котова^{1, *}, Л. А. Алтынбаев², М. О. Жукова¹, Б. Т. Хоган^{3, 4},
А. Балдычева³, М. А. Калитеевский^{1, 5}, В. П. Кочерешко²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Национальный исследовательский университет ИТМО”, Санкт-Петербург, Россия

³Эксетерский университет, Инженерный факультет, Эксетер, Великобритания

⁴Оулуский университет, ОПМИ, Оулу, Финляндия

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки

“Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет
имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 08.10.2021 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы спектры пропускания, отражения и фотолюминесценции пленок гексагонального нитрида бора толщиной в несколько моноатомных слоев, изготовленных путем расщепления объемных образцов в ультразвуковой ванне. Установлена однородность полученных образцов с помощью исследования сканирующей электронной микроскопии. Измерены спектральные зависимости линейной и круговой поляризации прошедшего через образец света. Исследование параметров Стокса прошедшего света через образец позволило установить наличие скрытой анизотропии оптических свойств пленок нитрида бора. Статистический анализ изображений оптической микроскопии показал макроскопическое распределение плотности частиц с упорядочением, соответствующим оптической оси, наблюдаемой в поляризации.

DOI: 10.31857/S0367676522070171

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к атомно-тонким (2D) материалам экспоненциально возрос с тех пор, как впервые были опубликованы сообщения об уникальных свойствах графена. Исследователи расширили семейство известных 2D-материалов, включив, среди прочего, класс двумерных неорганических соединений MXene, дихалькогениды переходных металлов (TMDs) и нитрид бора (BN). Разнообразные свойства 2D-материалов в сочетании с их ультратонкой природой открывают перспективу создания ван-дер-ваальсовых гетероструктур, в которых различные двумерные материалы уложены послойно [1], и предлагают возможность формирования гетероструктур с огромным потенциалом. Такие структуры благодаря сильной ковалентной связи внутри слоев и относительно слабой связи между слоями сохраняют многие свойства исходных материалов, при этом могут и приобретать совершенно новые свойства. При создании гетероструктур, благодаря слабой ван-

дер-ваальсовой связи между слоями не нужно заботиться о согласовании параметров решетки, что позволяет использовать весь спектр двумерных материалов, невзирая на величину постоянной решетки.

2D-материалы можно синтезировать двумя принципиальными способами: сверху вниз и снизу вверх. С помощью методов “снизу вверх” (таких как химическое осаждение из газовой фазы или молекулярно-пучковая эпитаксия) можно получать высококачественные 2D-материалы на относительно больших площадях, но они трудоемки, энергоемки и дороги. Нисходящие методы включают расслаивание объемного кристалла. Самая простая и распространенная технология отслаивания объемных кристаллов – это механическое расщепление слоев с помощью липкой ленты, так называемая “скотч-технология”. Этот метод позволяет получать монослойные монокристаллы с очень небольшим количеством дефектов. Однако размер отдельных монослойных

хлопьев, как правило, невелик. Если выход невелик, так что метод нельзя легко масштабировать для массового производства. Следовательно, разрабатываются новые методы для преодоления этих соответствующих производственных барьеров.

Одной из наиболее перспективных развивающихся технологий, лишенных этих недостатков, является отделение тонких слоев от объемного кристалла с помощью ультразвуковой обработки в жидкости. Этот метод может быть легко применен к объемным кристаллам, где межслоевые взаимодействия слабее, чем внутрислойные. Объемные кристаллы диспергируются в растворителе, через который распространяются ультразвуковые волны. Энергия ультразвуковых волн вызывает кавитацию внутри объемного кристалла, что приводит к расслоению. Однако такая технология также не лишена недостатков. В результате получается раствор, содержащий хлопья разного размера и толщины, которые затем можно разделить центрифугированием и фракционированием раствора.

Объемный гексагональный нитрид бора (h-BN) имеет слоистую структуру, аналогичную графиту, которая может легко расслаиваться, давая более тонкие кристаллы вплоть до монослоя. Поскольку межслоевые взаимодействия в h-BN слабые по сравнению с межслоевыми ковалентными связями, расщепление происходит относительно легко. Монослой (2D) h-BN стабилен, с графеноподобной структурой решетки, состоящей из чередующихся атомов бора и азота. h-BN является привлекательным материалом для барьерных слоев в гетероструктурах, поскольку он является одним из самых прочных из известных электроизоляционных материалов со значительными перспективами применения в наноэлектронике [2] и оптоэлектронике [3].

В этой работе тонкие пленки гексагонального нитрида бора были получены путем расслаивания объемных кристаллов h-BN ультразвуком. Была проведена экспериментальное исследование этих образцов с помощью различных оптических методов. В частности, исследовались спектры фотолюминесценции при возбуждении с разной энергией, спектры отражения и пропускания, зависимости параметров Стокса прошедшего через образец света при нормальном падении в линейной и циркулярной поляризациях.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гексагональный нитрид бора представляет собой полупроводник с прямой запрещенной зоной ~ 5.9 эВ и широко используется в качестве изолятора для создания 2D-гетероструктур со сверхвысокой подвижностью, состоящих из различных типов 2D-полупроводников (например, WSe₂,

MoSe₂ и т.д.). Монокристаллический h-BN – отличный изолятор, который характеризуется очень большим пробивным напряжением (>0.4 В · нм⁻¹). Гексагональная фаза слоистой структуры имеет температуру плавления $T > 3000$ К при относительно низкой плотности (2250 кг · м⁻³).

Тонкие пленки из гексагонального нитрида бора были приготовлены на подложках из полиэтилентерефталата (ПЭТ) следующим способом. Объемный порошок кристаллического h-BN первоначально диспергировали в химическом стакане, содержащем смеси изопропанола и деионизированной воды в соотношении 60 : 40. Дисперсию обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (James Products 120 W High Power 2790 ml Ultrasonic Cleaner) мощностью 120 Вт, заполненной деионизированной водой, при начальной температуре 298 К. Пятичасовые периоды обработки ультразвуком, разделенные на 30 мин каждый, чтобы предотвратить чрезмерный нагрев растворителя и обеспечить достаточную степень расслоения из объемных кристаллов. Затем частично расслоенную дисперсию подвергали центрифугированию в течение 10 мин при 2000 об./мин для осаждения остаточного материала и более крупных частиц, сужая распределение размеров частиц и отдавая предпочтение более тонким частицам. Дисперсию фракционировали для экстракции надосадочной жидкости, гарантируя, что остались только частицы подходящего размера. Затем ее сушили в вакууме (0.1 атм, 343 К) на линии Шленка для полного удаления смеси растворителей. 606 мг полученного порошка затем повторно диспергировали в 12 мл изопропанола, смешанного с 8 мл деионизированной воды, с получением раствора с известной концентрацией около 30 мг · мл⁻¹. Этот повторно диспергированный раствор обрабатывали ультразвуком в течение следующих 30 мин для обеспечения однородной дисперсии.

Для получения однородных тонких пленок из уложенных друг на друга слоев многослойного h-BN повторно диспергированный раствор фильтровали через микропористую (поры диаметром ~ 0.2 мкм) PTFE политетрафторэтиленовую мембрану. Пленки оксида графена и дисульфида молибдена, полученные с помощью данной методики, широко исследовались, и было показано, что такая технология изготовления различных двумерных материалов дает высокое качество [4–8]. Перенос тонких пленок, полученных при фильтрации дисперсии, достигали в соответствии с ранее описанным способом [9–11]. Мембрану переносили на желаемую подложку, при этом отфильтрованный 2D-материал контактировал с подложкой. Для смачивания мембраны использовался изопропанол. Затем субстрат нагревался до 70°C, изопропанол выпаривался, выво-

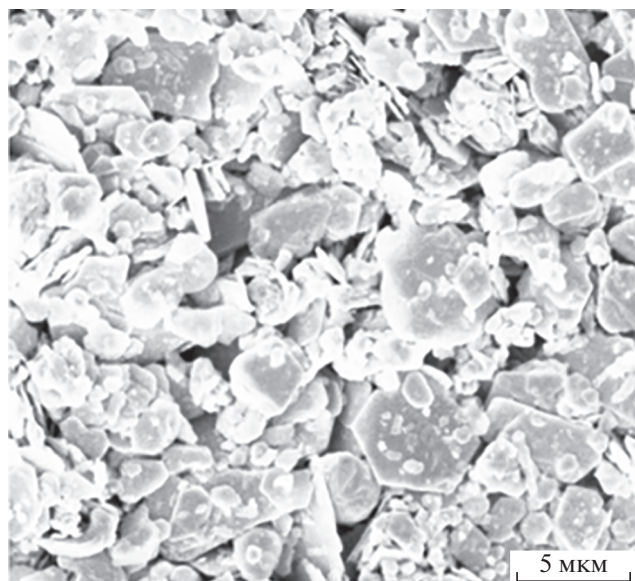


Рис. 1. Изображения поверхности образца при увеличении сканирующего электронного микроскопа. Масштаб увеличения показан на рисунке.

бодая h-BN из мембраны. Этот процесс совместим со многими различными подложками. Полученные таким образом тонкие пленки размером в 1 см^2 были успешно перенесены на подложку для дальнейших измерений. Средняя общая толщина полученных пленок (сформированных из уложенных друг на друга отдельных тонких частиц h-BN) составляла около 5 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример изображения поверхности полученных образцов при увеличении представлен на рис. 1. Снимок поверхности дает информацию о том, что данный образец состоит из тонких кристаллических пластинок h-BN с поперечными размерами до 5 мкм и толщиной от 1 до 10 монослоев. Визуально, отдельные кристаллы распределены полностью хаотично. На поверхности образца нет четко выделенных направлений ни в масштабе сотен микрон, ни в масштабе микрон. Рамановский спектр тонкой пленки показал, что кристаллическая структура соответствует структуре идеальных кристаллов h-BN. В то же время наблюдалось интенсивное фоновое рассеяние, свидетельствующее о высокой плотности дефектов в пленке в целом. На рис. 1 видно, что образец выглядит матовым, поскольку на поверхности наблюдалось сильное рэлеевское рассеяние света. Измерены спектры рэлеевского рассеяния для линейно поляризованного света в зависимости от угла падения ϕ . Спектры не имели никакой структуры, за исключением одного ши-

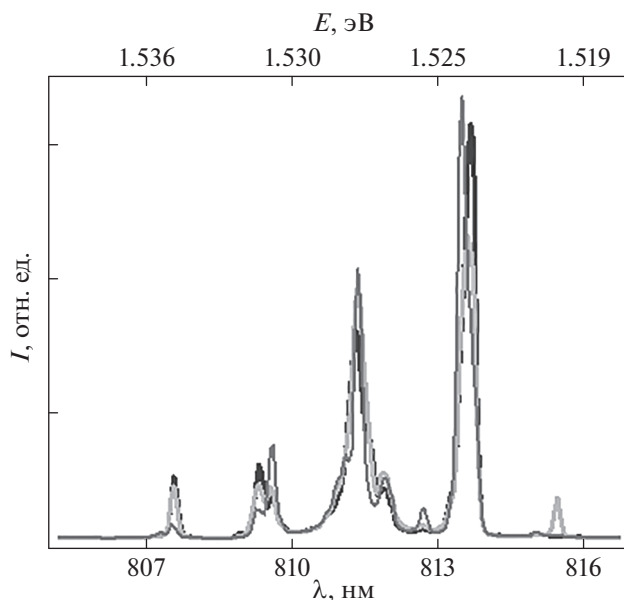


Рис. 2. Спектр ФЛ при возбуждении энергией ниже края фундаментального поглощения идеального кристалла h-BN (532 нм). $T = 300 \text{ К}$.

рокого максимума шириной 1 эВ при энергии 1.7 эВ. В зависимости от угла падения ϕ качественных отличий спектров не было, за исключением изменения полной интенсивности.

Спектры фотолюминесценции, пропускания и отражения поляризованного света от данных образцов получены экспериментально. Для возбуждения спектров фотолюминесценции (ФЛ) использовались лазеры с излучением на длинах волн $\lambda = 244 \text{ нм}$ (5.08 эВ), $\lambda = 532 \text{ нм}$ (2.33 эВ) и $\lambda = 662 \text{ нм}$ (1.87 эВ). При регистрации спектров пропускания и отражения использовалась галогенная лампа.

В спектрах ФЛ при возбуждении с длиной волны 224 нм, выше непрямого края запрещенной зоны, наблюдалась широкая полоса ФЛ, шириной порядка 1 эВ с максимумом на энергии 3.6 эВ. При возбуждении на энергиях ниже края фундаментального поглощения идеального кристалла h-BN, также наблюдался набор узких линий в области энергий $\sim 1.5 \text{ эВ}$ (рис. 2). Наличие полос излучения в глубине запрещенной зоны указывает на возможность их связи с глубокими примесями, а также с центрами окраски. Зависимость спектра ФЛ от энергии возбуждающего света, указывает на то, что наряду с переходами зона–вакансия наблюдаются и внутрицентровые переходы. Расчеты показывают, что положение максимумов ФЛ тонких пленок коррелирует с энергиями перехода на энергетические уровни центров окраски [12, 13].

Наблюдалось сильное поглощение в области внутри запрещенной зоны h-BN, уже на энергиях

выше 3 эВ, со слабо выраженной структурой в спектрах пропускания. В области прозрачности от 1.3 до 3.0 эВ не наблюдалось интерференционных особенностей, что говорит о заметном изменении толщины образца на масштабах порядка размера светового пучка (~1 мм).

Измерены спектры пропускания поляризованного света в области прозрачности исследуемых образцов, получены параметры Стокса прошедшего через образец света: степень циркулярной поляризации (рис. 3), степень линейной поляризации методикой, описанной в работе [14]. Из полученных данных следует вывод, что во всем измеренном спектральном диапазоне наблюдается явление двулучепреломления света. При прохождении линейно поляризованного света через образец он приобретает компоненту циркулярной поляризации, то есть наблюдается конверсия. Степень циркулярной поляризации меняет знак на длине волны 550 нм. Это изотропная точка в спектре, в которой знак двулучепреломления меняется. В это же время эффект достигает максимума на длине волны $\lambda \sim 650$ нм. Проведены измерения двулучепреломления в зависимости от точки на образце. Установлено, что направление оптической оси не меняется по всей площади образца (~1 см²).

При расщеплении в ультразвуковой ванне объемных кристаллов h-BN полученные микроскопические кристаллики в результате разрыва химических связей электризуются и, при осаждении, они слипаются неким упорядоченным образом в соответствии с направлением дипольного момента. В результате в распределении микрокристаллов их плотность в разных направлениях оказывается различной. На глаз это, возможно, не заметно, но в поляризации проявляется. Фактически, при электризации таких диэлектрических кристаллов для упорядочения электростатические поля могут оказаться достаточными.

Установлено, что явление двулучепреломления вызвано наличием выделенной оптической оси в исследуемом образце. Появление оптической оси в поликристаллическом образце могло быть вызвано одной из двух причин: анизотропией самих отдельных частиц или анизотропией их коллективного распределения [15]. Исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии показало однородность полученных образцов, однако исследование параметров Стокса прошедшего через образец света позволило установить наличие скрытой анизотропии оптических свойств этих пленок. Также установлена сопоставленность оптической оси по всей площади образца. Что указывает на наличие причины анизотропии не в свойствах отдельных кристалликов, а их общности для всего образца. Проверено, что сама подложка исследуемых образцов опти-

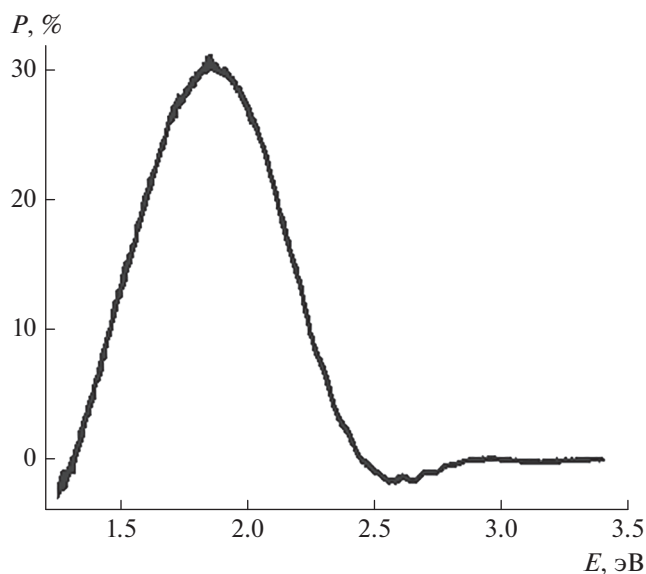


Рис. 3. Спектральная зависимость степени циркулярной поляризации пропускания P образца h-BN. $T = 300$ К.

чески изотропна. Результаты изменений отраженного/рассеянного от образца света показали, в отличие от описанного в работе [16, 17] случая, наклон микрокристаллов в тонкой пленке хаотичен. Наличие скрытого порядка в неупорядоченной структуре может говорить, о том, что мы имеем дело с конечной системой микрокристаллов без полного усреднения свойств. Подобный случай, когда отсутствовала “видимая” анизотропия, но имело место анизотропное рассеяние света, моделировался и теоретически анализировался в статье [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью технологии расщепления объемных образцов в ультразвуковой ванне были изготовлены тонкие пленки гексагонального нитрида бора толщиной в несколько моноатомных слоев. Исследовались спектры пропускания, отражения и фотолюминесценции от таких пленок в области ниже края фундаментального поглощения. Измерены спектральные зависимости линейной и циркулярной поляризации прошедшего через образец света. Исследование с помощью СЭМ показало отсутствие заметных выделенных направлений в образце. Однако при исследовании параметров Стокса прошедшего через образец света обнаружилось явление двулучепреломления. Установлено, что оптические оси сопоставлены по всей площади образца, при этом рассеянный образцом свет не поляризован. Это указывает на то, что причина наблюдаемой анизотропии заключается не в свойствах отдельных микрокри-

сталлов, а общая для всего образца и связана с анизотропией фактора заполнения. Статистический анализ оптических изображений подтверждает, что тонкие пленки демонстрируют макроскопическое упорядочение распределений плотности в том же направлении, что и оптическая ось.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRM-2020-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Grigorieva I.V. // Nature. 2013. V. 499. P. 419.
2. Moon P., Koshino M. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. No. 15. Art. No. 155406.
3. Ronning C., Banks A.D., McCarson B.L. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. No. 9. P. 5046.
4. Hogan B.T., Kovalska E., Zhukova M.O. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. No. 36. Art. No. 16886.
5. Akbari A., Sheath P., Martin S.T. et al. // Nature Commun. 2016. V. 7. Art. No. 10891.
6. Fu K., Wang Y., Yan C. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. No. 13. P. 2587.
7. Jalili R., Aminorroaya-Yamini S., Benedetti T.M. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. No. 38. Art. No. 16862.
8. Shaban P., Oparin E., Zhukova M. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2300. Art. No. 020111.
9. Hogan B.T., Kovalska E., Craciun M.F., Baldycheva A. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. No. 43. Art. No. 11185.
10. Shin D.-W., Barnes M.D., Walsh K. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. No. 39. Art. No. 1802953.
11. Zhukova M.O., Hogan B.T., Oparin E.N. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. Art. No. 225.
12. Гриняев С.Н., Конусов Ф.В., Лопатин В.В. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 275; Grinyaev S.N., Konusov F.V., Lopatin V.V. // Phys. Solid State. 2002. V. 44. No. 2. P. 286.
13. Ngwenya T. B., Ukpang A.M., Chetty N. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. No. 24. Art. No. 245425.
14. Kotova L.V., Platonov A.V., Kats V.N. et al. // Phys. Stat. Sol. B. 2019. V. 256. No. 6. Art. No. 1800665.
15. Jacucci G., Bertolotti J., Vignolini S. // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. No. 23. Art. No. 1900980.
16. Kotova L.V., Platonov A.V., Poshakinsky A.V., Shubina T.V. // Semiconductors. 2020. V. 54. No. 11. P. 1509.
17. Kotova L.V., Rakhlin M.V., Galimov A.I. et al. // Nanoscale. 2021. V. 13. No. 41. Art. No. 17566.

Anisotropic optical properties of hexagonal boron nitride films

L. V. Kotova^{a, *}, L. A. Altynbaev^b, M. O. Zhukova^a, B. T. Hogan^{c, d}, A. Baldycheva^c,
M. A. Kaliteevski^{a, e}, V. P. Kochereshko^b

^a Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

^b ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia

^c University of Exeter, Department of Engineering, Exeter, EX4 4QF UK

^d University of Oulu, OPEM, ITEE, Oulu, 90014 Finland

^e Alferov Academic University of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Transmission, reflection, and photoluminescence spectra from thin films of hexagonal boron nitride with a thickness of several monatomic layers prepared by splitting bulk samples in an ultrasonic bath were studied. The homogeneity of the obtained samples was established using scanning electron microscopy. The spectral dependences of the linear and circular polarization of the light transmitted through the sample were measured. Investigation of the Stokes parameters of the transmitted light through the sample made it possible to establish the presence of latent anisotropy of the optical properties of boron nitride films.