

## TDK DOLGOZAT

# Ponthibák keresése hexagonális bór-nitrid (h-BN) nanorétegekben

Vargha Noémi

Témavezető: Dr. Fabien Massabuau,

Cambridge Centre for Gallium Nitride

Tanszéki konzulens: Dr. Halbritter András,

Fizika Tanszék

2018



UNIVERSITY OF  
CAMBRIDGE



# Abstract

Hexagonal boron-nitride (h-BN) has a wide band gap (ca. 6 eV) that makes it suitable to be used as an insulator but also as a semi-conductor. Research in the past 10 years has shown that h-BN is not only a photoluminescent material but it can emit a single photon. This property may make it suitable for quantum computing devices. Nowadays, most research on h-BN is focused on the tunability of single photon emission. However, the exact mechanism at the crystal structure-level behind this phenomenon is not yet known.

The main object of this work is to determine the single photon sources within the material and to gain a better understanding of their properties. The characterisation is done by various techniques and experimental devices, based on the atomic force microscopy (AFM). A secondary purpose of the project is the elaboration of a recent microscopic examination technique called photo-conductive atomic force microscopy (PC-AFM). This technique enables probing of the electronic properties of a material under optical excitation conditions thereby it is particularly suited for the study of semiconductor materials.

For the h-BN, PC-AFM may allow us to understand light absorption, carrier generation and carrier transport processes at the nanoscale, accessing the impact of defects, device inhomogeneities and deliberately engineered nanostructures on the local band structure. This can provide unique insights into the operation of diverse optoelectronic devices, and the technique could even be adapted to address the operation of electronic devices such as high electron mobility transistors.

# Kivonat

A hexagonális bór-nitrid (h-BN) széles tiltott sávjának (kb. 6 eV) köszönhetően jó szigetelő, de félvezetőként is gyakran használt anyag. Az elmúlt 10 év kutatásai azt mutatják, hogy a h-BN amellett, hogy fotolumineszcens tulajdonságokat mutat, megfelelő körülmények között akár egyetlen foton kibocsátására is képes. Ezen tulajdonságának köszönhetően alkalmas lehet kvantumszámítógépekbe. Éppen ezért, napjainkban a legtöbb h-BN témájú kutatás az egyetlen foton kibocsátás hangsúlyozására irányul. Ugyanakkor a jelenség pontos kristályszerkezeti mechanizmusa még nem ismert.

Ennek a munkának a célja az egyfotonforrások lokalizálása h-BN nanorétegekben, valamint azok jellemzése. Az anyag vizsgálatára különböző eszközöket és atomi erő mikroszkópián (AFM) alapuló technikákat használnak. A projekt másodlagos célja egy viszonylag új mikroszkópos vizsgálati módszer, a fényelektromos atomerő-mikroszkópos (PC-AFM) módszer rutinszerű kidolgozása. Ez az eljárás lehetővé teszi az anyag elektromos tulajdonságainak vizsgálatát fényvel való gerjesztési körülmények között, így különösen alkalmas a félvezető anyagok vizsgálatára.

A h-BN esetében a PC-AFM lehetővé tenné számunkra, hogy megértsük az anyag fényelnyelő mechanizmusát, a töltéshordozó-keltést és a hordozók transzport folyamatait a nanométeres skálán, feltárva a rácshibák hatását, az anyag inhomogenitását és a szándékosan módosított nanostruktúrák lokális hatását a sávszerkezetre. Ezáltal egyedülálló betekintést nyerhetnénk a különféle optoelektronikus eszközök működésébe. Továbbá a technikát akár elektronikus eszközök, például nagy elektromobilitású tranzisztorok működésének kezelésére is használni lehet.

# Tartalomjegyzék

<b>1. Bevezetés és motiváció</b>	<b>1</b>
<b>2. Hexagonális bór-nitrid (h-BN)</b>	<b>4</b>
<b>3. Vizsgálati módszerek</b>	<b>8</b>
3.1. Atomerő-mikroszkóp (Atomic Force Microscopy - AFM) . . . . .	8
3.2. Alagutazó atomerő-mikroszkóp (Tunneling AFM - TUNA) . . . . .	12
3.3. Fényelektromos atomerő-mikroszkóp (Photoconductive AFM – PC-AFM) . . . . .	13
<b>4. Vizsgált minták</b>	<b>14</b>
<b>5. Mérési eredmények</b>	<b>17</b>
5.1. Topográfia . . . . .	17
5.2. Elektromos tulajdonságok . . . . .	20
<b>6. Összefoglalás</b>	<b>25</b>

# 1. fejezet

## Bevezetés és motiváció

Napjainkban az egyik leggyorsabban fejlődő terület a szilárdtestfizika és annak gyakorlati felhasználásával a nanotechnológia. Az intenzív kutatások eredményeként számítástechnikai eszközeink teljesítménye meredeken nő, miközben energiahatékonyságuk folyamatosan javul. A 21. században az energiahatékonyság növelése a túlélés kulcsa lehet.

A félvezető alapú eszközök mostanra elérték a nanométeres tartományt, ami új mechanizmusok felfedezésére és kiaknázására ad lehetőséget. A kétdimenziós nanorétegek, az egydimenziós kvantumpöttyök és a kvantumforrások mind szerves részét képezik a 21. századi félvezető eszközöknek. Az 1972-ben kifejlesztett gallium-nitrid (GaN) alapú kék LED (Light Emitting Diode - fénykibocsátó dióda) ma már széles körben használt és nagyban hozzá járul az energiaigényünk csökkentéséhez [1].

A GaN vizsgálatára alakult meg a Cambridge Centre for Gallium Nitride kutatócsoport a Cambridge-i Egyetemen. A kezdetben gallium-nitridre (GaN) specializálódott csoport ma már szélesebb körben vizsgál különféle gallium, illetve nitrid szerkezeteket. A kutatások célja egyfelől a már ismert anyagokból új, hatékonyabb struktúrák építése, másfelől új félvezető anyagok, mint például gallium(III)-oxid, vagy bór-nitrid (BN), vizsgálata és azok tulajdonságainak kiaknázása. A cél minden fejlesztés esetében a hatásfok növelése és az előállítási költség csökkentése.

A BN egyik fontos tulajdonsága az egyetlen fotonkibocsátási és kimutatási képessége. Ezen tulajdonságának köszönhetően alkalmas lehet kvantum-

számítógépek építőelemének [2]. A kvantumszámítógépek elterjedése forradalmasíthatja a számítástechnikát egyrészt az alkotóelemek lényegesen kisebb lehetséges mérettartományának, másrészt az információ továbbítás biztonságosabbá tételének köszönhetően.

Munkámmal a kutatócsoport egy új projektjének elindításában vettem részt, aminek során BN minták karakterizációját végeztem. Az anyag ponthibáinak lokalizálásával és azok tulajdonságainak feltérképezésével mélyebb betekintést nyerhetünk az egyetlen fotonkibocsátás feltételeibe és esetlegesen annak mechanizmusába. A jelenség alaposabb megértése a későbbiekben lehetővé teheti új eszközök tervezését.

A munkám célja a h-BN rácsszerkezetében kialakuló ponthibák felkutatása volt, mivel ezek a felelősek az egyetlen foton emisszióért [3]. A karakterizáció során különböző h-BN mintákat vizsgáltam atomerő-mikroszkópon (Atomic Force Microscopy – AFM) alapuló mérési technikákkal. A ponthibák elektromos viselkedése feltételezhetően eltér a szabályos kristályrácstól, így elektromos mérésekkel kimutathatók. Atomi felbontású mérésekhez AFM-mel nagyon stabil, lehetőleg alacsony hőmérsékleti körülményekre van szükség. Egy másik megoldás lehet az AFM-mel feltérképezett néhány nanométeres helyek alaposabb vizsgálata egy másik eljárással, például transzmissziós elektronmikroszkóppal (Transmission Electron Microscopy – TEM).

A projekt része egy új eljárás, ún. fény-elektromos atomerő-mikroszkópos eljárás (Photo-conductive Atomic Force Microscopy - PC-AFM) rutinszerű kidolgozása a vizsgált h-BN és ahhoz hasonló mintákra. Ez a technika lehetővé teszi az anyag elektronikus tulajdonságainak vizsgálatát optikai gerjesztés mellett, így különösen alkalmas félvezető anyagok vizsgálatára.

A különböző hordozóra helyezett minták különböző mérési eljárásokat tettek lehetővé. Így munkám során sikerült megfigyelnem a h-BN nanoréteg vezetőképességének inhomogenitását, valamint a vezetőképesség fénnel való gerjeszthetőségét is. Egyelőre nem sikerült olyan hordozót találni, ami minden kritériumot maradéktalanul kielégített volna, ezért a fényérzékenység feltérképezése további vizsgálatokat igényel. A ponthibák lokalizációjára csak ezt követően nyílik mód.

Dolgozatomban először rövid áttekintést adok a BN szerkezetéről, alapvető tulajdonságairól és a h-BN nanoréteg előállításának főbb típusairól. Ezt követően ismertetem a munkám során használt atomerő mikroszkópián alapuló vizsgálati eljárásokat. A vizsgált minták összefoglalása után bemutatom a mérési eredményeket és összefoglalom a dolgozatomat. Mivel a teljes munkát angol környezetben végeztem, sok esetben nehézségbe ütköztem a kifejezések magyarra fordításánál. A félreértések elkerülése végett idegen eredetű kifejezések esetén zárójelben megadom azok angol megfelelőjét is.



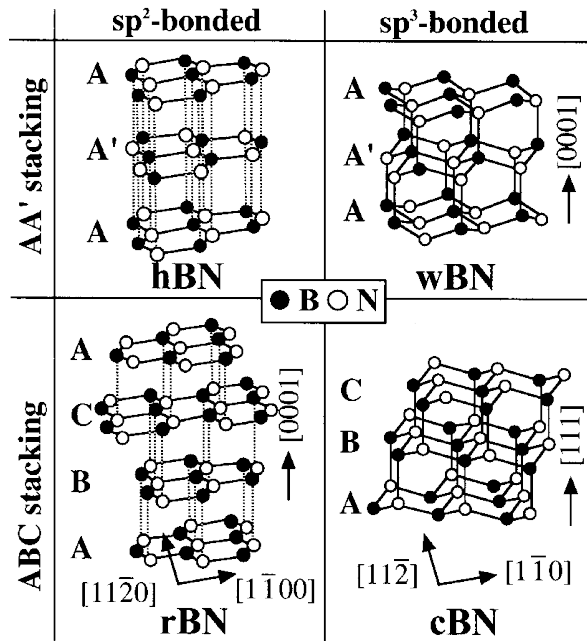
## 2. fejezet

# Hexagonális bór-nitrid (h-BN)

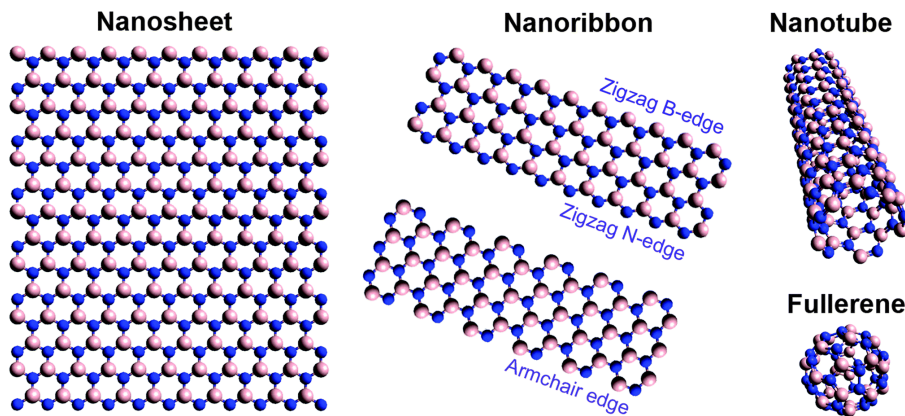
A bór-nitrid (BN) egy bórból és nitrogénből 1:1 sztöchiometriai arányban álló vegyület. A BN négy létező formában ismert: amorf BN (a-BN), a gyémántéhoz hasonló köbös BN (c-BN), a lonsdaleite-hoz hasonló wurtzite BN (w-BN), valamint két réteges szerkezetű BN  $sp^2$  kovalens kötéssel. Utóbbiak közül az egyik a hexagonális BN (h-BN), amiben a h-grafit struktúrájával megegyezően az egymást követő rétegek AA' konfigurációban épülnek fel. A másik, a rombos BN (r-BN), amiben a rétegek az r-grafit struktúrájának megfelelően ABC rendben követik egymást [4]. A felsorolt BN típusok a 2.1. ábrán láthatók.

Dimenziójuk alapján a BN nanostruktúrák négy osztályát különböztethetjük meg: nulla-dimenziós nanorészecskék (0D), egydimenziós nanocsövek és nanoszalagok (1D), kétdimenziós nanorétegek (2D) és háromdimenziós nanoporozus BN (3D), ahogy az a 2.2. ábrán is látható. Ez a tanulmány kizárólag a hexagonális bór-nitrid (h-BN) nanorétegekkel foglalkozik.

A h-grafitra hasonlító struktúrája miatt a h-BN-re fehér grafitként (white-graphite) is szokás hivatkozni. Még ha ránézésre nagyon hasonlónak tűnik is, kristályszerkezete lényegesen eltér a grafittól a heteroatomok eltérő kötési típusa miatt. A bór- és nitrogénatomok  $sp^2$ -kötéssel kapcsolódnak össze egy kétdimenziós rétegben, ahol a két különböző típusú atom váltakozva méhsejt-rácsba rendeződik. Az így kialakult rétegeket másodrendű van der Waals kötések tartják egymáson. A h-grafittól eltérően a h-BN esetén az egyes rétegek atomja közvetlenül egymás alatt, illetve felett helyezkednek el, a bór és a nitrogén atomok felváltva. Továbbá, a h-BN



2.1. ábra. A BN négy különböző kristályszerkezete: hexagonális BN (h-BN), wurtzite BN (w-BN), rombos BN (r-BN) és köbös BN (c-BN) [4].



2.2. ábra. A bór-nitrid (BN) különböző dimenziójú nanométeres szerkezeti modellje: fullerén (0D), nanocső és nanoszalag (1D) és nanoréteg (2D) [5].

elektronszerkezete is lényegesen eltérő a h-grafitétól a nitrogén atomok nagy elektronegativitásának köszönhetően. Ebből következően az anyag optikai, elektromos és kémiai tulajdonságai is lényegesen eltérnek a h-grafitétól [6].

Különleges fizikai és kémiai tulajdonságai miatt a h-BN-t számos területen nagy érdeklődés övezi. Közel 6 eV-os indirekt tiltott sávjának köszönhetően jó elektromos szigetelő, ugyanakkor kiváló hővezető, alacsony sűrűsége nagy keménységgel és kémiai inertséggel társul. Továbbá tiszta kristályos formájában tökéletesen átlátszó a látható tartományban és az UV tartomány egy részében [6–8].

Ezen tulajdonságainak köszönhetően a h-BN számos területen jól alkalmazható. Többek között elektromosan szigetelő hővezetőnek, hidrofób bevonatnak, oxidációgátló kenőanyagként, optoelektronikai eszközökben és kompozitokban is használják. Az iparban széles körben alkalmazzák szilárd állapotú kenőanyagként, szigetelőnek és kozmetikumokban is megtalálható [6].

A h-BN nanorétegek szokásos gyártási technikái a felülről lefelé történő rétegleválasztás (pl. a ragasztószalaggal való leválasztás avagy *scotch tape method*) vagy az alulról felfelé történő növesztési módszereken alapulnak. A h-BN-ben a nanorétegek között fellépő kölcsönhatás jelentősen nagyobb mint a grafitban, ezért a h-BN-en nehezebb a már meglévő rétegek egymástól történő elválasztása. A nyíróerőn alapuló nyíró keverés (*shear mixing*) és a golyósmalom (*ball milling*) eljárások jobban alkalmazhatók, mint a grafén rétegleválasztásához is használt *scotch tape* eljárás [9].

Elterjedt rétegleválasztási eljárás még a folyadékban történő szétválasztás (*liquid exfoliation*), ahol ultrahangos vibráció és az erősen poláros oldószer hatására felbomlanak a rétegek közötti van der Waals kötések és így azok szétválhatnak [10]. További eljárások az olvadt hidroxidokkal történő rétegleválasztás [11], illetve az egyes rétegek elektronsugárral történő lemarása [12].

A sokféle eljárás mutatja, hogy a kristályos h-BN-ről történő rétegleválasztás nehézkes művelet, egyelőre nincs univerzális megoldása a problémának. Ennek következtében a h-BN nanorétegek vizsgálata is akadályokba ütközik. A méréseket többnyire h-BN nanopelyheken végzik, melyek vastagsága néhány atomi rétegtől akár 100 nm-ig is terjedhet. Ennek következtében a 2D-s szerkezetre jellemző tulajdonságok már nem, vagy csak torzítva figyelhetők meg.

Éppen ezért inkább közvetlenül a hordozóra növesztik a kívánt vékonyréteget, amin aztán elvégezhetők a mérések. Ez elméletileg a rétegvastagság sokkal pontosabb szabályozását teszi lehetővé. Az ilyen módszereket nevezzük alulról felfelé történő növesztésnek. A h-BN esetén két kategóriába oszthatjuk az ilyen eljárásokat attól függően, hogy a folyamat függ-e a használt hordozó anyagától. A hordozófüggő eljárások a kémiai vékonyréteg leválasztáson (*Chemical Vapor Deposition – CVD*) alapulnak, ahol a hordozó egy bizonyos, az adott eljárás pontos menetétől függő

anyag, pl. Ni, Pd, Ru, Pt stb. A hordozónak alkalmas anyagok listája bővíthető mikrohullámú CVD, vagy katalitikus CVD alkalmazásával, de számuk még így is limitált [6; 13].

A hordozófüggetlen rétegválasztás során két vagy több vegyület kémiai reakciója során jön létre a h-BN, ami aztán tetszőleges felületre képes lerakódni. Az első eredmények bórsav és karbamid reakciójaként születtek [14], de azóta más módszerekkel is sikerült h-BN vékonyréteget előállítani [15; 16].

## 3. fejezet

# Vizsgálati módszerek

A minták vizsgálatához egy Bruker Corporation atomerő-mikroszkópot használtam különböző működési módokban a minták topográfiájának és elektromos tulajdonságainak feltérképezésére.

### 3.1. Atomerő-mikroszkóp (Atomic Force Microscopy - AFM)

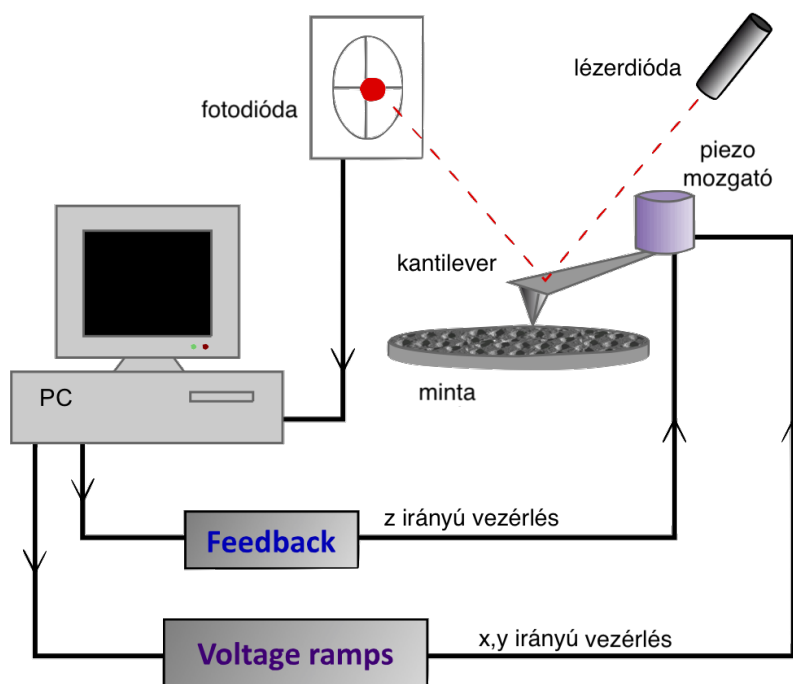
Az atomerő-mikroszkóp (AFM) egy pásztázó mikroszkópos (Scanning Probe Microscopy – SPM) eljárás topográfiai képalkotásra a mikro- és nanométeres tartományban. Egy megfelelően hegyes tűt a minta fölött mozgatva információt kaphatunk annak bizonyos fizikai tulajdonságairól, melyek alapján leképezhető például a minta felszíne. Az AFM legnagyobb előnye, hogy mind vezető, mind szigetelő minták vizsgálatára alkalmas.

A mikroszkóp lelke a kantilever, ami egy laprugóra szerelt hegyes tű. Az atomi hegyes tűt a mintához közelítve köztük először az indukált dipólus-dipólus kölcsönhatásból származó, nagy hatótávolságú, vonzó van der Waals erő jelenik meg. Tovább közelítve a tűt a minta felé a rövidebb hatótávolságú, kémiai kötésekől származó coulomb kölcsönhatás kezd dominálni, mely először vonzó, a mintához még közelebb érve pedig taszító hatást fejt ki a tűre. A tű és a minta közt ébredő erő nagysága és iránya a 3.1. ábrán látható.



**3.1. ábra.** A tű és a minta közt fellépő potenciál fejlődése a tű-minta távolság függvényében [17]

A fellépő erők hatására a tűt tartó kantilever elhajlik, aminek mértékét egy lézersugárral detektálni tudjuk, így a tű-minta erőhatás nagysága meghatározható. Az eszköz sematikus működési rajza a 3.2. ábrán látható.



**3.2. ábra.** Atomerő-mikroszkóp képalkotásának vázlatos rajza annak legfőbb alkotórészeivel [18].

A képalkotáshoz a tűt kontaktusba hozzák a mintával, majd azzal párhuzamosan, az  $x-y$  síkban végig pásztázzák a minta felületét. A szkennelés alatt a tű-minta közt

ható erőt konstans értéken tartják egy visszacsatoló áramkör (feedback) segítségével. A fellépő erők hatására a kantilever elhajlik. Az elhajlás mértékét egy lézerdiodával és egy hozzá tartozó fotodiodával detektálni lehet. A lézernyaláb a kantileverre, onnan pedig a fotodiodára érkezik. Ahogy a kantilever elhajlik, a lézersugár is eltolódik a fotodetektoron, amit a mérőrendszer érzékelni tud és az eltolódás mértékéből visszaszámolja a tű-minta kölcsönhatás nagyságát, valamint a kantilever magasságát úgy változtatja, hogy az alapállapotába térjen vissza. A tű-minta közti kölcsönhatás távolságfüggéséből pedig megkaphatjuk a minta topográfiáját.

A tű laterális mozgásáról egy piezoelektromos mozgató gondoskodik. Egy másik piezoelektromos mozgató a tű  $z$  irányú mozgását végzi a visszacsatoló jelnek megfelelően. A teljes berendezést egy számítógép vezérli [17; 18].

### 3.1.1. Képkalkotási eljárások

Az atomerő-mikroszkópnál hagyományosan három mérési módról (kontakt mód, tapping mód és nem kontakt mód), szokás beszélni, de ezek nem egymást kizáróak. Alapvetően két szempont szerint csoportosíthatjuk a metódusokat aszerint, hogy a tű meg van-e rezgetve, valamint aszerint, hogy a tű-minta kölcsönhatás a 3.1. ábrán látható potenciálgörbe mely tartományán helyezkedik el. Előbbi alapján statikus és dinamikus üzemmódról, utóbbi alapján pedig kontakt vagy nem kontakt üzemmódról beszélhetünk.

#### Kontakt mód

Kontakt üzemmódról beszélünk, ha a tű érintkezésbe kerül a minta felületével. Ekkor a topográfia kiszámítása a fent leírtaknak megfelelően, a kantilever elhajlásának mértékéből történik. Statikus üzemmódú mérés esetén szinte kizárólag kontakt módról van szó, mivel a felület közvetlen közelében ható vonzóerő a tűt a minta felületére rántja.

## Nem kontakt mód

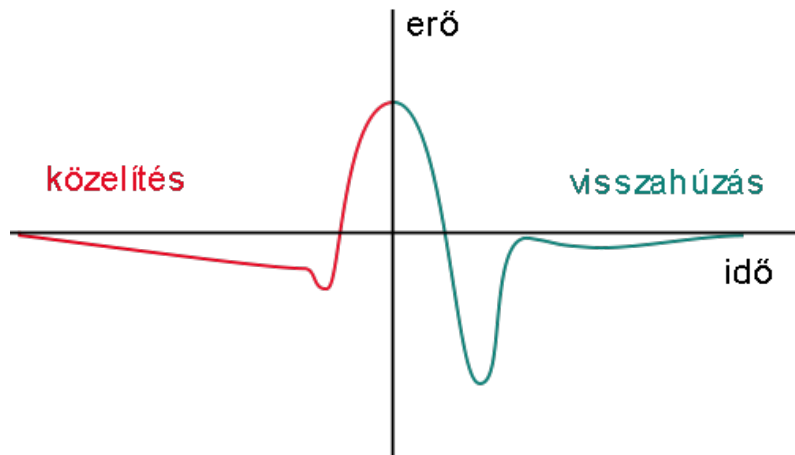
A nem kontakt üzemmód egy dinamikus mód, ahol a kantilevert valamilyen a rezonanci-frekvenciája alatt rezgetik meg néhány nm-es, vagy akár pm-es amplitúdóval. Amikor a tű a minta kellő közelségébe ér, hosszú hatótávolságú kölcsönhatások, mint például van der Waals kölcsönhatások lépnek fel, amik elhangolják a rendszer frekvenciáját. Éppen ezért nem kontakt módban a rezonancia-frekvencia eltolódást tartják konstans értéken a tű-minta távolság meghatározásához. A tű és a minta felületét normál körülmények között (légköri nyomás és páratartalom) egy vékony folyadék réteg borítja. Tekintettel a van der Waals kölcsönhatások rövid hatótávolságára, gyakran előfordul, hogy a folyadékréteg vastagabb, minthogy a tű kellő távolságra közelíthesse meg a mintát. Éppen ezért ezt a módot általában vákuumban alkalmazzák [18].

## Tapping mód

Dinamikus módnak nevezzük, mikor a tűt tartó laprugót annak rezonancia-frekvenciájának közelében rezgetik néhány nm-től akár 200 nm amplitúdóig. Ahogy változik a minta és a tű távolsága, változik a köztük ható kölcsönhatás nagysága is, ami a rezgés frekvenciájának, fázisának és amplitúdójának eltolódásához vezet. Ezek közül akár egy is elég a ható erő nagyságának meghatározásához [17; 18].

A tapping mód egy alfaja a Bruker Corporation által kifejlesztett PeakForce Tapping mód. Ebben az esetben a gerjesztő frekvencia annyira alacsony, hogy egy közelítés-visszahúzás görbe akár az idő függvényében is ábrázolható. Az így kapott görbe a 3.3. ábrához hasonló. A mérés során a rendszer minden egyes közelítésnél megméri az erő beállított csúcs értékének (peak force) eléréséhez szükséges távolságot és így határozza meg minden egyes pontban a minta magasságát. Az erő csúcserőke nagyon pontosan szabályozható és akár néhány pN nagyságrendű is lehet. Mindez nagyon jól kontrollálható és nagy felbontású mérést tesz lehetővé a minta minimális megrongálása mellett mind kemény, mind lágy anyagokra [19].





**3.3. ábra.** Az erő ábrázolása az idő függvényében a tú egy teljes közelítés-távoltítás periódusa alatt *peak force tapping* üzemmódban.

## 3.2. Alagutazó atomerő-mikroszkóp (Tunneling AFM - TUNA)

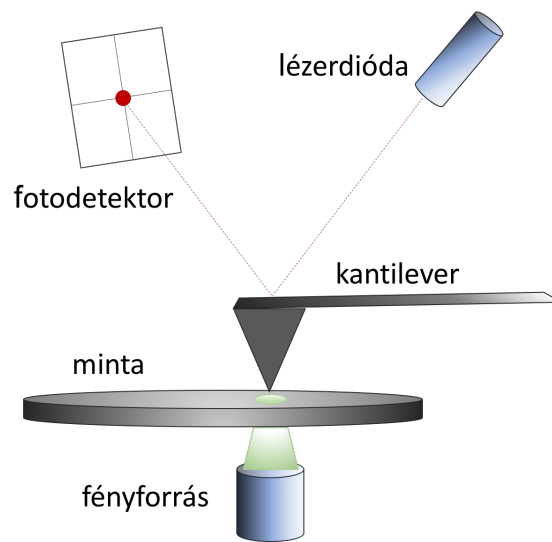
Az alagutazó atomerő-mikroszkóp (TUNA) vezető minták vizsgálatára alkalmas. Az eljárás alapja az alagút effektus, azaz ha egy fém tűt egy vezető minta felületéhez közelítünk DC előfeszítés mellett, akkor a tű és a minta közt áram indukálódik, amit mérni tudunk. A használt eszköz méréstartománya fA-tól nA-ig terjed, ami lehetővé teszi a minta igen apró változásainak kimérését. A nagy áramok kerülendők, mivel azok roncsolhatják a mintát, illetve a tűt. Éppen ezért itt is alkalmazunk visszacsatolást, ebben az esetben a tű és a minta közt folyó áramra triggerelve.

A leírtak alapján az módszer nagyon hasonlít a pásztázó alagútmikroszkópra (Scanning Tunneling Microscope – STM), ahol a vizsgált minta topográfiáját az alagútáram változásából számoljuk. Itt azonban a topográfia meghatározása a minta vezetőképességétől függetlenül történik. Így feltérképezhetővé válik a minta vezetőképességének térbeli változása.

A TUNA eljárást hagyományosan kontakt módban használják, de lehetőség van azt *peak force tapping* módban is alkalmazni. Így a minta kevésbé károsodik, továbbá nagyobb felbontáshoz juthatunk.

### 3.3. Fényelektromos atomerő-mikroszkóp (Photoconductive AFM – PC-AFM)

Egy anyag vezetőképességéről, pontosabban annak fénnel való gerjeszthetőségéről a TUNA-nál még pontosabb képet kaphatunk a fényelektromos atomerő-mikroszkóp (PC-AFM) alkalmazásával. Ebben az esetben az alap AFM összeállítás a DC előfeszítésen felül kiegészül még egy fényforrással, ami a minta alatt helyezkedik el, ahogy az a 3.4. ábrán látható.



**3.4. ábra.** Fényelektromos atomerő-mikroszkóp (PC-AFM) sematikus rajza.

A fényforrás pozíciója, annak intenzitása, illetve szűrők alkalmazásával a spektruma precízen beállítható. Ha egy adott területet pásztázunk sötétben, majd háttérvilágítással, információt kaphatunk a minta fényérzékeny területeiről.

Az eljárás hátránya a vizsgált mintával szemben támasztott szigorú követelmények. Mivel a vezetőképesség változásra vagyunk kíváncsiak, a mintának vezetőnek vagy félvezetőnek kell lennie. Továbbá a hátsó megvilágítás érvényesülése végett a mintának elég vékonynak kell lennie, hogy a gerjesztés hatása mérhető és lokalizálható legyen.

## 4. fejezet

# Vizsgált minták

A kapott minták a Cambridge-i Egyetem Electrical Engineering osztályán készültek kémiai vékonyréteg leválasztással (CVD).

Munkám célja 2D h-BN minták vizsgálata és azokban az egyetlen fotonemisszióra utaló ponthibák lokalizálása. Mivel 2D mintáról van szó, ezt nem lehet önmagában vizsgálni, mindenképpen szükség van egy hordozóra, ami így elősegíti a mérést, ugyanakkor sok esetben meg is nehezíti azt.

Először is megfelelően sima, lehetőleg atomi simaságú hordozóra van szükségünk, hiszen a vizsgálni kívánt h-BN réteg is ilyen. Ellenkező esetben a hordozó topográfiáját mérnénk ki, ami a vezetőképesség-méréseket is torzíthatja. Továbbá figyelembe kell vennünk a h-BN nagy sáv szélességét (közel 6 eV), aminek következtében az anyag szigetelőként viselkedik. Elektromos mérések megvalósításához mindenképpen vezető hordozóra van szükség. Megfelelő előfeszítés és kellően vékony h-BN réteg mellett az elektronok képesek alagutazással a mintából kilépni. Ha a h-BN réteghez hátulról egy vezető réteg kapcsolódik közvetlenül, akkor az így kiszabadult elektronok keltette áram mérhetővé válik. Végül, a fotoelektromos mérésekhez mindenképpen a látható tartományban fényáteresztő hordozó szükséges, csak így tudjuk alkalmazni a PC-AFM mérési technikát. Összességében tehát egy megfelelően sima (nm-es tartomány), vezető és a látható tartományban átlátszó hordozót kell találnunk, amire növeszthető vagy átvihető h-BN vékonyréteg.

A vizsgált minták részben eleget tettek a fent meghatározott kritériumoknak. Sajnos azonban nem sikerült olyan hordozót találni, ami a szükséges feltételek

mindegyikét kielégítette volna. Egy potenciálisan alkalmas anyag a TiO, de a munkám időtartama alatt nem sikerült ilyen mintát szerezni. Továbbá érdemes lehet a h-BN vékonyréteget zafírra helyezett grafén rétegre ültetve is vizsgálni. A 4.1. táblázat összefoglalja a hordozónak használt anyagokat azok előnyeivel és hátrányaival együtt.

Név	Előny	Hátrány
Pt	Sima felület Vezető Meglévő növesztési eljárás	átlátszatlan h-BN teraszos, gyűrött rajta
SiO <sub>2</sub>	Sima felület	átlátszatlan h-BN gyűrött rajta
Zafír (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sima felület Átlátszó	Nem vezető

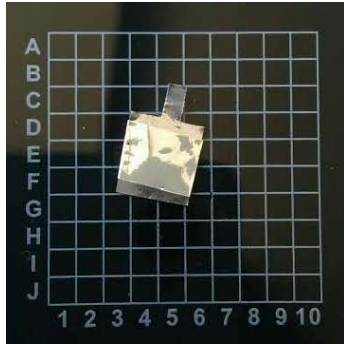
**4.1. táblázat.** A mérések során hordozónak használt anyagok és azok előnyei, illetve hátrányai az adott eljárásban.

A h-BN vékonyrétegek leválasztása minden esetben Pt hordozóra történt kémiai rétegleválasztással (CVD), majd szükség esetén másik hordozóra lettek áthelyezve száraz eljárással (dry-transfer) [20]. A 4.2. táblázat összefoglalja a vizsgált minták rétegnövesztési hőmérsékletét és a végső hordozó anyagát.

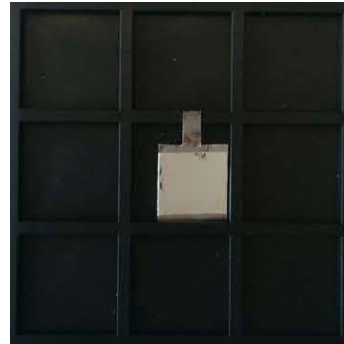
Megnevezés	Növesztési hőmérséklet	Hordozó anyaga
h-BN1	mérsékelt (1200 °C)	Pt
h-BN2	magas (1250 °C)	Pt
h-BN3	alacsony (1100 °C)	SiO <sub>2</sub>
h-BN4	alacsony (1100 °C)	Zafír
h-BN5 (a, b)	alacsony (1100 °C)	Zafír

**4.2. táblázat.** A vizsgált minták megnevezése, a rétegnövesztési hőmérséklet és a hordozó anyagának megnevezése.

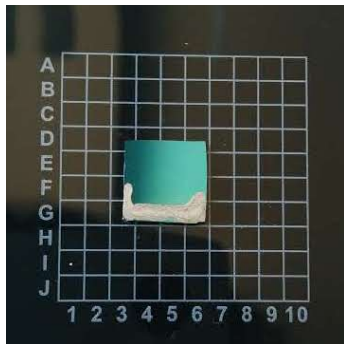
A 4.1. ábrán látható az egyes minták fényképe. Ahogy az a képeken látható, a szigetelő hordozóra helyezett h-BN rétegek felületére ezüst paszta került az elektromos kontaktus biztosítására.



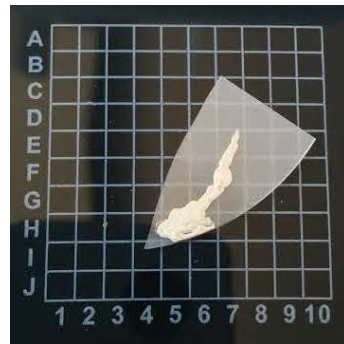
(a) h-BN1



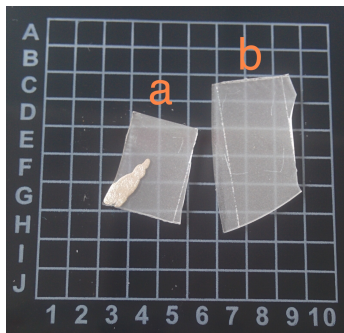
(b) h-BN2



(c) h-BN3



(d) h-BN4



(e) h-BN5 a and b

**4.1. ábra.** A vizsgált h-BN minták platinán növesztve (a) 1250 °C-on, (b) 1200 °C-on, (c) 1100 °C-on, majd SiO<sub>2</sub> hordozóra áthelyezve, (d) – (e) 1100 °C-on majd zafír hordozóra áthelyezve.

## 5. fejezet

# Mérési eredmények

A kész mintákat előzőleg pásztázó elektronmikroszkóppal (Scanning Electron Microscopy – SEM) ellenőrizték mm-es tartományban. Ezért első lépésként meg kellett bizonyosodnom róla, hogy azok alkalmasak a tervezett néhány 100 nm-es tartományban való mérések elvégzésére. Vagyis összefüggő h-BN vékonyréteg borítja-e a felszínüket. Ehhez *peak force tapping* módban vizsgáltam azok felületét. A vékonyréteg minősége erősen hordozófüggőnek bizonyult. A legsimább h-BN réteget zafír hordozón találtam.

A topográfiai méréseket követően TUNA mérésekre tértem át *peak force tapping* és kontakt módban a minták vezetőképességének és azok esetleges mintázatának feltérképezéséhez. A cél magas vezetőképességű foltok detektálása volt, ami a kristályrács ponthibáira utalhat.

Végül tesztméréseket végeztem a minták fényel való gerjesztésére és annak hatására a vezetőképességre. Fontos megjegyezni, hogy ez nem a 3.3. részben leírt PC-AFM eljárással történt, mivel az adott mintákkal az nem volt megvalósítható. Ehelyett a megvilágítás a mintára felülről, a tű irányából érkezett.

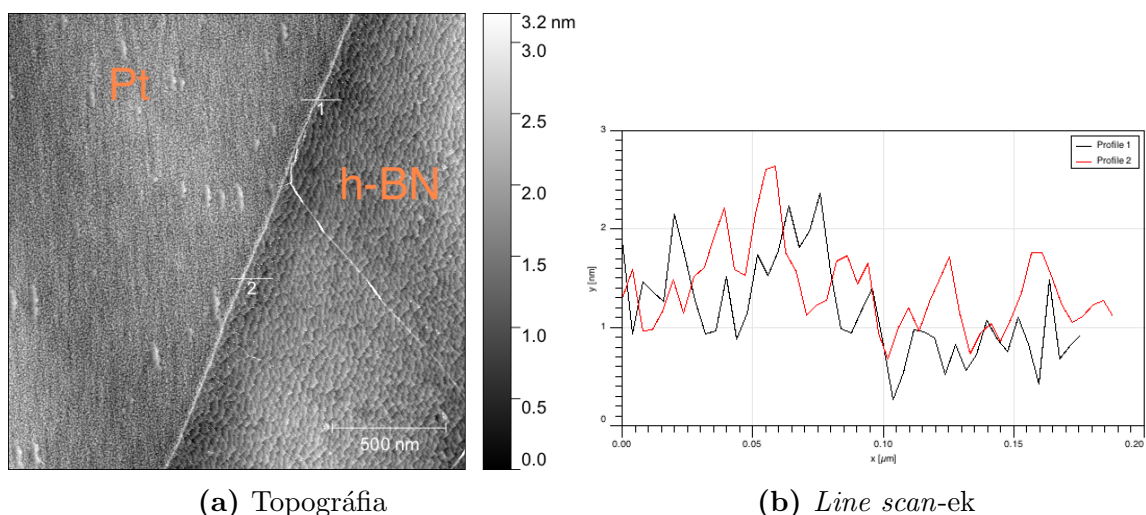
### 5.1. Topográfia

A topográfiaiák minden esetben az AFM *peak force* üzemmódjában készültek a nagy felbontás érdekében.

### 5.1.1. Platina hordozón

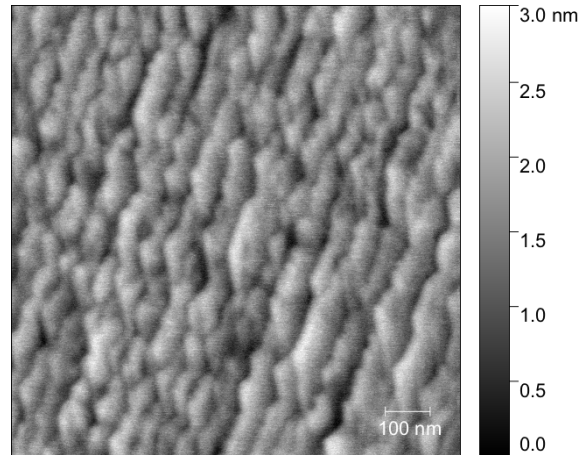
Ahogy az az 5.3. ábrán is látható, a h-BN vékonyréteg teraszos mintázatot mutat a platina felületén. A réteg érdeessége kb. 2,5 nm, tehát az nem homogén és vastagsága is nagyobb, mint ahogy azt vártuk.

Az 5.3b. ábra két *line scan*-t mutat az 5.3a. ábrán látható 1-es és 2-es vonalnak megfelelően. Meglepő módon azt látjuk, hogy a platinára növesztett h-BN réteg a hordozóhoz képest alacsonyabban helyezkedik el. Ennek oka egyelőre nem tisztázott, de összefüggésben állhat a réteg teraszos szerkezetével. Lehetséges, hogy a platina hordozó struktúrája megváltozik a ráépülő h-BN hatására és ez okozza az utóbbin látható gyűrődéseket.



**5.1. ábra.** (a) Platinára növesztett h-BN (*h-BN1* minta) topográfiai képe és (b) *line scan*-ek az (a) ábrán látható 1-es és 2-es vonalak mentén.

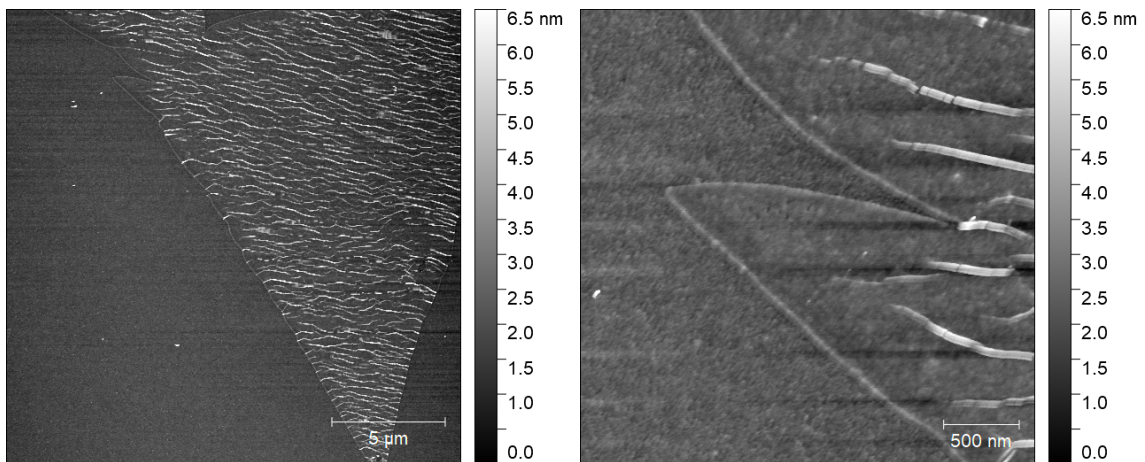
A másik, magasabb hőmérsékleten készült platina alapú minta (*h-BN2*) felszíne is hasonlóan teraszos szerkezetet mutatott (5.2. ábra). Viszont míg a *h-BN1* mintán jól látható a rétegnövekedés mechanizmusából adódó háromszög alakú magok összenövése, ezen a mintán nagyobb tartományon összefüggő, folytonos h-BN réteget találtam, ami nagy valószínűséggel a növesztés egyéb paramétereitől függ, nem a hőmérséklettől. Ezek alapján elmondható, hogy a két növesztési eljárás gyakorlatilag ugyanahhoz az eredményhez vezet. Ezért a későbbiekben a platina alapú minták közül már csak a *h-BN2* mintára vonatkozó adatokat közlök.



**5.2. ábra.** Magas hőmérsékleten (1250 °C) növesztett h-BN vékonyréteg topográfiája platina hordozón (*h-BN2* minta).

### 5.1.2. SiO<sub>2</sub> hordozón

A SiO<sub>2</sub> hordozóra ültetett h-BN réteg erősen felgyűrődött, a minta egyenetlensége a platinán tapasztalténak mintegy háromszorosa. Összefüggő h-BN réteg helyett csak többé-kevésbé összenőtt háromszögeket láthatunk. Ezek alapján a minta nem alkalmas vékonyréteg vizsgálatra. Továbbá a hordozó se nem vezető, se nem átlátszó, így a tervezett elektromos és fotoelektromos mérésekhez nem használható. Ezért további méréseket nem végeztem rajta.



(a) Topográfia egy 20 μm-es ablakban

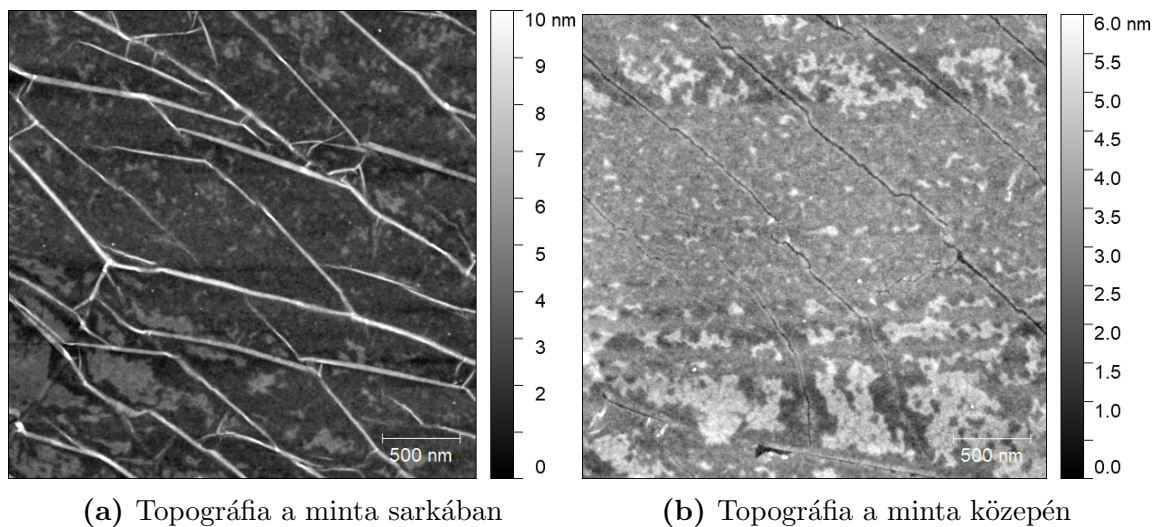
(b) Topográfia egy 3 μm-es ablakban

**5.3. ábra.** SiO<sub>2</sub> hordozóra helyezett h-BN minta (*h-BN3* minta) topográfiája (a) 20 μm-es, (b) 3 μm-es ablakban.



### 5.1.3. Zafír hordozón

A zafírra helyezett h-BN rétegről készült AFM felvételek a minta sarkában, illetve közepén az 5.4. ábrán láthatók.



**5.4. ábra.** Zafírra helyezett h-BN réteg (*h-BN5/a* minta) topográfiai képe a minta (a) sarkában, illetve (b) közepén 3  $\mu\text{m}$ -es ablakban.

Az itt látható h-BN réteg a sarkoknál valamelyest felgyűrődött (5.4a. ábra), a minta közepén pedig kissé megtöredezett (5.4b. ábra). Ennek ellenére a réteg összefüggőnek és meglehetősen simának tűnik. A h-BN felületén szennyeződés látható, ami a transzfer eljárásból származik. Ennek eltávolítására annihilációt alkalmaznak, amit a h-BN4 minta esetében el is végeztem, de ez a h-BN réteg rongálódásához vezetett. Mivel a szennyeződés nincs mindenhol jelen, ezért nem feltétlenül okoz gondot a későbbi méréseknél.

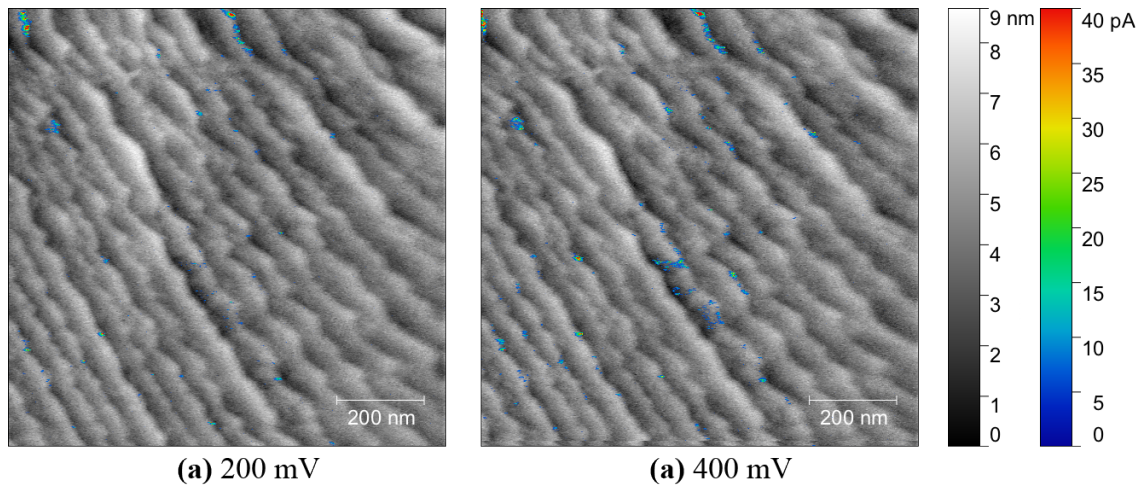
## 5.2. Elektromos tulajdonságok

Elektromos méréseket kizárólag a platina alapú mintákon sikerült végezni. Hiába került ezüst paszta a zafír hordozójú mintákra, azokon nem sikerült áramot mérni TUNA üzemmódban. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy nem sikerült a vezető ezüst pasztához megfelelően közel pásztázni és az előfeszítés nem volt elegendő ahhoz, hogy a meghajtás hatására gerjesztett elektronok eljussanak a kontaktusig. Egy

másik magyarázat lehet, hogy minden elővigyázatosság ellenére a paszta felvitelekor a h-BN réteg túlságosan megsérült és a vizsgált terület nem került kontaktusba az így kialakított elektródával.

A minta vezetőképességének feltérképezéséhez az AFM-et TUNA összeállításban használtam mind *peak force tapping*, mind kontakt módban. Bár a *peak force tapping* üzemmód kevésbé károsítja a mintát és nagyobb felbontást tesz lehetővé a topográfiában, nagy sáv szélességű minta felett mérve az áram mérése erősebb tű-minta kontaktussal könnyebben kivitelezhető.

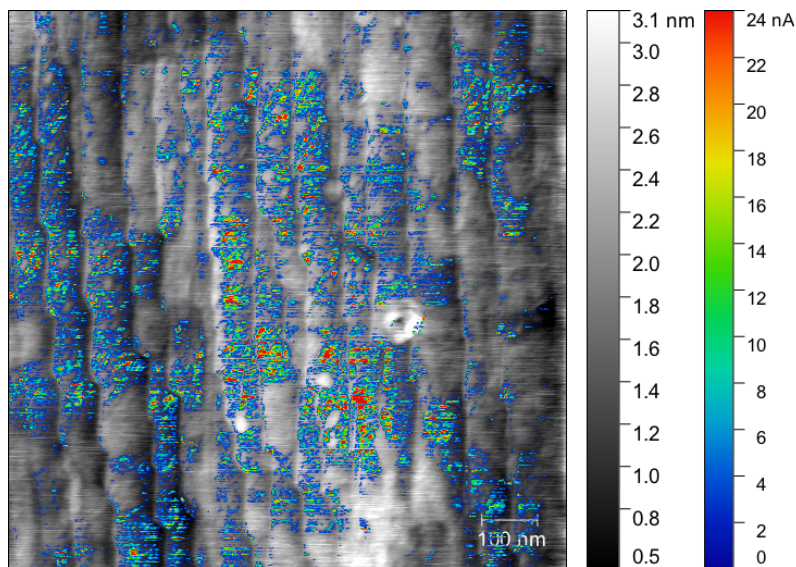
A *peak force* TUNA üzemmódban mért topográfiát és rajta színessel az adott területen mért áram nagyságát 200 mV, illetve 400 mV előfeszítés mellett az 5.5. ábra mutatja. Szépen látható, hogy a nagyobb vezetőképességű helyek a két esetben azonosak, de nagyobb előfeszítés hatására nagyobb áramok folynak. Ez azt jelenti, hogy a minta pozitív választ ad a feszültség növekedésére, ahogy azt vártuk. Ugyanakkor a mért áram és a topográfia között korreláció figyelhető meg. Ez határozottan azt sugallja, hogy az áramerősség növekedése nem a vizsgált minta szerkezetének eltérése miatt következik be, hanem a tű-minta távolság lecsökkenése okozza.



**5.5. ábra.** A h-BN réteg topográfiai képe rajta a *peak force* TUNA módban mért áramerősséggel (a) 200 mV és (b) 400 mV meghajtó feszültség mellett (*h-BN2* minta).

Kontakt módban végzett TUNA mérések esetén lényegesen nagyobb, pA helyett nA nagyságrendű áramok folytak. Ez nem meglepő, hiszen ennél az eljárásnál a tű a mintához lényegesen közelebb van, az alagútáram pedig exponenciálisan növekszik a

távolság csökkenésével. Éppen ezért ugyanazon a mintán sokkal több vezető területet láthatunk, mint a *peak force* TUNA esetén (az 5.6. ábra). Itt a topográfia és az áramerősség közti korreláció még élesebben kiütözik a tű és a minta közt folyamatosan fennálló kontaktus miatt. Ugyanakkor szépen látszik az áram változása egy teraszon belül, ami az h-BN réteg szerkezetének inhomogenitására, például ponthibákra utal. Annak érdekében, hogy biztosak lehessünk az inhomogenitások eredetét illetően, további vizsgálatok elvégzése szükséges.



**5.6. ábra.** A h-BN réteg topográfiai képe rajta a kontak TUNA módban mért áramerősséggel 500 mV meghajtó feszültség mellett (*h-BN2* minta).

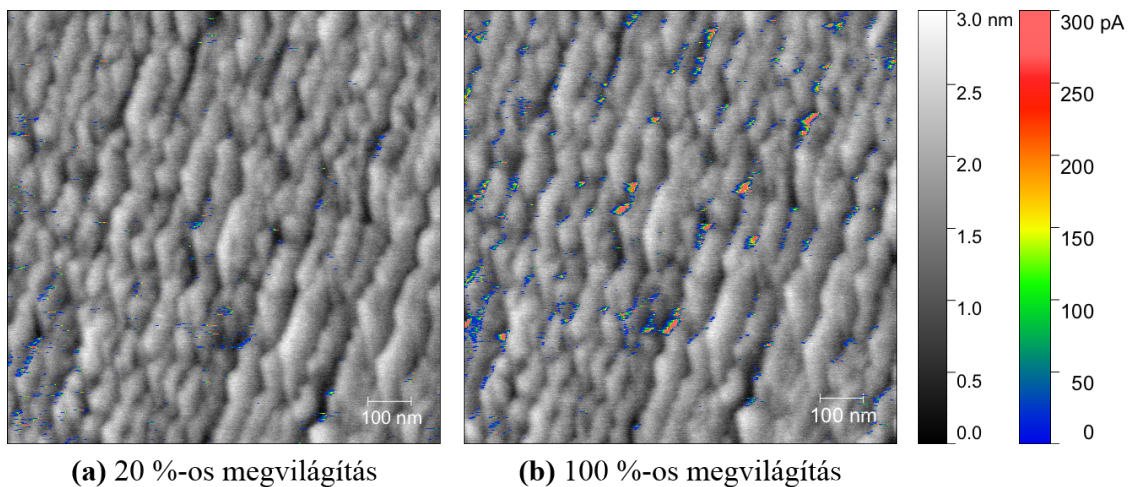
### 5.2.1. Fényérzékenység

Mint ahogy azt korábban említettem, a cél a h-BN réteg ponthibáinak lokalizálása, melyek a tökéletes rácsétól eltérő vezetési tulajdonsággal rendelkeznek, többek közt fényel gerjeszthetők. A fényérzékenység meghatározásához a minta vezetőképességét annak fényel való gerjesztése mellett kell megmérni. Ebben a legnagyobb kihívás, hogy átlátszó és ezzel egy időben elektromosan vezető hordozójú minta nem állt rendelkezésre. Ennek következtében nem volt lehetőség a minta hátulról való megvilágítására, így a 3.3. részben bemutatott PC-AFM összeállítással való mérések elvégzésére sem.

Hogy mégis kapjunk egy elsődleges képet a minta fényérzékenységéről, a mik-

roszkópnak a mintát és a tűt felülről megvilágító, fehér fényű lámpáját használtam. Fontos figyelembe venni, hogy ennek pontos paramétereit, mint például a spektruma nem ismert. Egyedül az intenzitása állítható egy relatív skálán 0-tól 100 %-ig. A másik nem elhanyagolható pontatlanság, hogy a fénynyaláb iránya sem befolyásolható. Nem lehet tudni, hogy a beérkező fény a mintának pontosan mely részét világítja meg. A minta és a fényforrás közt helyezkedik el a tű, ami eleve gátolja az aktuálisan vizsgált terület közvetlen megvilágítását, de szóródás miatt ez a terület is gerjeszthető valamelyest.

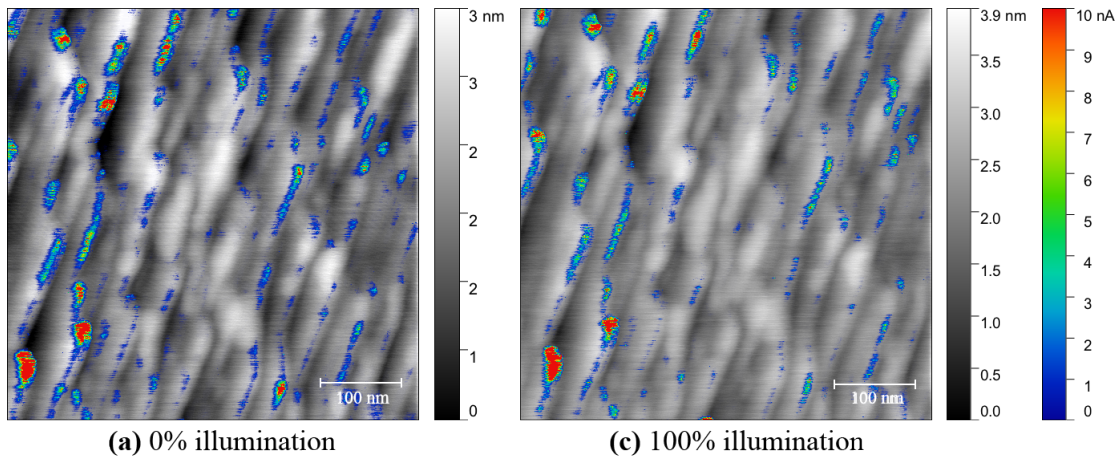
Ezzel az eljárással *peak force* TUNA módban sikerült korrelációt kimutatni a gerjesztő fény intenzitása és a mintán mérhető áramerősség között, vagyis az anyag fényvel láthatóan jól gerjeszthető. Az 5.7. ábrán bemutatott mérések során ugyanazt az  $1 \mu\text{m}^2$ -es területet vizsgáltam konstans 500 mV-os meghajtó feszültség mellett. Az ábráról kitűnik, hogy a már 20 %-os megvilágítás mellett is vezető területeken intenzívebb fény hatására nagyobb áramok folynak.



**5.7. ábra.** A h-BN réteg topográfiai képe rajta a *peak force* TUNA módban mért áramerősséggel 500 mV meghajtó feszültség mellett, (a) 20 %-os, (b) 100 %-os megvilágítással (*h-BN2* minta).

Ha azonban a kontakt TUNA módban az előzőhöz hasonlóan készült, az 5.8. ábrán látható felvételeket nézzük, a fényvel való gerjeszthetőség már korántsem egyértelmű. A megvilágítás intenzitásának növelése nem okoz látható növekedést az áramerősségben. Ebből még nem vonható le egyértelmű következtetés az anyag fényvel való gerjeszthetőségére, ugyanis a tű ennél a mérési eljárásnál a mintához

lényegesen közelebb helyezkedik el, így meggátolja a fény eljutását az aktuálisan vizsgált területre. Vagyis nagy valószínűséggel kontakt módban a mikroszkóp felső megvilágítása nem használható a minta gerjesztésére. Azt mindenképpen a minta aljáról kellene megoldani. A kontakt módú mérések további hátránya, hogy a folyamatos kontaktus miatt a tű végig szánthatja a minta felszínét ezzel roncsolva azt. Valamint a mérés közben felszedett szennyeződések is nagyban befolyásolják a mért értékeket.



**5.8. ábra.** A h-BN réteg topográfiai képe rajta a kontakt TUNA módban mért áramerősséggel 10 mV meghajtó feszültség mellett, (a) 0 %-os, (b) 100 %-os megvilágítással (*h-BN2* minta).

## 6. fejezet

# Összefoglalás

Munkám célja a h-BN vékonyréteg vizsgálata volt az abban található fényelgerjeszthető ponthibák feltérképezésével. Ennek érdekében különböző hordozókon vizsgáltam a h-BN-et AFM és TUNA mérési eljárásokkal.

A vizsgált minták nem mindegyike bizonyult alkalmasnak a mérések elvégzésére. A minta növesztése és áthelyezése kényes feladat, ami nem valósítható meg tetszőleges hordozón. Emellett az alkalmazott mérési eljárások vezető és a látható spektrumban áttetsző hordozó anyagot írnak elő, amit munkám alatt nem sikerült találni. Így a méréseket főként Pt alapú mintákon végeztem, amik a fotoelektromos méréseket csak elnagyolva teszik lehetővé, az arra kifejlesztett PC-AFM mérés technikát nem.

Az árammérésekből láthatóvá vált a h-BN réteg elektronszerkezetének inhomogenitása, de annak eredetére nem kaptam egyértelmű választ. A magasabb vezetőképességűnek mért területek korrelációja a minta topográfiájával adódhat a túlminta kontaktus változásából (a visszacsatoló áramkör ellenére a magasabb területeknél a tú közelebb kerülhet a mintához, mint a völgyekben). Ugyancsak közre játszhat, hogy a vezető hordozó réteg és a h-BN nanoréteg közti csatolás nem mindenhol egyforma, ez utóbbi nem tökéletesen követi le a hordozó felületét, ami egyébként sem tökéletesen sík. Ugyanakkor a kontakt TUNA módban mért eredmény alapján a minta felületén kialakuló egyes teraszok vezetőképessége feltérképezhető, az abban megjelenő vezetőképesség-változás már szerkezetbeli inhomogenitásokra utal.

A minta felülről történő megvilágítása lehetőséget adott arra, hogy valamiféle képet kapjunk a h-BN vékonyréteg fényérzékenységéről. Ez az eljárás csak *peak force TUNA* üzemmódban adott a vártnak megfelelő, de kizárólag kvalitatív eredményt. Ennek több oka is lehet, de a legvalószínűbb a megvilágítás pontatlansága, hiszen a tű kitakarta a fényforrást a minta éppen vizsgált területén. Ez a kontakt mód esetén jelentősebb, hiszen ekkor a tű a mintához közelebb helyezkedik el, mint *peak force tapping* módban. További ok lehet a tű-minta kontaktusból adódóan a minta felületének megrongálása a mérés során, illetve a tű által a pásztázás közben felszedett szennyeződések.

A mérés legnagyobb pontatlanságát és az abból adódó bizonytalanságot elsősorban a mérési összeállítás okozza. Az alkalmazott fényforrásnak sem a spektruma, sem intenzitása nem ismert. Továbbá a mintán megvilágított terület sem egyértelmű.

Ezek alapján nem jelenthető ki egyértelműen a ponthibák detektálása, csupán arra utaló jeleket sikerült találni. A mérések során tapasztalt jelenségek megértéséhez további vizsgálatokra van szükség az eljárás finomításával. Ehhez elengedhetetlen egy, a mérési összeállítás kritériumainak megfelelő, sima, elektromosan vezető és a látható spektrumban fényáteresztő anyag használata a h-BN vékonyréteg hordozójaként. Érdeemes lenne az anyagot TiO<sub>2</sub>-on, vagy zafír hordozóra helyezett grafén rétegen vizsgálni.

# Irodalomjegyzék

- [1] Cambridge Centre for Gallium Nitride. Nitrides for the 21st Century. URL <https://www.gan.msm.cam.ac.uk/projects/platform>. Date of access 2018-09-26.
- [2] Schell, A. W., Svedendahl, M. & Quidant, R. Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride Have Spectrally Tunable Quantum Efficiency. *Advanced Materials* (2018). 1706.08303.
- [3] Tran, T. T. *et al.* Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Nano* **10**, 7331–7338 (2016). 1603.09608.
- [4] Koga, H., Nakamura, Y., Watanabe, S. & Yoshida, T. Molecular dynamics study of deposition mechanism of cubic boron nitride. *Science and Technology of Advanced Materials* **2**, 349–356 (2001).
- [5] Pakdel, A., Bando, Y. & Golberg, D. Nano boron nitride flatland. *Chemical Society Reviews* **43**, 934–959 (2014).
- [6] Jiang, X. F. *et al.* Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review. *Journal of Materials Science and Technology* (2015).
- [7] Bernard, S. & Miele, P. Nanostructured and architected boron nitride from boron, nitrogen and hydrogen-containing molecular and polymeric precursors. *Materials Today* **17**, 443–450 (2014). URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.006>.



- [8] Watanabe, K. & Taniguchi, T. Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application. *International Journal of Applied Ceramic Technology* **8**, 977–989 (2011).
- [9] Li, L. H. *et al.* Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling. *Journal of Materials Chemistry* (2011).
- [10] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H. & Golberg, D. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Advanced Materials* (2009). arXiv:1408.1149.
- [11] Li, X. *et al.* Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides. *Advanced Materials* (2013).
- [12] Jin, C., Lin, F., Suenaga, K. & Iijima, S. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and Its defect assignments. *Physical Review Letters* (2009). 1702.01220.
- [13] Song, L. *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Letters* (2010).
- [14] Nag, A. *et al.* Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties. *ACS Nano* (2010).
- [15] Wang, X. *et al.* "Chemical blowing" of thin-walled bubbles: High-throughput fabrication of large-area, few-layered BN and C x-BN nanosheets. *Advanced Materials* (2011).
- [16] Wang, X. B. *et al.* Biomass-directed synthesis of 20 g high-quality boron nitride nanosheets for thermoconductive polymeric composites. *ACS Nano* (2014).
- [17] Halbritter, A. & Magyarkuti, A. Bme nanofizika tudásbázis - nanoszerkezetek előállítási és vizsgálati technikái (2013). [Http://fizipedia.bme.hu/index.php/Nanofizika\\_tudásbázis](http://fizipedia.bme.hu/index.php/Nanofizika_tudásbázis).

- [18] DoITPoMS - TLP Library Atomic Force Microscopy. Doitpoms.ac.uk. URL <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/intro.php>. Date of access 2018-07-26.
- [19] Bruker Nano Surfaces Division. *PeakForce Tapping – How AFM Should Be* (2017). URL <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes/tapping-mode.html>.
- [20] Wang, R. *et al.* A peeling approach for integrated manufacturing of large monolayer h-BN crystals. *Nature Communications* 1–57 (2018).