



Исследование тонких пленок hBN / WS₂ методом терагерцевой спектроскопии с разрешением во времени

Е. Н. Опарин¹, М. О. Жукова¹, В. Г. Булгакова², С. А. Поздныкова², А. Н. Цыпкин¹

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

² ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, Россия

В работе представлены оценки линейных оптических свойств материала, перспективного для изготовления модуляторов ТГц-излучения – тонких пленок смеси дисульфида вольфрама и нитрида бора с гексагональной решеткой на подложке из полиэтилентерефталата (PET) в широкополосном терагерцевом диапазоне частот. В диапазоне от 0,5 до 2,5 ТГц пленки продемонстрировали высокую прозрачность, превосходящую 90%. Рассчитанный показатель преломления составил 1,75 и превысил значения, характерные для материалов TPX и PET, применяемых при производстве ТГц-оптики.

Ключевые слова: терагерцевая спектроскопия, двумерные материалы, дихалькогениды переходных металлов, нитрид бора

Статья получена: 21.02.2020

Принята к публикации: 23.03.2020

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет существенно возрос объем данных, передаваемых в обход проводных линий связи, а вместе с ним возросла и потребность в сверхбыстрых и широкополосных системах передачи информации. Одним

Study of Thin hBN / WS₂ Films by Terahertz Time-Domain Spectroscopy

E. N. Oparin¹, M. O. Zhukova¹, V. G. Bulgakova², S. A. Pozdnyakova², A. N. Tsyppkin¹

¹ ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

² Krylov State Research Center, Saint-Petersburg, Russia

Estimates of the linear optical properties of promising material for the THz modulators manufacture, i. e., thin films of the mixture of tungsten disulfide and boron nitride with hexagonal lattice on polyethylene terephthalate (PET) substrate in the broadband terahertz frequency range are presented in this paper. In the range from 0.5 to 2.5 THz the films showed high transparency exceeding 90%. The calculated refractive index value 1.75 exceeded the ones for TPX and PET – materials used in the manufacture of THz optics.

Keywords: terahertz spectroscopy, two-dimensional materials, transitional metal dichalcogenides, hexagonal boron nitride

Received on: 21.02.2020

Accepted on: 23.03.2020

INTRODUCTION

In the past few years, the volume of data transmitted bypassing wired communication lines has grown significantly, thus increasing the need for ultrafast and broadband information transmission systems. One possible solution to this problem was the transition of wireless networks from the radio range to millimeter waves, but over time, it became clear that further development would require coverage of other parts of the electromagnetic spectrum. The terahertz (THz) frequency range is especially distinguished here, since it combines the capabilities of both radio-frequency and optical devices, which opens up broad prospects for the development of high-speed wireless communication systems [1].



из возможных решений этой проблемы стал переход беспроводных сетей от радиодиапазона к миллиметровым волнам, однако со временем стало ясно, что для дальнейшего развития потребуется охват и других частей электромагнитного спектра. Особенно здесь выделяется терагерцовый (ТГц) диапазон частот, так как он сочетает в себе возможности как радиочастотных, так и оптических устройств, что открывает широкие перспективы для разработки высокоскоростных комплексов беспроводной связи [1].

Тем не менее, работы в ТГц части спектра начали вестись относительно недавно, поэтому в данный момент остро стоит вопрос создания оптических компонентов и устройств, способных эффективно работать в этом диапазоне. В последние годы были достигнуты определенные успехи: разработаны новые способы генерации высокоинтенсивного излучения [2], исследованы разнообразные способы управления им [3].

Однако работа в этой области далека от завершения – до сих пор существует большой потенциал для расширения рабочего диапазона систем, а также для увеличения глубины модуляции. Базой для реализации этого могут послужить новые материалы и структуры, в данный момент активно разрабатываемые учеными по всему миру.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Не так давно начали проводиться исследования, связанные с двумерными (2D) материалами, такими как графен и тонкие пленки дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) или различных оксидов [4]. К ДПМ, например, относится и дисульфид вольфрама (WS_2), в «объемном состоянии» представляющий собой Ван-дер-Ваальсову гетероструктуру [5]. В виде тонкой пленки данный материал представляет набор нескольких монослоев, содержащих в себе слой атомов вольфрама, заключенный между двумя плоскостями серы. Совокупность уникальных свойств WS_2 открывает широкие возможности для его применения в системах коммуникаций, а также ТГц спектрометрах в качестве модулятора излучения [6, 7]. Кроме того, в одной из работ [8] была продемонстрирована возможность использования тонких пленок нитрида бора с гексагональной кристаллической решеткой (hBN) для повышения

Nevertheless, work in the THz part of the spectrum has begun relatively recently, so the issue of creating optical components and devices capable of working effectively in this range is currently an acute issue. In recent years, certain successes have been achieved: new methods for generating high-intensity radiation have been developed [2], and various methods for controlling them have been investigated [3].

However, work in this area is far from complete – there is still great potential for expanding the operating range of systems, as well as for increasing the modulation depth. The basis for the implementation of this can serve as new materials and structures that are currently being actively developed by scientists around the world.

MATERIALS AND METHODS

Not so long ago, studies began on two-dimensional (2D) materials, such as graphene and thin films of transition metal dichalcogenides (TMD) or various oxides [4]. For example, tungsten disulfide (WS_2), which in its «bulk state» is a van der Waals heterostructure, also belongs to TMD [5]. In the form of a thin film, this material is a set of several monolayers containing a layer of tungsten atoms, enclosed between two planes of sulfur. The set of unique properties of WS_2 opens up wide possibilities for its application in communication systems, as well as THz spectrometers as a radiation modulator [6, 7]. Furthermore, one of the works [8] demonstrated the possibility of using thin films of boron nitride with hexagonal lattice (hBN) to increase the stability of the optical properties of molybdenum disulfide, a material that is largely similar in structure to WS_2 .

Based on the foregoing, it was decided to study the optical properties of WS_2 mixed with hBN in the broadband THz frequency range, which will allow us to take into account the data obtained in further work on the development of effective means of controlling THz radiation.

WS_2 /hBN films were obtained by liquid phase exfoliation from the bulk form of WS_2 and BN crystals. As a substrate, a plane-parallel 1-mm-thick polyethylene terephthalate (PET) plate was used. The choice of this particular material is associated with its low absorption in the THz frequency range from 0.1 to 2.5 THz. To transfer WS_2 /hBN to the substrate, the standard method for applying thin films using a membrane was used, which is subsequently removed mechanically. The thickness of the sample was about 50 μm .

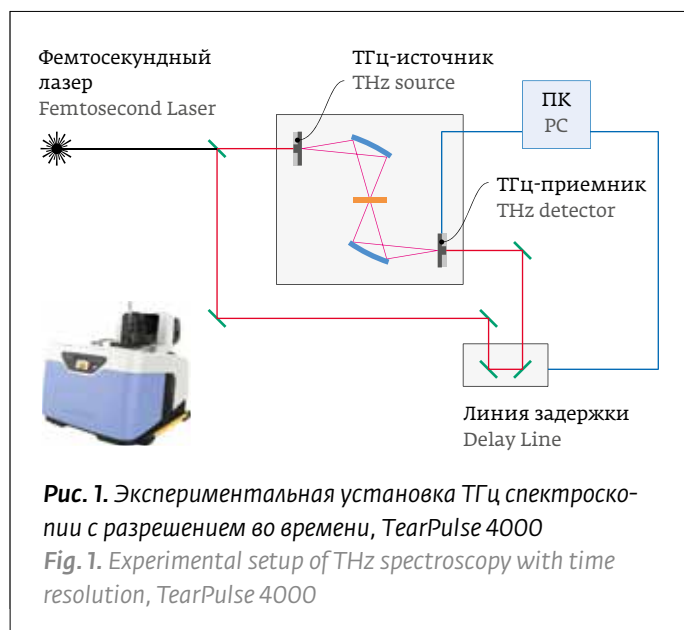
стабильности оптических свойств дисульфида молибдена – материала во многом аналогичного по структуре WS_2 .

Исходя из выше сказанного, было решено исследовать оптические свойства WS_2 в смеси с hBN в широкополосном ТГц диапазоне частот, что позволит учитывать полученные данные в дальнейших работах по разработке эффективных средств управления ТГц излучением.

Пленки WS_2 /hBN были получены методом отслоения в жидкой фазе от объемной формы кристаллов WS_2 и BN. В качестве подложки использовалась плоскопараллельная пластинка полиэтилентерефталата (PET) толщиной 1 мм. Выбор именно этого материала связан с его низким поглощением в ТГц диапазоне частот от 0,1 до 2,5 ТГц. Для переноса WS_2 /hBN на подложку был применен стандартный метод по нанесению тонких пленок с использованием мембраны, которая в дальнейшем удаляется механически. Толщина образца составила порядка 50 мкм.

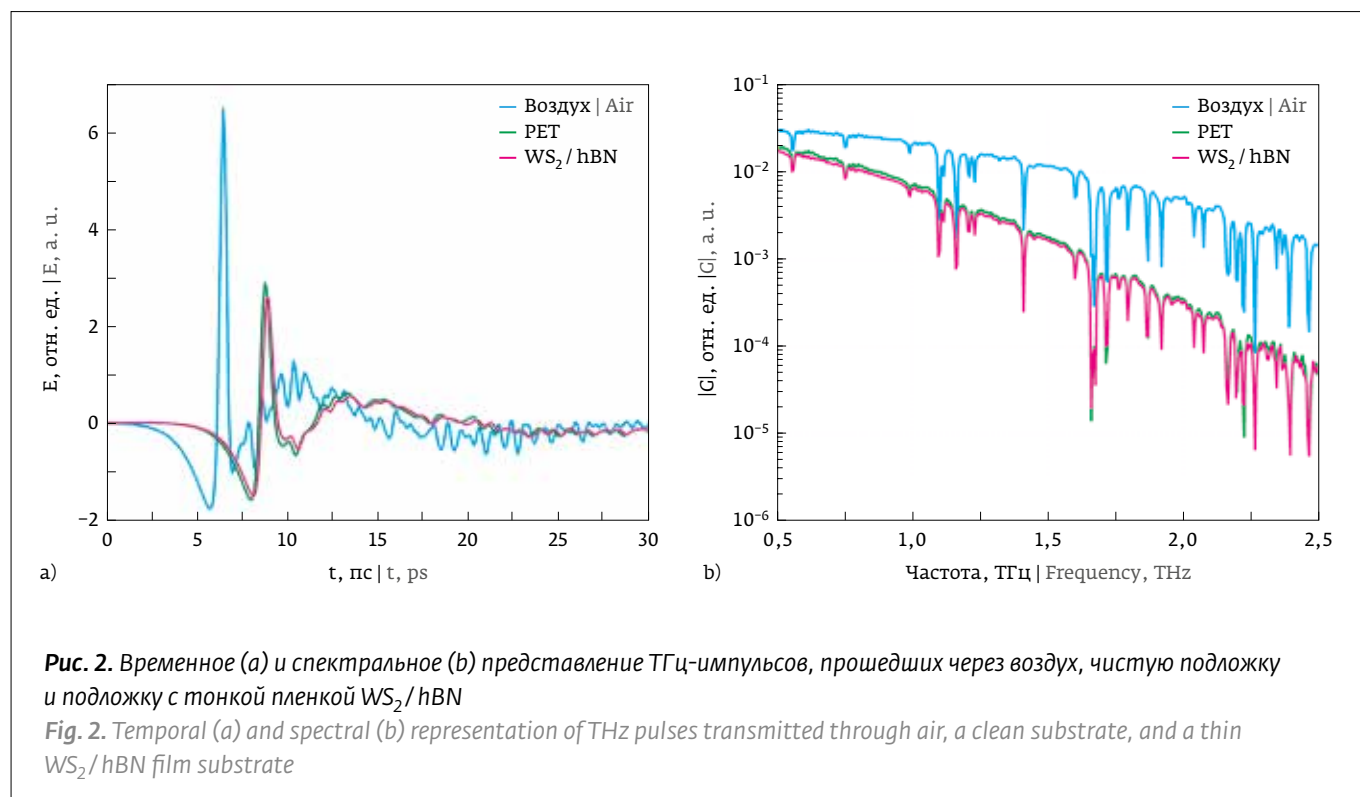
ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились с использованием лабораторной установки ТГц спектроскопии



EXPERIMENTAL SETUP

The studies were carried out using a laboratory setup of THz time-domain spectroscopy of TeraPulse 4000 manufactured by TeraView, shown in Fig. 1. In this system, a photoconductive antenna illuminated by the radiation of a femtosecond (fs) fiber laser is used



с разрешением во времени TeraPulse 4000 производства фирмы TeraView, изображенной на рис. 1. В данной системе в качестве генератора ТГц используется фотопроводящая антенна, освещенная излучением фемтосекундного (фс) волоконного лазера. Длительность ТГц импульсов составляет 1,8 пс, а спектральный диапазон охватывает частоты от 0,5 до 2,5 ТГц.

Во всех расчетах в качестве опорного сигнала был выбран импульс, прошедший через РЕТ, а не через воздух. Благодаря этому было исключено влияние подложки на полученные данные. В тоже время, малая толщина образца приводит к наложению друг на друга импульсов, многократно отраженных от граней тонкой пленки. Данное обстоятельство требует отдельного учета, подробный алгоритм которого приведен в [9].

Измерения проводились несколько раз в разных точках образца, после чего полученные данные усреднялись. Это было сделано с целью сведения к минимуму влияния на результаты возможных неоднородностей тонкой пленки.

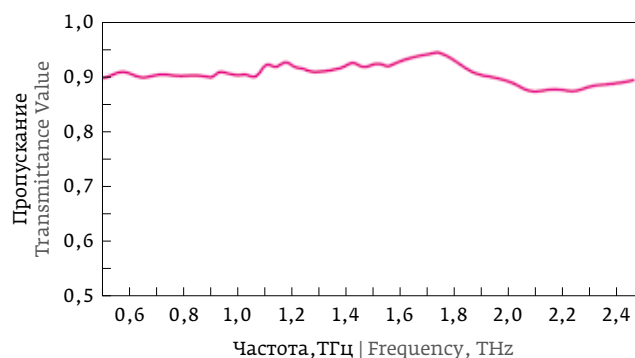


Рис. 3. Пропускание пленки WS_2/hBN в ТГц диапазоне
Fig. 3. WS_2/hBN film transmission in the THz range

as a THz generator. The duration of THz pulses is 1.8 ps, and the spectral range covers frequencies from 0.5 to 2.5 THz.

In all calculations, the pulse passing through PET rather than through air was chosen as the reference signal. Due to this, the influence of the substrate on the obtained data was excluded. At the same time, the small thickness of the sample leads to the imposition



Принцип работы спектрометра **NanoQuest** основан на технологии преобразования Фурье в ИК-Фурье (FT-IR), которая пользуется популярностью в лабораторных спектрометрах, поскольку собирает данные в широком спектральном диапазоне. Основа прибора – интерферометр Майкельсона, собранный на микросхеме МЭМС по запатентованной технологии микроэлектромеханических систем. Спектрометр охватывает широкий спектральный диапазон (**1350-2500 нм**), имеет сверхкомпактный размер **70x50x25 мм** и вес **120 г**. Имеется возможность выбрать оптическое разрешение из двух вариантов **8 или 16 нм** и две скорости сканирования. Ввод излучения осуществляется через оптоволоконный разъем FC/PC.

Назначение: аутентификация контрафактных продуктов из текстиля, проверка качества пищевых продуктов, оценка содержания питательных веществ в почве, композиционный анализ биологических жидкостей и образцов.

Официальным представителем компании **Ocean Insight** (США) в РФ является компания «ЕвроЛэйз».

Современным компаниям – инновационные решения!

Широкополосный ультракомпактный ИК спектрометр NanoQuest производства Ocean Insight, РАЗРАБОТАННЫЙ НА ОСНОВЕ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ



www.eurolase.ru

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Временные формы измеренных сигналов представлены на рис. 2а, а на рис. 2б изображены соответствующие им спектры. Линии поглощения, возникающие на частотах выше 1 ТГц, обусловлены содержанием водяных паров в воздухе.

Спектры пропускания широкополосного ТГц излучения через тонкую пленку WS_2/hBN представлены на рис. 3, а на рис. 4 продемонстрирован ее показатель преломления.

ВЫВОДЫ

Продemonстрировано, что пропускание образца дисульфида вольфрама в смеси с нитридом бора составляет 90% в диапазоне от 0,5 до 2 ТГц. Это указывает на высокую прозрачность тонких пленок WS_2/hBN в указанном диапазоне частот. В тоже время, несмотря на малую величину фазовой задержки, вносимой пленкой в сигнал, WS_2/hBN обладает показателем преломления, превышающим 1,75 в диапазоне 0,5–2 ТГц. Проводить сравнение с аналогичными пленками дисульфидов переходных металлов затруднительно, так как исследования их оптических свойств в ТГц диапазоне ранее не проводились, однако полученное значение показателя преломления превосходит таковые для, например, полиметилпентена (1,46) или полиэтилентерефталата (1,65) – материалов широко используемых для производства ТГц линз, окон и других оптических элементов. Следовательно, при проектировании устройств, требующих большое число слоев смеси, возникнет острая необходимость учитывать преломление в WS_2/hBN .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. **Akyildiz I., Jornet J., Han C.** TeraNets: ultra-broadband communication networks in the terahertz band. *IEEE Wirel. Commun.* 2014; 21(4): 130–135. DOI: 10.1109 / MWC.2014.6882305.
2. **Тыркин А. Н. et al.** Flat liquid jet as a highly efficient source of terahertz radiation. *Opt. Express.* 2019; 27(11): 15485. DOI: 10.1364 / OE.27.015485.
3. **Rahm M., Li J. S., Padilla W. J.** THz wave modulators: A brief review on different modulation techniques. *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves.* 2013; 34 (1):1–27. DOI: 10.1007 / s10762–012–9946–2.
4. **Bird J. P. et al.** Prospects for the application of two-dimensional materials to terahertz-band communications. *Proc. 4th ACM Int. Conf. Nanoscale Comput. Commun. NanoCom '17.* 2017; 1–2. DOI: 10.1145 / 3109453.3122845.
5. **Geim A. K., Grigorieva I. V.** Van der Waals heterostructures. *Nature.* Nature Publishing Group. 2013; 499 (7459): 419–425. DOI: 10.1038 / nature12385.
6. **Zhukova M. O. et al.** Transmission Properties of FeCl₃-Intercalated Graphene and WS₂ Thin Films for Terahertz Time-Domain Spectroscopy Applications. *Nanoscale Research Letters.* 2019; 14(1): 225. DOI: 10.1186 / s11671–019–3062–3.
7. **Yang D.-S., Jiang T., Cheng X.-A.** Optically controlled terahertz modulator by liquid-exfoliated multilayer WS₂ nanosheets. *Opt. Express.* 2017; 25 (14):16364. DOI: 10.1364 / OE.25.016364.
8. **Man M. K. L. et al.** Protecting the properties of monolayer MoS₂ on silicon based substrates with an atomically thin buffer. – *Sci. Rep.* Nature Publishing Group.

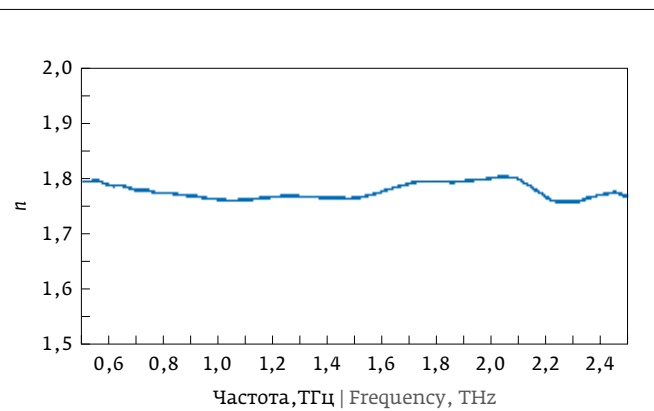


Рис. 4. Показатель преломления WS_2/hBN в ТГц-диапазоне

Fig. 4. Refractive index WS_2/hBN in the THz range

of pulses on each other, many times reflected from the faces of a thin film. This circumstance requires a separate accounting, a detailed algorithm of which is given in [9].

The measurements were carried out several times at different points of the sample, after which the obtained data were averaged. This was done in order to minimize the effect on the results of possible inhomogeneities of a thin film.

RESULTS AND DISCUSSION

The temporal forms of the measured signals are presented in Fig. 2a, and Fig. 2b shows the corresponding spectra. The absorption lines arising at frequencies above 1 THz are determined by the content of water vapor in the air.

The transmission spectra of broadband THz radiation through a WS_2/hBN thin film are shown in Fig. 3a in fig. 4 shows its refractive index.

CONCLUSION

It was demonstrated that the transmission of a sample of tungsten disulfide mixed with boron nitride is 90% in the range from 0.5 to 2 THz. This indicates a high transparency of WS_2/hBN thin films in the indicated frequency range. At the same time, despite the small phase delay introduced by the film into the signal, WS_2/hBN has a refractive index exceeding 1.75 in the range of 0.5–2 THz. Comparison with similar films of transition metal disulfides is difficult, since studies of their optical properties in the THz range have not been carried out before. However, the obtained refractive index exceeds that for, for example, polymethylpentene (1.46) or polyethylene terephthalate (1.65), the materials widely used for



2016; 6 (1): 20890. DOI: 10.1038 / srep20890.

9. **Taschin A. et al.** THz time-domain spectroscopic investigations of thin films. *Measurement*. – Elsevier Ltd, 2018. Vol. 118. P. 282–288. DOI: 10.1016 / j.measurement.2017.05.074.

ВКЛАД АВТОРОВ

Е. Н. Опарин, В. Г. Булгакова и С. А. Позднякова провели серию экспериментов, Е. Н. Опарин обработал и проанализировал экспериментальные данные, М. О. Жукова подготовила обзор тематики и запланировала исследование, А. Н. Цыпкин руководил работой коллектива. Все авторы рецензировали рукопись. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ОБ АВТОРАХ

Опарин Егор Николаевич, en_oparin@itmo.ru, студент факультета Фотоники и Оптикоинформатики, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0000-0002-4009-7594

Жукова Мария Олеговна, mozhukova@itmo.ru, инженер-исследователь, аспирант факультета Фотоники и Оптикоинформатики, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0000-0001-8425-9412

Булгакова Вера Геннадьевна, vera-bulgakova@yandex.ru, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0000-0002-6903-2129

Позднякова Светлана Алексеевна, lana.pozdnyakova@inbox.ru, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГУП «Крыловский государственный научный центр», Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0000-0002-9184-4860

Цыпкин Антон Николаевич, tsypkinan@itmo.ru, канд. физ.-мат. наук, руководитель лаборатории фемтосекундной оптики и фемтотехнологий, Научный сотрудник лаборатории квантовых процессов и измерений, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия. ORCID: 0000-0002-9254-1116

the manufacture of THz lenses, windows, and other optical elements. Therefore, when designing devices requiring a large number of layers of the mixture, there is an urgent need to take into account the refraction in WS_2/hBN .

AUTHORS CONTRIBUTION

E. N. Oparin, V. G. Bulgakova and S. A. Pozdnyakova conducted the experiments, E. N. Oparin processed and analyzed the experimental data, M. O. Zhukova prepared a review of the topic and planned a research, A. N. Tsypkin led the work of the team. All authors reviewed the manuscript.

The authors declare that they have no competing interests.

ABOUT AUTHORS

Oparin Egor Nikolaevich, en_oparin@itmo.ru, student of the faculty of Photonics and Optoinformatics, ITMO University, Saint-Petersburg, Russia. ORCID: 0000-0002-4009-7594

Zhukova Maria Olegovna, mozhukova@itmo.ru, research engineer, graduate student of the faculty of Photonics and Optoinformatics, ITMO University, Saint-Petersburg, Russia. ORCID: 0000-0001-8425-9412

Bulgakova Vera Gennadyevna, vera-bulgakova@yandex.ru, Cand. of Sci.(Phys.-Math.), Senior Researcher, Krylov State Research Center, Saint-Petersburg, Russia. ORCID: 0000-0002-6903-2129

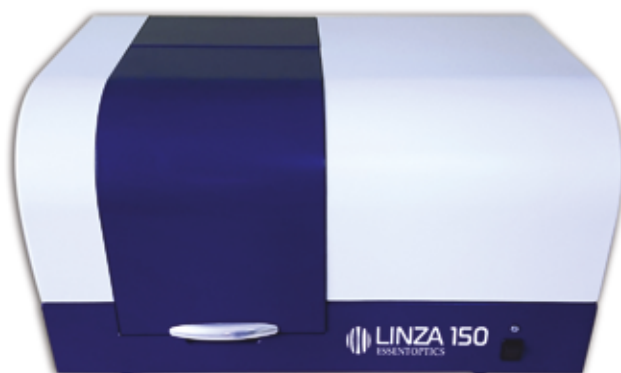
Pozdnyakova Svetlana Alekseevna, lana.pozdnyakova@inbox.ru, Cand. of Sci.(Phys.-Math.), Senior Researcher, Krylov State Research Center, Saint-Petersburg, Russia. ORCID: 0000-0002-9184-4860

Tsypkin Anton Nikolaevich, tsypkinan@itmo.ru, Cand. of Sci.(Phys.-Math.), head of the laboratory of femtosecond optics and femtotechnologies, Researcher of the laboratory of quantum processes and measurements, ITMO University, Saint-Petersburg, Russia. ORCID: 0000-0002-9254-1116

ЭССЕНТОПТИКС ||| ESSENTOPTICS

LINZA 150

Первый в мире спектрофотометр для измерения пропускания и отражения линз и объективов



Спектрофотометр LINZA 150

Новая функция: измерение пропускания и отражения от асферических поверхностей

LINZA 150 Spectrophotometer

New feature: transmittance and reflectance measurement of aspheric lens

ООО «ЭссентОптикс»

23а-81, ул. 40 лет Победы, Боровляны, Минская обл., Минский р-н, 223053 Беларусь
Тел.: +375-17-5112025 | Факс: +375-17-5112026 | www.essentoptics.com