
Hexagonal Boron Nitride – Vapor Phase Growth, Templating, and Epitaxy of 2D Boron Sulfides

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Anja Sutorius

aus Köln



Köln, 2024

Abstract

2D materials such as hexagonal boron nitride (*h*-BN) are of significant interest due to their applications in various fields, like gate dielectrics in organic field-effect transistors (OFETs). These materials exhibit outstanding properties due to their anisotropic structure, atomically flat layers, high mechanical and thermal stability. Additionally, they serve as suitable templates enabling molecular order in organic semiconductors, which can be utilized to improve the performance of organic electronics. An important research objective and synthetic challenge is to optimize the fabrication of these materials for potential industrial applications.

Current challenges that hinder these aims are due to lack of production of high-quality, large-area *h*-BN few-layers even by molecular approaches like chemical vapor deposition (CVD). The main objective of this research was to investigate the most promising single-source precursors (SSP) for *h*-BN formation on a broad range of substrates and analyzing the thin film quality in relation with the deposition parameters. One of the accomplishments included the successful fabrication of few-layer *h*-BN on copper using borazine ($B_3N_3H_6$) in a hot-wall CVD reactor on centimeter scale. On these layers, the self-assembly of a linear organic molecule ($C_{24}H_{16}F_2$, 1,4'''-difluor-4,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quaterphenylen, P4F2) was demonstrated on larger area than similar studies of other molecules where an unavailability of *h*-BN in appropriate size restricted their device applications. The adsorbed cross-connected layers of P4F2 on *h*-BN showed a six-fold symmetry axis in the range of several tenth of micrometer due to the templating effect of *h*-BN. This should result in minimized charge losses and improved performance of electronic devices by template induced molecular order.

Applications of molecular precursors in materials synthesis can facilitate the formation of inorganic compounds that are not accessible through thermodynamically driven pathways. The pre-formed metal-ligand units in SSP overcome thermodynamic diffusion barriers to undertake kinetic pathways to form thermodynamically favored solid-state phase. In this thesis, the synthesis of single molecular complexes containing boron and sulfur-ligands with the general chemical conformation $B(SR)_3$ ($R = i$ -propyl, *i*-butyl, *t*-butyl, *i*-pentyl), have been successfully prepared and fully characterized by nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, and CHNS elemental analysis. These compounds were investigated as potential single-source precursors for the vapor phase of BS crystalline phases. Furthermore, these molecular precursors were used to compare the formation of hexagonal boron nitride and hexagonal boron sulfide (*h*-BS) from single molecular sources on metallic, dielectric, and insulating substrates.

Techniques such as Raman and FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy were employed to determine differences in the chemical composition and morphology of the gained thin films.

This work was performed in the framework of the interdisciplinary DFG-funded RTG – 2591 “Template-Designed Organic Electronics” investigating the templating effect of low-dimensional materials (1D and 2D) on the self-assembly of organic molecules for high-performance organic electronics.

Kurzzusammenfassung

2D Materialien wie hexagonales Bornitrid (*h*-BN) sind aufgrund ihrer Anwendungen in verschiedenen Bereichen, wie beispielsweise als Gate-Dielektrikum in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), von großem Interesse. Diese Materialien weisen herausragende Eigenschaften auf, die durch ihre anisotrope Struktur, atomar flache Schichten sowie hohe mechanische und thermische Stabilität bedingt sind. Zudem dienen sie als geeignete Template, die eine molekulare Ordnung in organischen Halbleitern ermöglichen, was zur Verbesserung der Leistung organischer Elektronik beitragen kann. Ein wichtiges Forschungsziel und eine synthetische Herausforderung ist es, die Herstellung dieser Materialien für potenzielle industrielle Anwendungen zu optimieren.

Derzeitige Herausforderungen, die diese Ziele behindern, liegen in der mangelnden Produktion von qualitativ hochwertigem, großflächigem *h*-BN in wenigen Schichten, selbst durch molekulare Ansätze wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Das Hauptziel dieser Forschung bestand darin, die vielversprechendsten Single-Source-Präkursoren (SSP) für die *h*-BN-Bildung auf verschiedensten Substraten zu untersuchen und die Qualität der Dünnschichten in Abhängigkeit von den Abscheidungsparametern zu analysieren. Zu den Erfolgen gehörte die erfolgreiche Herstellung von dünn-schichtigem *h*-BN auf Kupfer mittels Borazin ($B_3N_3H_6$) in einem Heißwand-CVD-Reaktor im Zentimetermaßstab. Auf diesen Schichten konnte die Selbstanordnung eines linearen organischen Moleküls ($C_{24}H_{16}F_2$, 1,4'''-Difluor-4,1':4',1'':4'',1'''-Quaterphenyl, P4F2) auf einer größeren Fläche demonstriert werden als in ähnlichen Studien mit anderen Molekülen, bei denen die Verfügbarkeit von *h*-BN in geeigneter Größe die Anwendung in Bauteilen einschränkte. Die adsorbierten, quer verbundenen Schichten von P4F2 auf *h*-BN zeigten eine sechszählige Symmetrieachse im Bereich von mehreren zehntel Mikrometern, was auf den Template-Effekt von *h*-BN zurückzuführen ist. Dies sollte zu minimalen Ladungsverlusten und einer verbesserten Leistung elektronischer Geräte durch templat-induzierter molekulare Ordnung führen.

Der Einsatz molekularer Präkursoren in der Materialherstellung kann die Bildung anorganischer Verbindungen erleichtern, die auf thermodynamischen Wegen nicht zugänglich sind. Die vorgeformten Metall-Ligand-Einheiten in SSP überwinden thermodynamische Diffusionsbarrieren und nehmen kinetische Wege, um thermodynamisch begünstigte Festphasen zu bilden. In dieser Arbeit wurden Single-Source-Molekülkomplexe mit Bor- und Schwefelliganden der allgemeinen chemischen Zusammensetzung $B(SR)_3$ ($R = i$ -Propyl, i -Butyl, t -Butyl, i -Pentyl) erfolgreich synthetisiert und vollständig mittels Kernspinresonanz- und

Infrarotspektroskopie sowie CHNS-Elementaranalyse charakterisiert. Diese Verbindungen wurden als potenzielle Single-Source-Präkursoren für die Gasphasenabscheidung von kristallinen BS-Phasen untersucht. Des Weiteren wurden diese molekularen Präkursoren verwendet, um die Bildung von hexagonalem Bornitrid und hexagonalem Bornitridsulfid (*h*-BS) aus Single-Source-Quellen auf metallischen, dielektrischen und isolierenden Substraten zu vergleichen. Techniken wie Raman- und FT-IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurden eingesetzt, um Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und Morphologie der gewonnenen Dünnschichten zu bestimmen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des interdisziplinären, von der DFG geförderten Graduiertenkollegs RTG – 2591 „Template-Designed Organic Electronics“ durchgeführt, das den templat-induzierten Effekt von niederdimensionalen Materialien (1D und 2D) auf die Selbstanordnung organischer Moleküle für leistungsstarke organische Elektronik untersucht.