

Санкт-Петербургский Государственный Университет
Физический Факультет
Кафедра Электроники Твёрдого Тела



На правах рукописи

Богданов Иван Витальевич

**"Влияние кислорода на взаимодействие гексагонального
нитрида бора с металлом"**

Направление 03.04.02 —

«Физика»

Диссертация на соискание учёной степени
магистра физических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор
Усачев Дмитрий Юрьевич

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор
Смирнов Александр Николаевич

Санкт-Петербург — 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	4
1.1 Гексагональный Нитрид Бора	4
Глава 2. Экспериментальные методы исследования низкоразмерных наноструктур	5
Глава 3. Взаимодействие h-BN на Co(0001) с атомарным кислородом	6
3.1 Характеристика структуры образца	6
3.2 Экспериментальные спектры и их обсуждение	7
3.2.1 Спектры фотоэлектронной спектроскопии	8
3.2.2 Спектры поглощения NEXAFS	12
Заключение	14
Список литературы	15

Введение

В современной физике поверхности одной из основных задач является создание низкоразмерных систем. После того, как графен был предсказан теоретически, а позже и получен экспериментально, интерес к низкоразмерным системам резко возрос среди ученых. Причиной этому является серьезный потенциал для использования в перспективных низкоразмерных устройствах, таких как квантовые компьютеры, молекулярные переключатели. К наиболее интересным низкоразмерным нанобъектам относятся структуры на основе двумерных гексагональных кристаллов графена и нитрида бора. Данная работа посвящена гексагональному нитриду бора(h-BN)

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Гексагональный Нитрид Бора

Глава 2. Экспериментальные методы исследования низкоразмерных наноструктур

Глава 3. Взаимодействие h-BN на Co(0001) с атомарным кислородом

Теоретические исследования показывают, что взаимодействие монослоя гексагонального нитрида бора с атомарным кислородом приводит к изменению электронных и магнитных свойств материала. Важным обстоятельством является то, каким именно образом кислород вступает во взаимодействие с ML h-BN, а именно: встраиваются атомы кислорода в решетку h-BN, или интеркалируют под монослой, не образуя связей с ним, или же являются адатомами на поверхности монослоя. Также интересно как атомы кислорода влияют на электронную структуру гексагонального нитрида бора. Таким образом, в данной работе был исследован механизм взаимодействия атомарного кислорода с ML h-BN, выращенного на поверхности кобальта Co(0001). Посредством серии экспериментов на Российско-Германском канале вывода СИ синхротрона BESSY II в Берлине были получены экспериментальные данные XPS, NEXAFS а так же LEED. Результаты и выводы по полученным данным представлены в данной работе.

3.1 Характеристика структуры образца

После формирования гексагонального нитрида бора на поверхности кобальта, для контроля качества поверхности, была получена картина дифракции медленных электронов рис. 3.1. Постоянные решеток Co(0001) и h-BN практически совпадают, поэтому монослой гексагонального нитрида бора ровно ложится



Рисунок 3.1 — LEED картина соответствующая поверхностной фазе h-BN/Co(0001)($E_p = 70\text{eV}$).

на поверхность кобальта и не образует структуру Муара. Картина ДМЭ демонстрирует четко выраженную гексагональную структуру (1x1) рефлексов. Это говорит о том, что выращенный кристалл h-BN имеет высокое качество, а также строго ориентирован относительно подложки.

3.2 Экспериментальные спектры и их обсуждение

Полученная конфигурация h-BN/Co(0001) была подвергнута окислению. Окисление проходило поэтапно, после каждого этапа производился отжиг образца при температуре 300 °C:

1. Первый шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 10 минут.
2. Второй шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 10 минут.
3. Третий шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 10 минут.
4. Четвертый шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 10 минут.
5. Пятый шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 10 минут.
6. Шестой шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 30 минут.
7. Седьмой шаг. Окисление при атмосферном давлении 10^{-5} мбар в течение 60 минут.

Таким образом суммарное время оксидирования структуры составило 140 минут. На каждом этапе снимались фотоэлектронные спектры(XPS) и спектры поглощения(NEXAFS). Далее в работе представлены результаты обработки данных спектров.

3.2.1 Спектры фотоэлектронной спектроскопии

На рис. 3.2 представлена серия фотоэлектронных спектров поверхности h-BN/Co(0001). Каждая кривая соответствует этапу оксидирования, таким образом, первая кривая характеризует поверхность до окисления, а последняя после 140 минут. Видно, что вначале отсутствует пик кислорода O1s, который

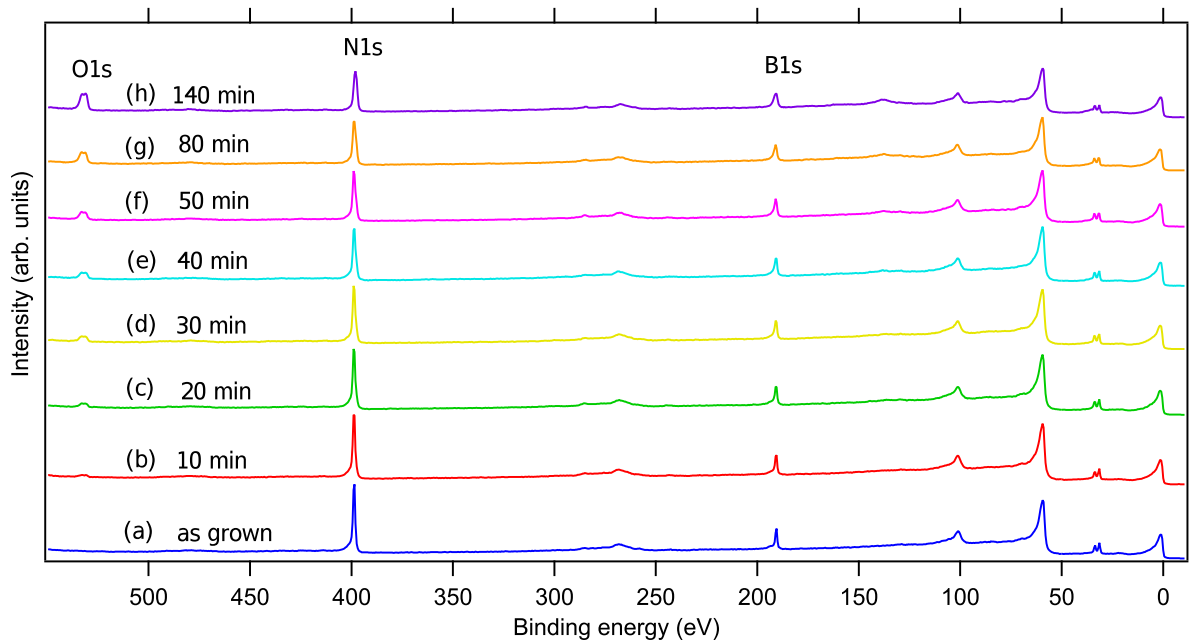


Рисунок 3.2 — Обзорные фотоэлектронные спектры h-BN/Co(0001) в процессе окисления, записанные с энергией возбуждающих квантов 650 eV

появляется уже на первом этапе после 10 минут окисления поверхности и растет со временем. Так же можно заметить, что интенсивность пика азота N1s убывает в течение окисления, в то время, как интенсивность пика бора B1s остается неизменной. Зависимость концентраций азота, бора и кислорода на поверхности h-BN/Co(0001) от времени представлена на рис. 3.3. На чистой поверхности образца до окисления кислород отсутствует, а на бор с азотом приходится по 50% концентрации. Далее, с оксидированием поверхности, концентрация кислорода увеличивается и доходит до отметки в 8,5%. В процессе окисления концентрация азота уменьшается на 16,5%. Концентрация бора остается постоянной. Представленные зависимости демонстрируют, что количество азота в кристаллической решетке гексагонального нитрида бора убывает, а кислорода возрастает. Такое же поведение системы h-BN/Ir(111) при оксидировании наблюдалось в работе [1]. Здесь можно сделать предположение, что

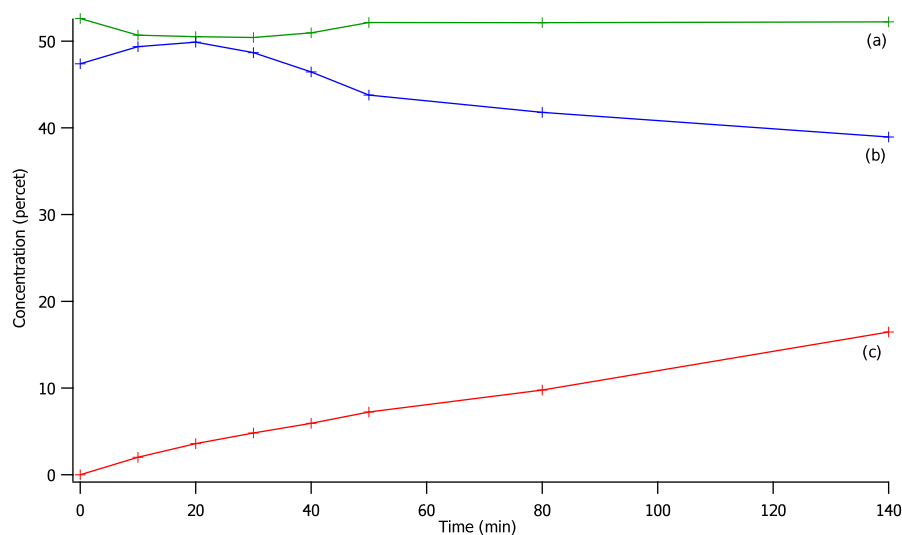


Рисунок 3.3 — Зависимость концентраций от времени (а) бора, (b) азота, (c) кислорода.

атомы кислорода встраиваются в кристаллическую решетку нитрида бора, замещая атомы азота.

После каждого этапа оксидирования, происходило прогревание системы h-BN/Co(0001) до 300 °C. Однако, из представленных зависимостей видно, что отжиг образца не приводил к восстановлению системы и пик кислорода O1s никуда не исчезает.

Далее мы рассмотрели пики интенсивностей B1s, N1s и O1s в отдельности и наблюдали их эволюцию от первого этапа с чистой поверхностью до последнего этапа после 140 минут оксидирования. На рис. 3.4 представлены интенсивности фотоэмиссии пиков B1s и N1s. Пик b_1 на рисунке 3.4(i) с энергией связи 190.4 eV соответствует основному пику чистого h-BN сильно связанного с Co(0001). Уже после 10 минут оксидирования появляется два пика b_2 с энергией связи 191.3 eV и b_3 с энергией связи 190.2 eV. Пик b_3 имеет меньшую энергию связи, чем b_1 и появляется в результате интеркаляции кислорода под монослой нитрида бора. Энергия связи уменьшается, потому что атомы кислорода экранируют атомы бора. Пик b_2 относительно b_1 сдвинут в область больших энергий связи. Этот пик связан со встраиванием атомарного кислорода в решетку гексагонального нитрида бора, с замещением атома азота на атом кислорода, и образованием локальной структуры BN_2O [2]. Кислород является более электроотрицательным, чем азот, поэтому энергия связи увеличивается. Компонента b_4 появляется только после 40 минут оксидирования и может быть связана с образованием BO_3 , где уже все три атома азота замещены атомами

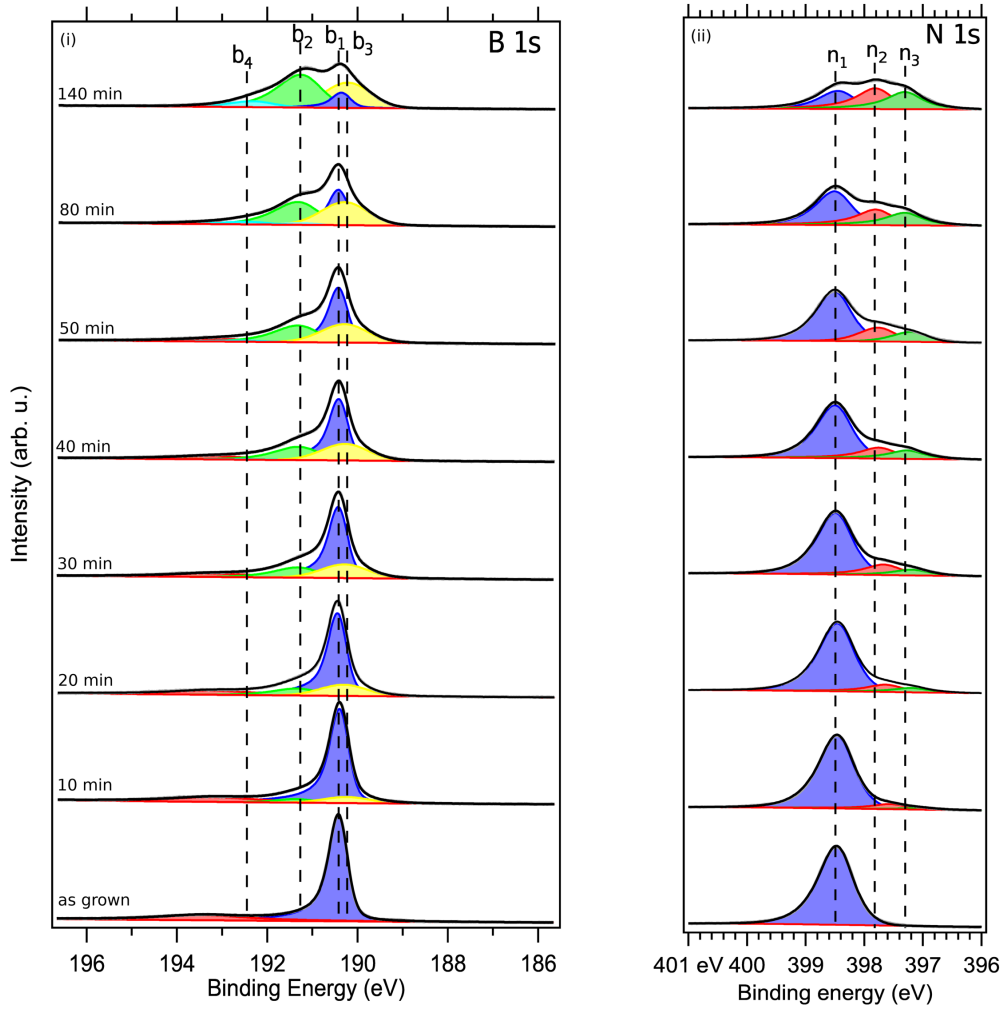


Рисунок 3.4 — XPS линии (i) B1s-, (ii) N1s-уровней от исходного h-BN (as grown) и на разных стадиях окисления.

кислорода, в следствии чего энергия связи увеличивается еще сильнее. После 140 минут оксидирования пик b_1 теряет свою интенсивность, а пики b_2 и b_3 становятся преобладающими. Это говорит нам о том, что на поверхности h-BN при оксидировании преимущественно образуются оксидные группы BN_2O , а интеркаляция кислорода под монослой нитрида бора приводит к ослаблению связи между монослоем h-BN и подложкой Co(0001).

На рис. 3.4(ii) представлена серия фотоэмиссионных спектров азота N1s в течение оксидирования поверхности. Пик n_1 с энергией связи 398.5 соответствует основному пику чистого h-BN сильно связанного с Co(0001). После 10 минут оксидирования в пике азота появляются две новые компоненты n_2 с энергией связи 397.7 eV и n_3 с энергией связи 397.2 eV. Эти две компоненты связаны с интеркаляцией кислорода под монослой нитрида бора. Интенсивность пика n_1 со временем окисления заметно падает, в то время как пики n_2 и n_3 растут, и после 140 минут экспозиции все три пика n_1 , n_2 и n_3 оказываются примерно

с одинаковой интенсивностью. Это говорит о том, что интеркаляция кислорода под монослой гексагонального нитрида бора экранирует его от подложки кобальта. Общая интенсивность пика N1s в течение оксидирования уменьшается, что является следствием того, что количество азота в структуре h-BN/Co(0001) уменьшается, то есть замещенные кислородом атомы азота устраняются с поверхности.

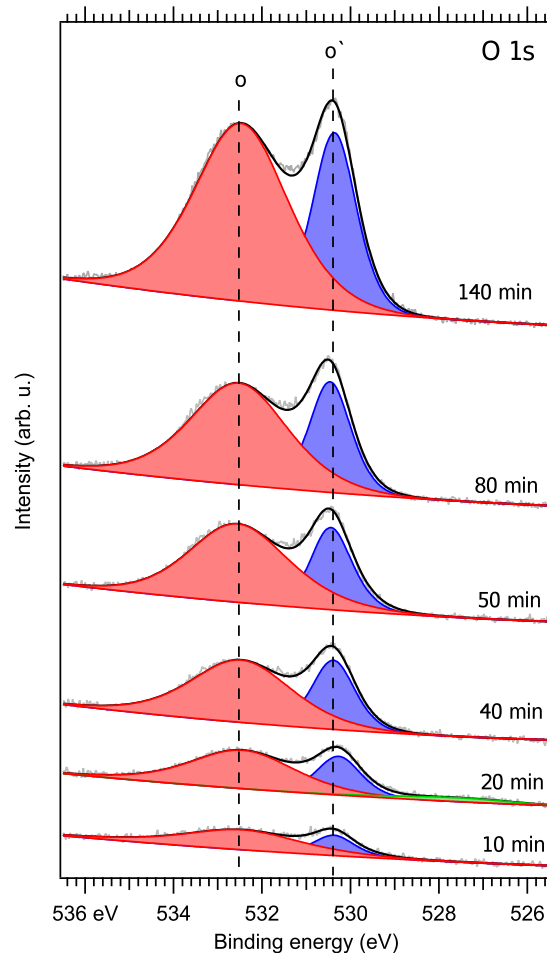


Рисунок 3.5 — XPS линии O1s-уровней на разных стадиях окисления.

На рис. 3.5 представлена серия спектров фотоэмиссии кислорода O1s в течение оксидирования поверхности. Пик O1s содержит две компоненты: o с энергией связи 532.2 eV и o' с энергией связи 530.3 eV. Оба пика появляются после 10 минут окисления и растут в течение всех этапов экспозиции. Пик o' относится к атомам кислорода, которые интеркалировали под монослой нитрида бора. Пик o характеризует атомы кислорода, встроенные в решетку h-BN в процессе оксидирования. Большая ширина этого пика является следствием суперпозиции двух пиков оксидов BN_2O и BO_3 [3].

3.2.2 Спектры поглощения NEXAFS

Теперь рассмотрим спектры поглощения. После каждого этапа оксидирования вместе с фотоэмиссионными спектрами, также снимались спектры поглощения NEXAFS. На рис. 3.6 представлены В К-спектры поглощения h-BN,

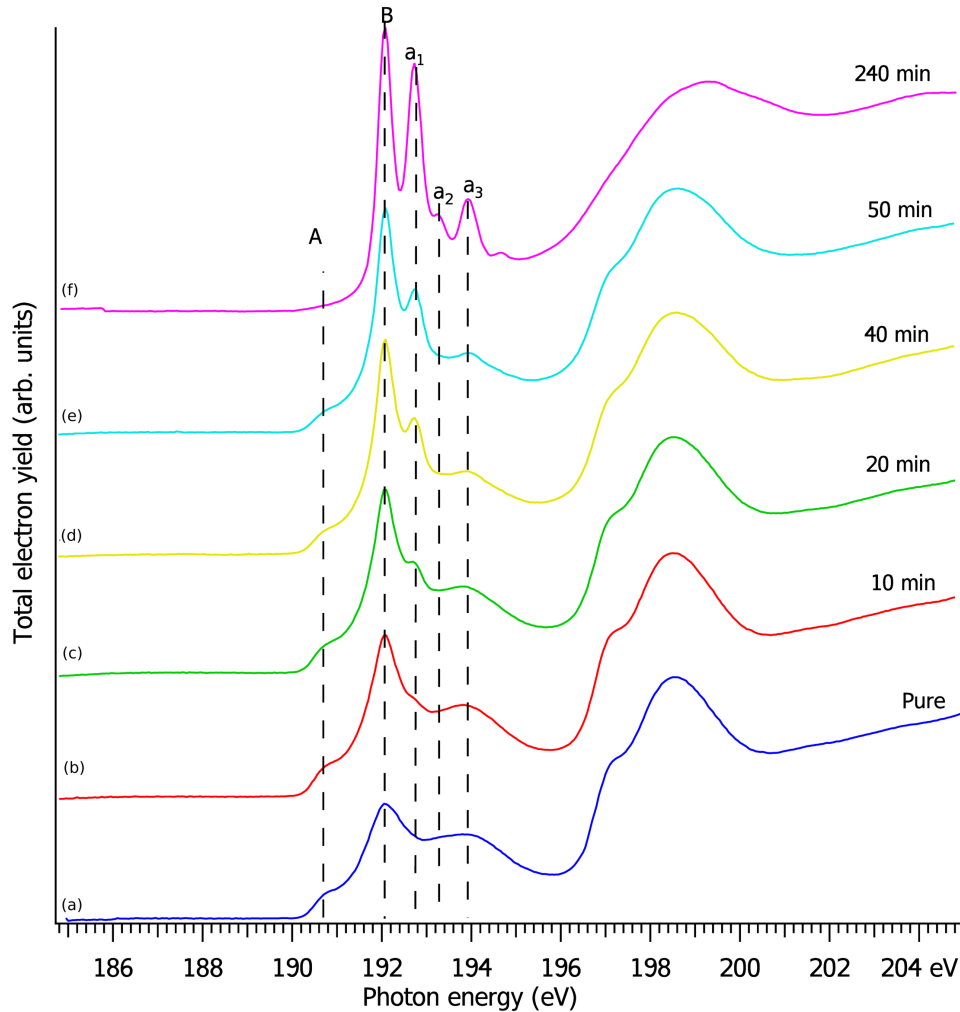


Рисунок 3.6 — Спектры поглощения В К-edge.

соответствующие исходному h-BN/Co(0001) (a), через 10 минут после экспозиции с кислородом (b), 20 минут (c), 30 минут (d), 40 минут (e), 60 минут (d) и насыщенный кислородом h-BN/Co(0001), после 240 минут экспозиции (f). Пика А соответствует гибридным состояниям h-BN-Co. В процессе окисления интенсивность этого пика заметно понижается, и после 240 минут оксидирования пик А становится практически незаметным. Пик В отвечает за квазисвободный гексагональный нитрид бора. Этот пик становится более острым в процессе окисления, это следствие интеркаляции атомарного кислорода

под монослой нитрида бора. Так же нельзя не обратить внимание на пики a_1 , a_2 и a_3 с энергиями связи 192.7 эВ, 193.3 эВ и 193.9 эВ соответственно.

Заключение

Список литературы

- [1] K. Simonov, N. Vinogradov, M. Ng, A. Vinogradov, N. Martensson, and A. Preobrajenski, “Controllable oxidation of h-bn monolayer on ir(111) studied by core-level spectroscopies,” *Surface Science Letters*, vol. 606, no. 3-4, pp. 564–570, 2012.
- [2] A. A. Makarova, L. Fernandez, D. Y. Usachov, A. Fedorov, K. A. Bokai, D. A. Smirnov, C. Laubschat, D. V. Vyalikh, F. Schiller, and J. E. Ortega, “Oxygen intercalation and oxidation of atomically thin h-bn grown on a curved ni crystal,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 1, pp. 593–602, 2019.
- [3] V. O. Shevelev, K. A. Bokai, O. Y. Vilkov, A. A. Makarova, and D. Y. Usachov, “Oxidation of h-BN on strongly and weakly interacting metal surfaces,” *Nanotechnology*, vol. 30, p. 234004, mar 2019.