

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	13
Заключение	15
Список литературы	16
Список рисунков	18
Список таблиц	19

Введение

Актуальность темы исследования. В современной физике поверхности одной из основных задач является создание низкоразмерных систем. После того, как графен был предсказан теоретически [1–3], а позже и получен экспериментально [4], интерес к низкоразмерным системам резко возрос среди ученых. Причиной этому является серьезный потенциал для использования в перспективных низкоразмерных устройствах, таких как квантовые компьютеры [5], молекулярные переключатели [6, 7]. К наиболее интересным низкоразмерным нанобъектам относятся структуры на основе двумерных гексагональных кристаллов графена и нитрида бора. Данная работа посвящена гексагональному нитриду бора (h-BN).

Как и графен, гексагональный нитрид бора может быть получен путем каталитического разложения молекул прекурсора из газообразной фазы на активной подложке (метод CVD), в случае h-BN это боразин [8, 9]. Нитрид бора выращенный на металлической подложке методом CVD может периодически деформироваться, это показано в работах [10–13]

Целью данной работы является исследование электронной и магнитной структур легированных металлами топологических изоляторов с помощью **методов** фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и SQUID магнитометрии .

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, на каждом этапе производилось прогревание образца при температуре 300 °C, под давлением кислорода 10^{-5} мбар:

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

Таким образом суммарное время окисления 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 окислирования, таким образом, первая кривая характеризует поверхность до окисления, а последняя после 140 минут. Видно, что вначале отсутствует пик кислорода O1s, который

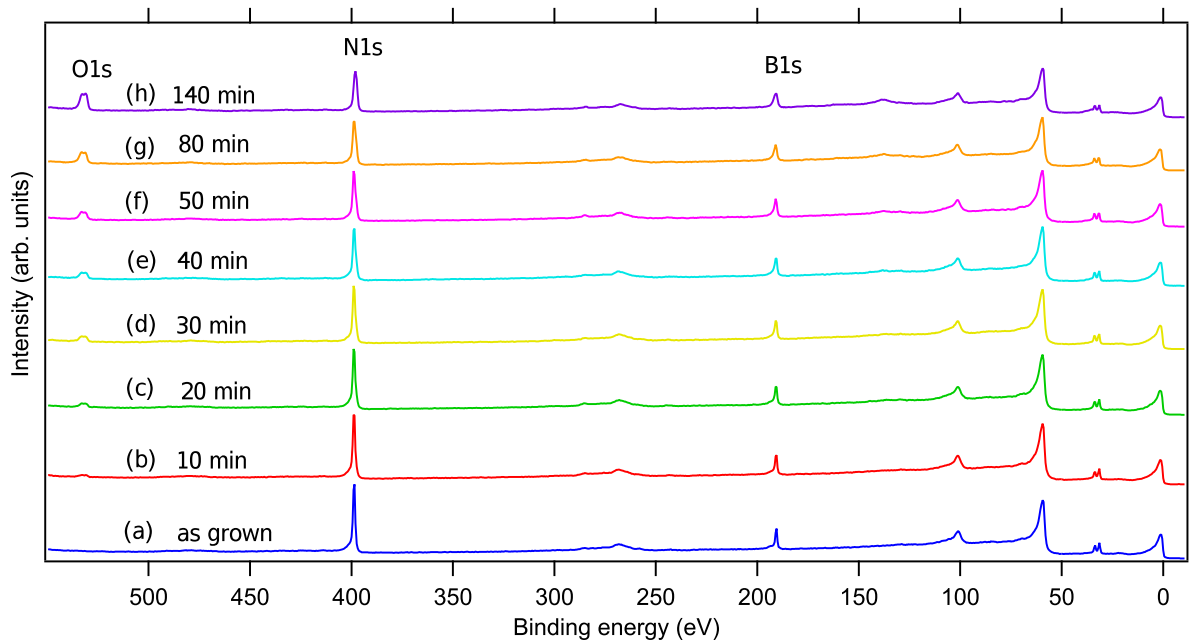


Рисунок 3.2 — Обзорные фотоэлектронные спектры h-BN/Co(0001) в процессе окисления, записанные с энергией возбуждающих квантов 650 eV

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 окислением 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 окислении наблюдалось в работе [14]. Здесь можно сделать предположение, что атомы кислорода

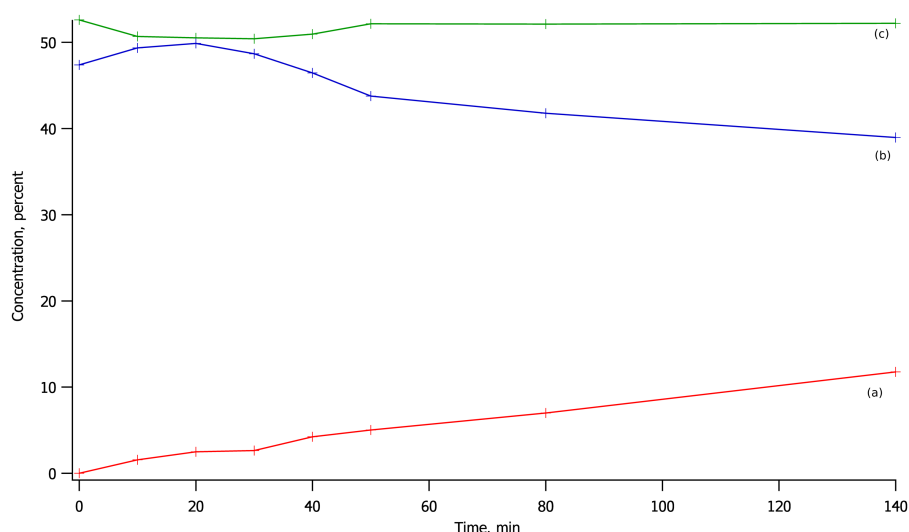


Рисунок 3.3 — Зависимость концентраций от времени (a) кислорода, (b) азота, (c) бора.

встраиваются в кристаллическую решетку нитрида бора, замещая атомы азота.

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 окисления. 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 окисления 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 [15]. Кислород является более электроотрицательным, чем азот, поэтому энергия связи увеличивается. Компонента b_4 появляется только после 40 минут окисления и может быть связана с образованием BO_3 , где уже все три атома азота замещены атомами кислорода, в следствии чего энергия связи увеличивается еще сильнее. После 140 минут окисления 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

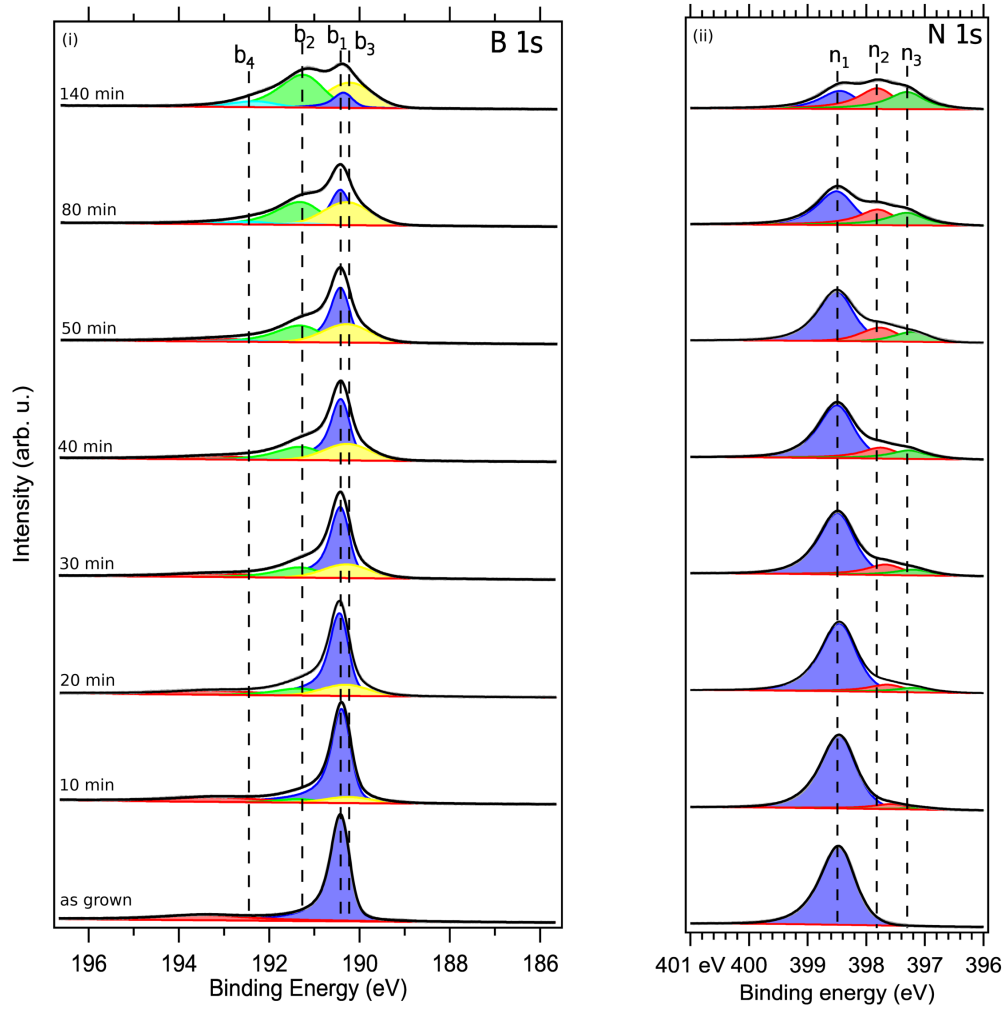


Рисунок 3.4 — XPS линии (i) B1s-, (ii) N1s-уровней от исходного h-BN (as grown) и на разных стадиях окисления.

при окислении 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. 3.5 представлен график зависимости концентраций всего бора В (а), бора связанного с Co(0001) BN_3 (b), бора связанного с одним атомом кислорода BN_2O (c) и бора связанного с тремя атомами кислорода BO_3 (d) от концентрации атомарного кислорода, встроенного в решетку гексагонального нитрида бора. Концентрация бора (d) на поверхности остается неизменной на протяжении всех этапов окисления. Концентрация бора сильно связанного с подложкой кобальта (b) характерно уменьшается и к седьмому этапу окисления с 50% убывает до 6.8%. Концентрация структуры BN_2O , появляющейся уже после первого этапа окисления, растет в течение всего эксперимента и к последнему этапу возрастает до 27.2%. Структура BO_3 появляется только после 40 минут окисления, а ее концентрация на последнем этапе доходит до отметки

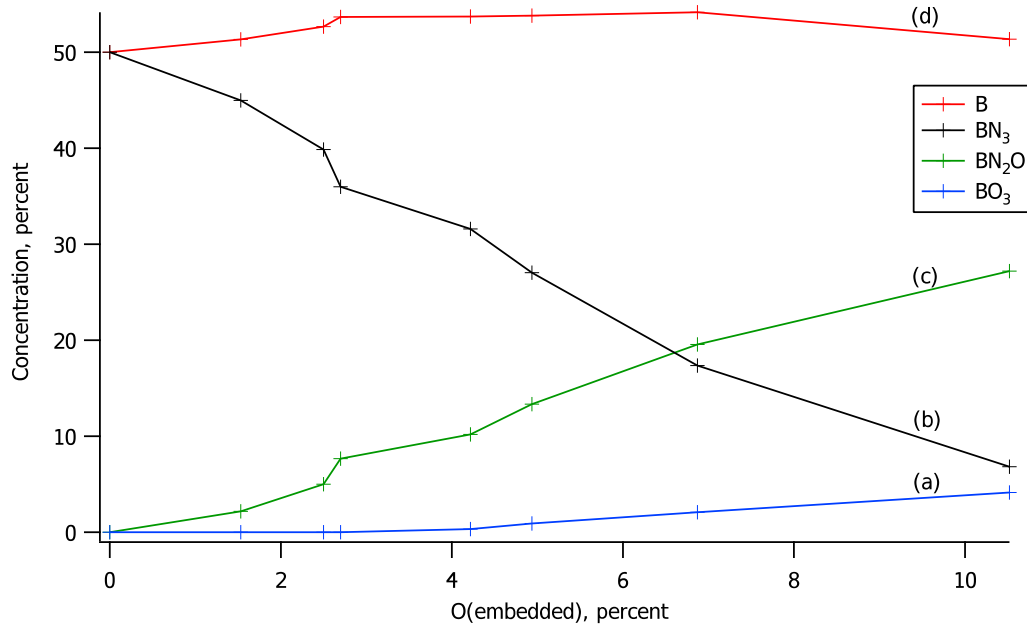


Рисунок 3.5 — График зависимости концентраций B (a), BN₃ (b), BN₂O (c) и BO₃ (d) от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.

4.1%. Таким образом можно сделать вывод, что с увеличением концентрации атомарного кислорода в решетке h-BN, преимущественно образуются структуры вида BN₂O, при этом атомы бора не покидают решетку нитрида бора.

На рис. 3.4(ii) представлена серия фотоэмиссионных спектров азота N1s в течение окисления поверхности. Пик p_1 с энергией связи 398.5 соответствует основному пику чистого h-BN сильно связанного с Co(0001). После 10 минут окисления в пике азота появляются две новые компоненты p_2 с энергией связи 397.7 eV и p_3 с энергией связи 397.2 eV. Эти две компоненты связаны с интеркаляцией кислорода под монослой нитрида бора. Интенсивность пика p_1 со временем окисления заметно падает, в то время как пики p_2 и p_3 растут, и после 140 минут экспозиции все три пика p_1 , p_2 и p_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 окисления уменьшается, что является следствием того, что количество азота в структуре h-BN/Co(0001) уменьшается, то есть замещенные кислородом атомы азота устраняются с поверхности.

Зависимость концентраций пиков азота от концентрации атомарного кислорода, встроенного в решетку гексагонального нитрида бора представлена на рис. 3.6. Кривая (c) соответствует концентрации атомарного азота на поверхности h-BN/Co(0001). Убывание этой кривой говорит о том, что количество

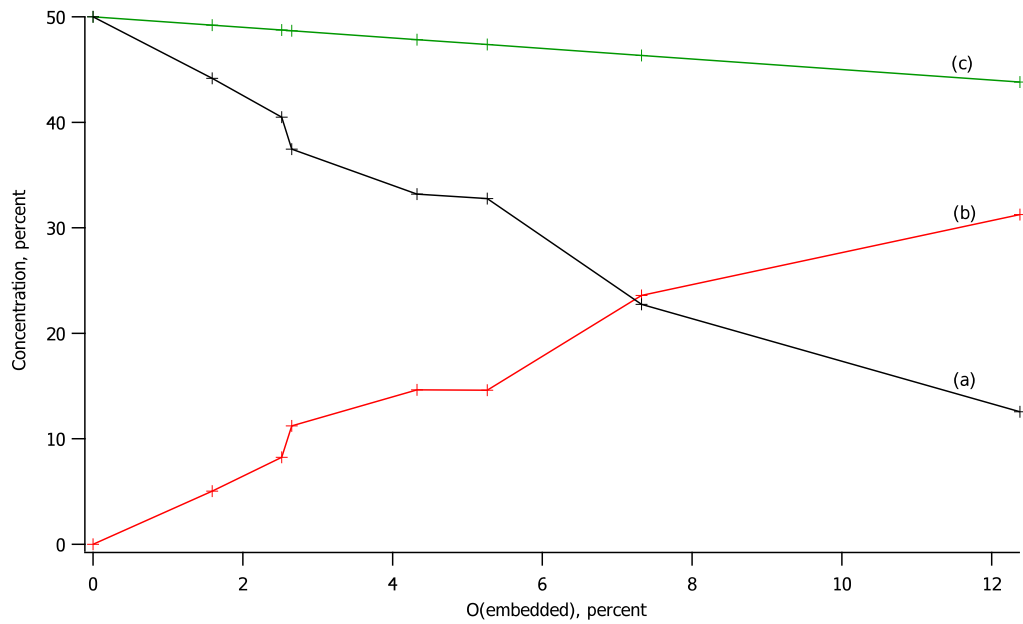


Рисунок 3.6 — График зависимости концентраций азота связанного с Co(0001) (a), азота несвязанного с подложкой (b) и всего азота от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.

атомарного азота в структуре h-BN/Co(0001) убывает в процессе окисления. Кривая (b) отвечает азоту несвязанному с подложкой кобальта. Это атомы азота, под которые интеркалировали атомы кислорода. Азоту сильно связанному с Co(0001) соответствует кривая (a), она характерно убывает с ростом концентрации кислорода, в то время как кривая (b) быстро растет. Это говорит о том, что вместе с процессом встраивания атомарного кислорода в решетку h-BN, так же происходит интеркаляция атомов кислорода под монослой гексагонального нитрида бора, и экранирование связи атомов азота и кобальта.

На рис. 3.7 представлена серия спектров фотоэмиссии кислорода O1s в течение окисления 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 решку h-BN в процессе окисления. Большая ширина этого пика является следствием суперпозиции двух пиков оксидов BN_2O и BO_3 [16].

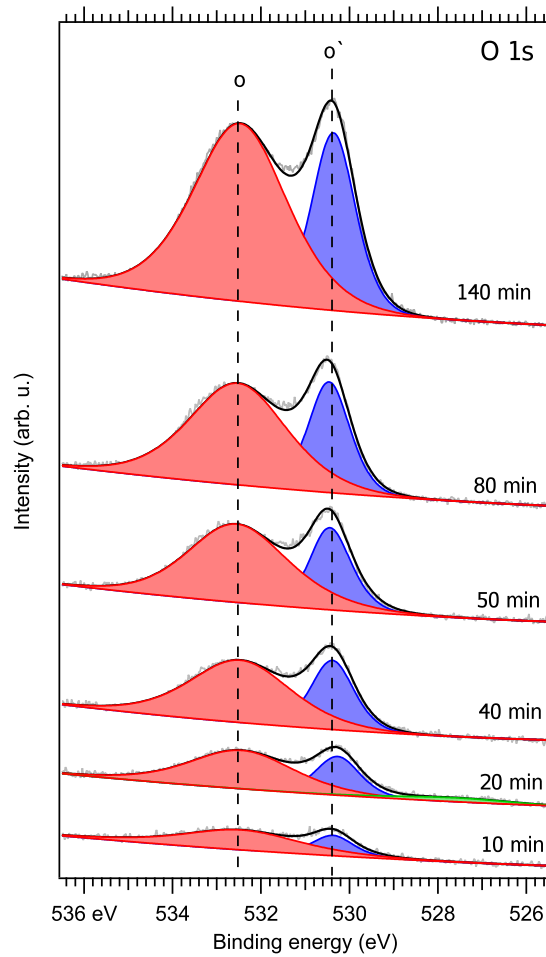


Рисунок 3.7 — XPS линии O1s-уровней на разных стадиях окисления.

3.2.2 Спектры поглощения NEXAFS

Теперь рассмотрим спектры поглощения. После каждого этапа окисления вместе с фотоэмиссионными спектрами, также снимались спектры поглощения NEXAFS. На рис. 3.8 представлены В К-спектры поглощения h-BN, 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 окисления 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. В работе [17] было

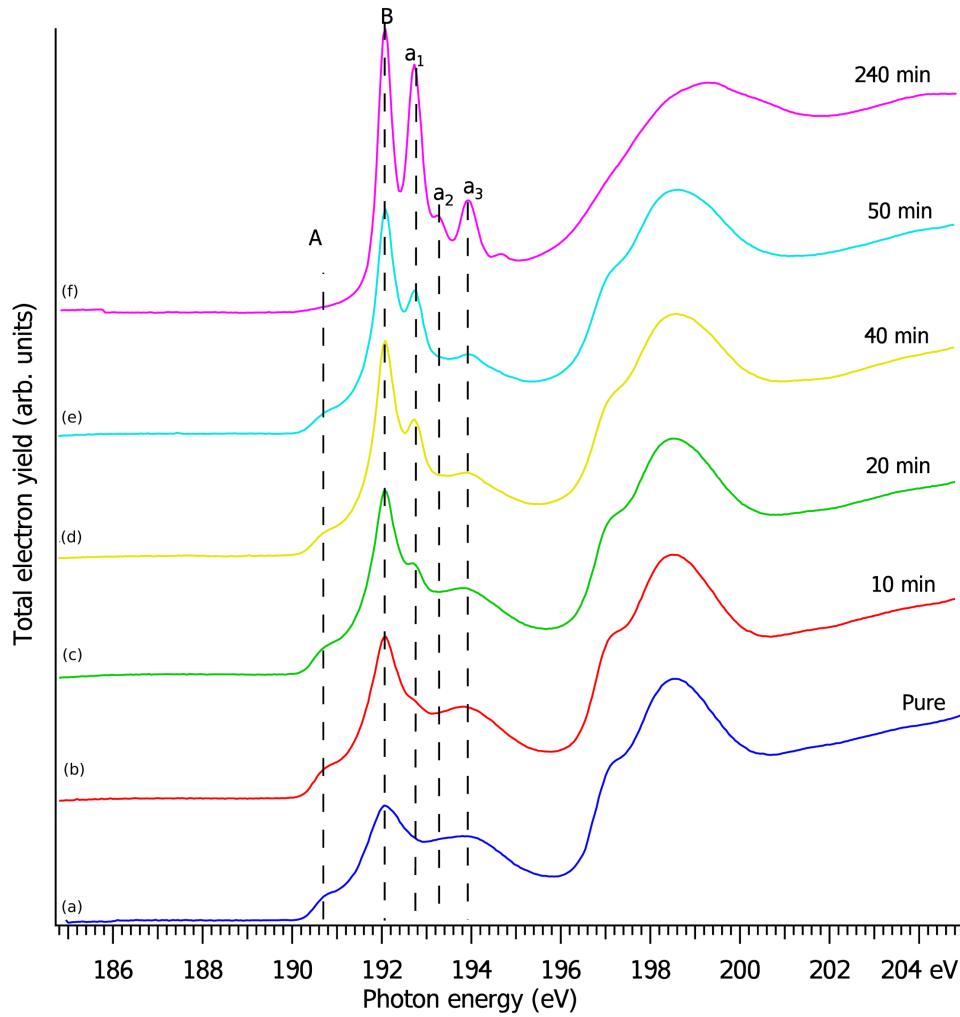


Рисунок 3.8 — Спектры поглощения В K-edge.

показано, что пик a_1 соответствует BN_2O , пик a_2 соответствует BNO_2 , а пик a_3 соответствует BO_3 . Исходя из интенсивностей пиков a_1 , a_2 и a_3 , полученного спектра поглощения В K- уровня, можно заключить, что на поверхности гексагонального нитрида бора при окислении преобладает образование структуры BN_2O , пик a_1 в течение всего процесса окисления. После 240 минут окисления так же становится явно выраженным пик a_3 , что говорит о появлении структуры BO_3 на поверхности h-BN/Co(0001) . Пик a_2 становится заметным только после 240 минут окисления. Интенсивность этого пика очень низкая, а значит структуры BNO_2 практически не образуются на поверхности гексагонального нитрида бора при окислении в атомарном кислороде.

Заключение

Список литературы

- [1] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [2] J. W. McClure, “Diamagnetism of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 104, pp. 666–671, Nov 1956.
- [3] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, “Band structure of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 109, pp. 272–279, Jan 1958.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [5] R. Barends, J. Kelly, A. Megrant, A. Veitia, D. Sank, E. Jeffrey, T. C White, J. Mutus, A. Fowler, B. Campbell, Y. Chen, Z. Chen, B. Chiaro, A. Dunsworth, C. Neill, P. O’Malley, P. Roushan, A. Vainsencher, J. Wenner, and J. M Martinis, “Superconducting quantum circuits at the surface code threshold for fault tolerance,” *Nature*, vol. 508, pp. 500–3, 04 2014.
- [6] C. G. Joachim, J. Gimzewski, and a. A. Aviram, “Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices,” *Nature*, vol. 408, pp. 541–8, 12 2000.
- [7] A. Nitzan and M. A. Ratner, “Electron transport in molecular wire junctions,” *Science*, vol. 300, no. 5624, pp. 1384–1389, 2003.
- [8] P. Kidambi, R. Blume, J. Kling, J. Wagner, C. Baehtz, R. Weatherup, R. Schloegl, B. Bayer, and S. Hofmann, “In situ observations during chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride on polycrystalline copper,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 22, pp. 6380–6392, 2014. 2014 American Chemical Society.
- [9] M. T. Paffett, R. J. Simonson, P. Papin, and R. T. Paine, “Borazine adsorption and decomposition at Pt(111) and Ru(001) surfaces,” *Surface Science*, vol. 232, pp. 286–296, June 1990.

- [10] A. Preobrajenski, S. Krasnikov, A. Vinogradov, M. Ng, T. Käämbre, A. Cafolla, and N. Mårtensson, “Adsorption-induced gap states of h-bn on metal surfaces,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 77, no. 8, pp. 085421–1–085421–5, 2008.
- [11] T. Brugger, S. Guenther, B. Wang, H. Dil, M.-L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, and T. Greber, “Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on ru(0001),” *Phys. Rev. B*, vol. 79, 01 2009.
- [12] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, and C. Oshima, “Electronic structure of monolayer hexagonal boron nitride physisorbed on metal surfaces,” *Physical review letters*, vol. 75, pp. 3918–3921, 12 1995.
- [13] Q. Weng, X.-B. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications,” *Chemical Society reviews*, vol. 45, 05 2016.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] S. P. Huber, E. Gullikson, R. W. E. van de Kruijs, F. Bijkerk, and D. Prendergast, “Oxygen-stabilized triangular defects in hexagonal boron nitride,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 245310, Dec 2015.

Список рисунков

3.1	LEED картина соответствующая поверхностной фазе h-BN/Co(0001) ($E_p = 70\text{eV}$).	6
3.2	Обзорные фотоэлектронные спектры h-BN/Co(0001) в процессе окисления, записанные с энергией возбуждающих квантов 650 eV . . .	8
3.3	Зависимость концентраций от времени (a) кислорода, (b) азота, (c) бора.	9
3.4	XPS линии (i) B1s-, (ii) N1s-уровней от исходного h-BN (as grown) и на разных стадиях окисления.	10
3.5	График зависимости концентраций В (a), BN_3 (b), BN_2O (c) и BO_3 (d) от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.	11
3.6	График зависимости концентраций азота связанного с Co(0001) (a), азота несвязанного с подложкой (b) и всего азота от от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.	12
3.7	XPS линии O1s-уровней на разных стадиях окисления.	13
3.8	Спектры поглощения В K-edge.	14

Список таблиц