

Санкт-Петербургский Государственный Университет



Богданов Иван Витальевич

Выпускная квалификационная работа

Влияние кислорода на взаимодействие гексагонального
нитрида бора с металлом

Магистратура:

Направление 03.04.02 — «Физика»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Усачев Дмитрий Юрьевич

Рецензент:

кандидат физико-математических наук, доцент

Смирнов Александр Николаевич

Санкт-Петербург — 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	5
1.1 Гексагональный нитрид бора	5
1.1.1 Кристаллическая структура	5
Глава 2. Экспериментальные методы исследования низкоразмерных наноструктур	7
Глава 3. Взаимодействие h-BN/Co(0001) с молекулярным кислородом	8
3.1 Характеристика структуры образца	8
3.2 Экспериментальные спектры и их обсуждение	9
3.2.1 Спектры фотоэлектронной спектроскопии	10
3.2.2 Спектры поглощения NEXAFS	16
3.3 Моделирование окисленного нитрида бора	17
3.3.1 Статистический расчет окисления монослоя h-BN	17
3.3.2 Расчет структуры BNO ₂	18
Заключение	20
Список литературы	21

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 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. Гексагональный нитрида бора имеет огромный потенциал применения в различных электрооптических приборах, например, ультрафиолетовые лазеры, свето-диоды, фотодетекторы [8] и другие электронные устройства, в основе которых лежат квантоворазмерные эффекты [9]. Так же последнее время h-BN все больше привлекает внимание ученых как изолятор в конфигурациях вида $\text{graphen/h-BN/metal}$ [10–12]. 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 [13, 14]. Нитрид бора выращенный на металлической подложке методом CVD может деформироваться периодически образом, это показано в работах [15–18]. Рассогласование структуры нитрида бора и подложки вместе с взаимодействием $2p\pi$ -состояний атомов монослоя и pd -состояниями атомов переходного металла приводят к тому, что системы образуются из химически неэквивалентных участков нитрида бора и подложки. Эти участки расположенные с пространственной периодичностью относительно друг друга, формируют двумерную сверхрешетку. Такие сверхрешетки становятся интересными объектами для изучения возможности управлять физическими свойствами монослоя нитрида бора с помощью адсорбции и/или интеркаляции атомов или молекул [19].

Целью данной работы является исследование процесса окисления монослоя гексагонального нитрида бора при помощи **методов** рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), дифракции медленных электронов(Low Energy Electron Diffraction, LEED) и

рентгеновской спектроскопии поглощения в области ближней тонкой структуры (Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, NEXAFS spectroscopy).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Приготовление высококачественного монослоя h-BN на монокристаллической поверхности Co(0001) и его характеристика методами спектроскопии и дифракции медленных электронов.
2. Осуществление поэтапного окисления h-BN/Co(0001) в результате воздействия молекулярного кислорода.
3. Исследование состояния системы на каждом этапе окисления методами спектроскопии.
4. Анализ полученных спектров поглощения и фотоэмиссии основных уровней и получение информации о механизме взаимодействия молекулярного кислорода и системы h-BN/Co(0001).
5. Теоретический расчет модели окисления гексагонального нитрида бора.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Гексагональный нитрид бора

Примерами классических квази-2D-структур являются слоистые кристаллы. Изучение таких кристаллов началось еще в конце сороковых годов двадцатого века [1] и продолжается по сей день. Наиболее интересными представителями таких систем являются кристаллы гексагонального нитрида бора и графита. В настоящей работе исследовался именно гексагональный нитрид бора.

1.1.1 Кристаллическая структура

Нитрид бора существует в различных модификациях: ромбоэдрический нитрид бора (g-BN), кубический нитрид бора (c-BN) [20], вюрцитный нитрид бора (ω -BN) и гексагональный нитрид бора (h-BN) рис. 1.1. Также нитрид бора может существовать в виде нанотрубок [21] и фуллеренов.

Гексагональный нитрид бора является наиболее стабильной формой нитрида бора и представляет собой слоистую структуру, подобную графиту [22,23]. В спрессованном состоянии h-BN обладает полупроводниковыми свойствами, а присутствие примесей в соединении может вызывать люминесценцию. В связи с этим гексагональный нитрид бора интересен областью применения как в цветной металлургии, благодаря своей химической инертности и антиадгезионным свойствам по отношению к металлам и сплавам, так и в полупроводниковой промышленности, благодаря широкой запрещенной зоне [24].

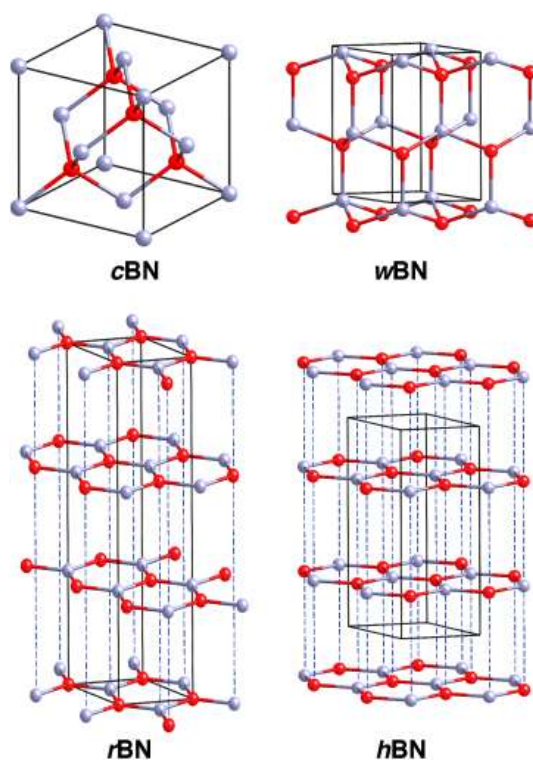


Рисунок 1.1 — cBN - кубический нитрид бора, wBN - вюрцитный нитрид бора, rBN - ромбоэдрический нитрид бора, hBN - гексагональный нитрид бора

Глава 2. Экспериментальные методы исследования низкоразмерных наноструктур

Глава 3. Взаимодействие h-BN/Co(0001) с молекулярным кислородом

Теоретические исследования показывают, что взаимодействие монослоя гексагонального нитрида бора с кислородом приводит к изменению электронных и магнитных свойств материала [19,25]. 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. Таким образом, в данной работе был исследован механизм взаимодействия молекулярного кислорода с монослоем 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 окисления, таким образом, первая кривая характеризует поверхность до окисления, а последняя после 140 минут. Видно, что вначале отсутствует пик кислорода O1s, который появля-

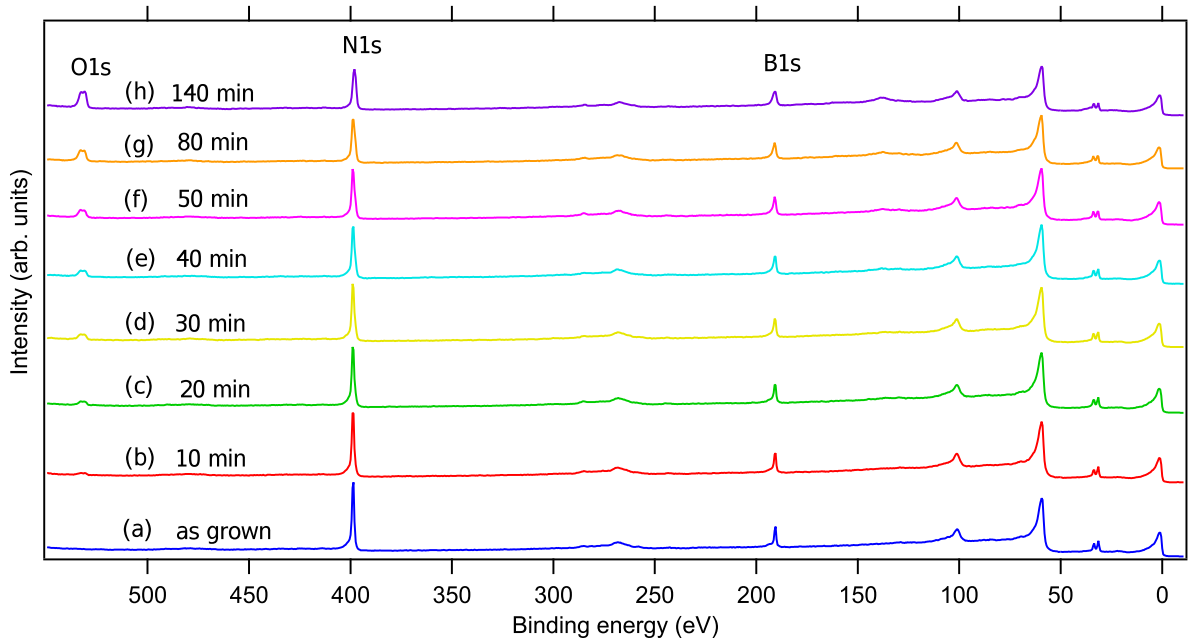


Рисунок 3.2 — Обзорные фотоэлектронные спектры h-BN/Co(0001) в процессе окисления, записанные с энергией возбуждающих квантов 650 eV

ется 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 14.9%. В процессе окисления концентрация азота уменьшается на 8.5%. 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 [26]. Здесь можно сделать предположение, что атомы кислорода встраиваются в кри-

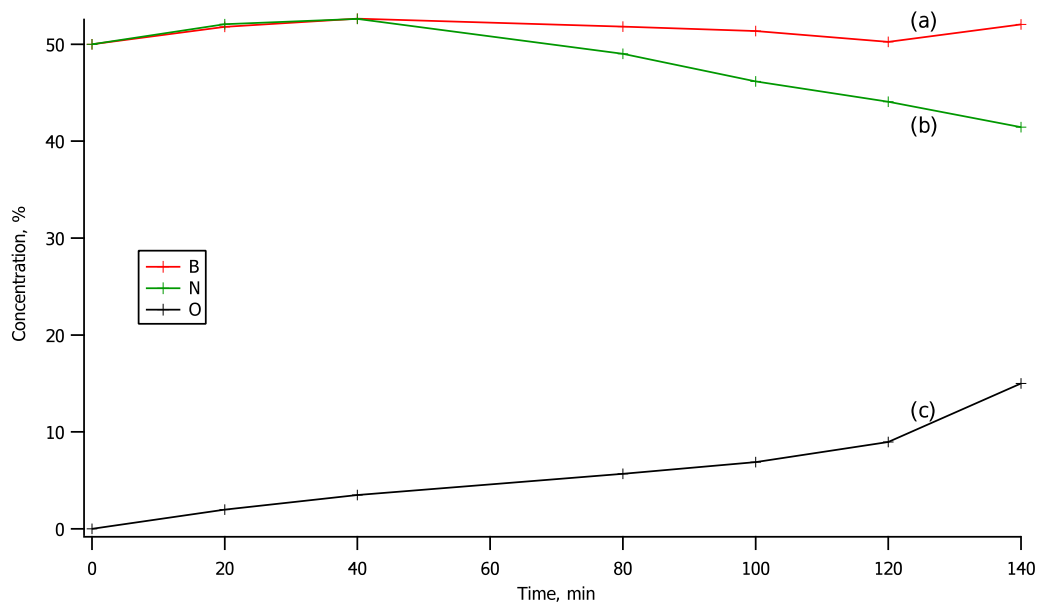


Рисунок 3.3 — Зависимость концентраций от времени (a) бора, (b) азота, (c) кислорода.

сталлическую 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 от атомов кобальта. Пик b_2 относительно b_1 сдвинут в область больших энергий связи. Этот пик связан со встраиванием молекулярного кислорода в решетку гексагонального нитрида бора, с замещением атома азота на атом кислорода, и образованием локальной структуры BN_2O [27]. 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

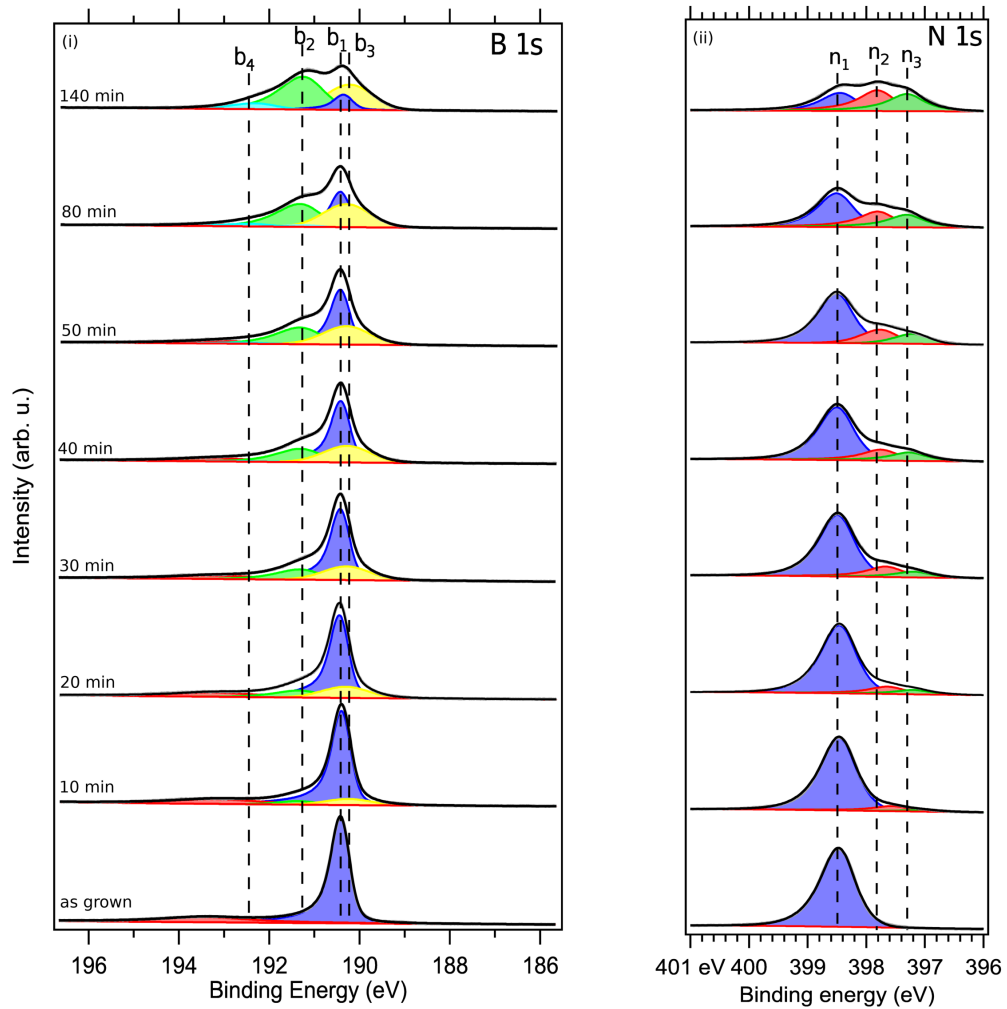


Рисунок 3.4 — XPS линии (i) B1s-, (ii) N1s-уровней от исходного h-BN (as grown) и на разных стадиях окисления.

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 молекулярного кислорода, встроенного в решетку гексагонального нитрида бора. Концентрация бора (d) на поверхности остается неизменной на протяжении всего времени окисления. Концентрация бора сильно связанного с подложкой кобальта (b) характерно уменьшается и к седьмому этапу окисления с 50% убывает до 24,5%. Концентрация структуры BN_2O , появляющейся уже после первого этапа окисления, растет в течение всего эксперимента и к последнему этапу возрастает до 23,3%. Структура BO_3 появляется только после 40 минут окисления, а ее концентрация на последнем этапе доходит до отметки

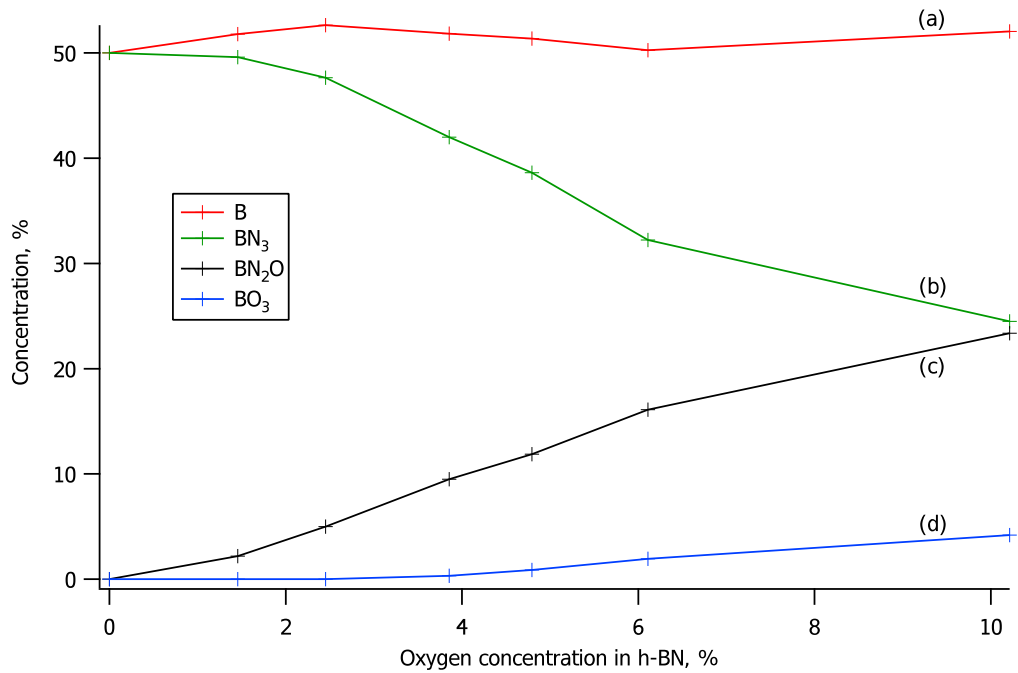


Рисунок 3.5 — График зависимости концентраций B (a), BN₃ (b), BN₂O (c) и BO₃ (d) от концентрации молекулярного кислорода, встроенного в решетку гексагонального нитрида бора.

4.1%. Таким образом можно сделать вывод, что с увеличением концентрации молекулярного 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.

Зависимость концентраций пиков азота от концентрации молекулярного кислорода, встроенного в решетку гексагонального нитрида бора представлена на рис. 3.6. Кривая (a) соответствует концентрации азота на поверхности h-BN/Co(0001). Убывание этой кривой свидетельствует о том, что количество азота в структуре h-BN/Co(0001) убывает в процессе окисления. то есть замещенные кислородом атомы азота устраниаются с поверхности. Азоту сильно

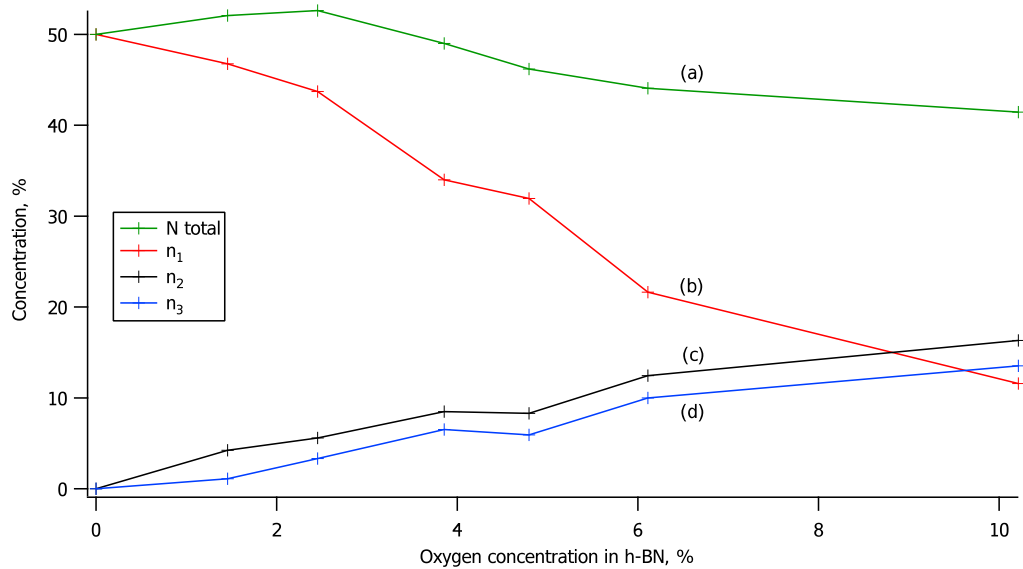


Рисунок 3.6 — График зависимости концентраций всего азота (a), азота связанного с Co(0001) (b) и азота несвязанного с подложкой (b) и (c) от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.

связанному с Co(0001) соответствует кривая (b), она характерно убывает с ростом концентрации кислорода, в то время как кривые (c) и (d) быстро растут. Кривые (c) и (d) отвечают азоту несвязанному с подложкой кобальта. Это атомы азота, под которые интеркалировали атомы кислорода. Такое поведение кривых концентраций говорит о том, что вместе с процессом встраивания молекулярного 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 BN₂O и BO₃ [28].

Далее на рис. 3.8 приведены зависимости компонент пика азота от времени. Кривая (a) соответствует кислороду встроенному в решетку нитрида бора, а кривая (b) это кислород интеркалированный под монослой h-BN. Видно, что компонента встроенного кислорода растет быстрее интеркалированной. Значит

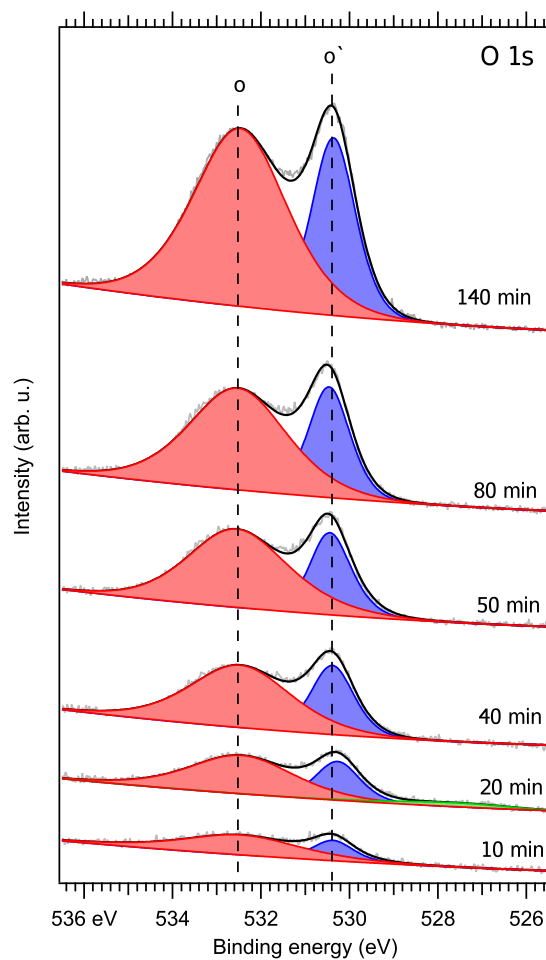


Рисунок 3.7 — XPS линии O1s-уровней на разных стадиях окисления.

кислород охотнее встраивается в решетку монослоя, а не интеркалирует под него.

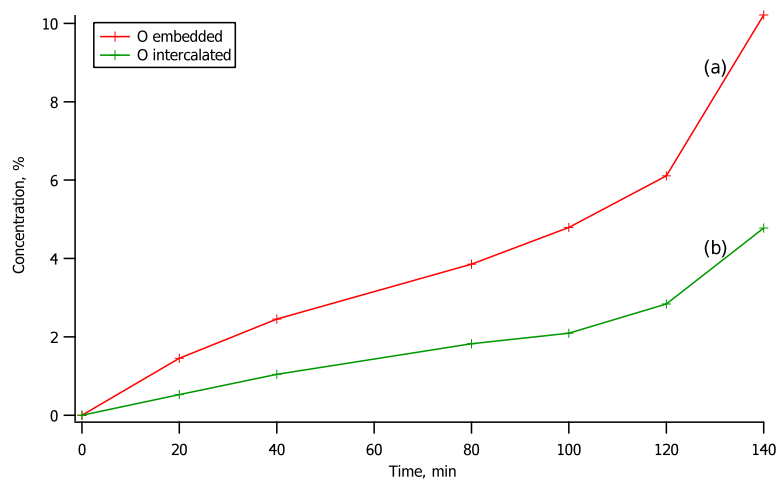


Рисунок 3.8 — Компонента встроенного (а) и интеркалированного (а) кислорода.

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. 3.9 представлены В К-спектры поглощения h-BN, соответ-

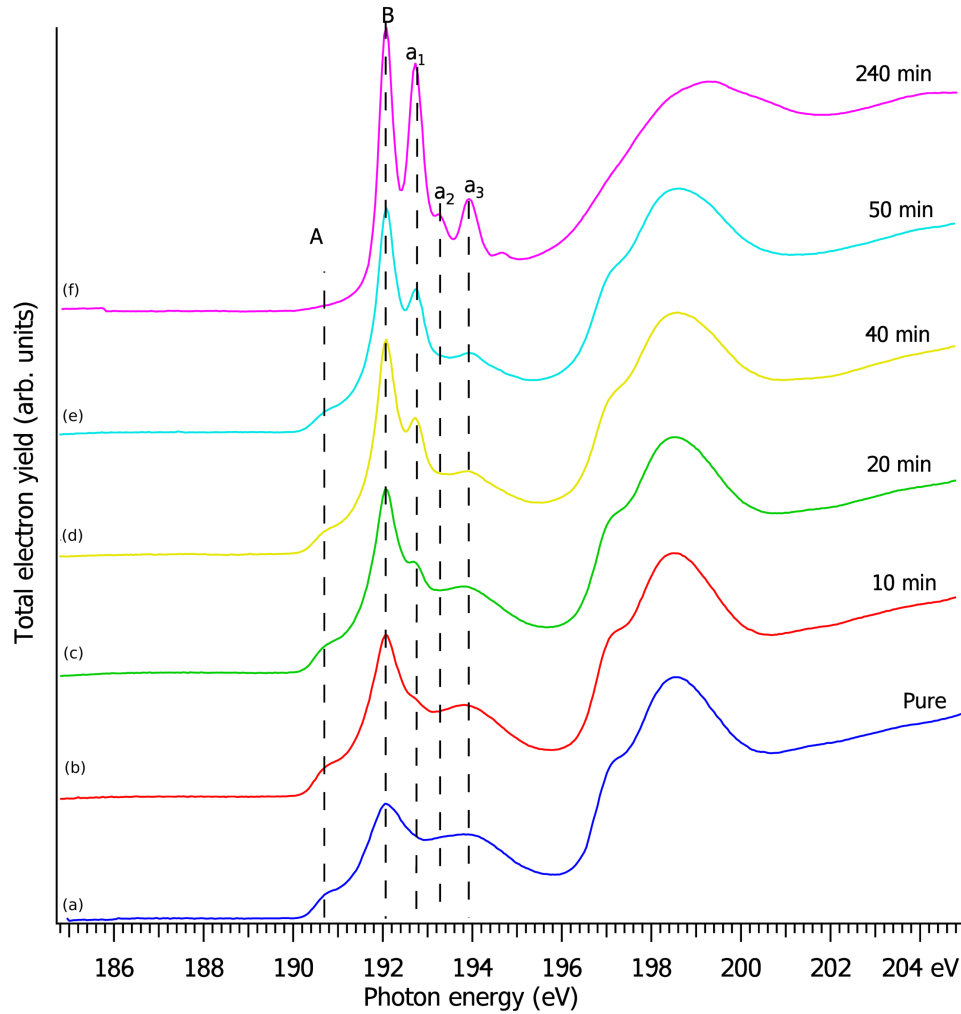


Рисунок 3.9 — Спектры поглощения В К-edge.

ствующие 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). Пик 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 молекулярного 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 [29] было 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 К- 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 молекулярном кислороде.

3.3 Моделирование окисленного нитрида бора

3.3.1 Статистический расчет окисления монослоя h-BN

Для лучшего понимания процесса окисления гексагонального нитрида бора было выполнено моделирование окисленной системы h-BN исходя из предположения, что атомы кислорода встраиваются в решетку случайным образом. В процессе моделирования была построена ячейка гексагонального нитрида бора 200×200 , которая содержала 80000 атомов. Атомы азота случайным образом заменялись атомами кислорода. Количество атомов кислорода определялось из концентрации кислорода на поверхности в эксперименте. Далее были подсчитаны концентрации азота и структур вида BN_3 , BN_2O , BNO_2 и BO_3 в кристаллической решетке h-BN . На рис. 3.10 представлены для сравнения экспериментальные и статистически рассчитанные концентрации азота и бора в зависимости от концентрации кислорода в решетке h-BN . Из графика видно, что все модельные кривые концентраций, кроме BNO_2 и BO_3 , согласуются с экспериментально полученными концентрациями. Из расчета получается, что количество образованных структур BNO_2 в течение окисления преобладает над

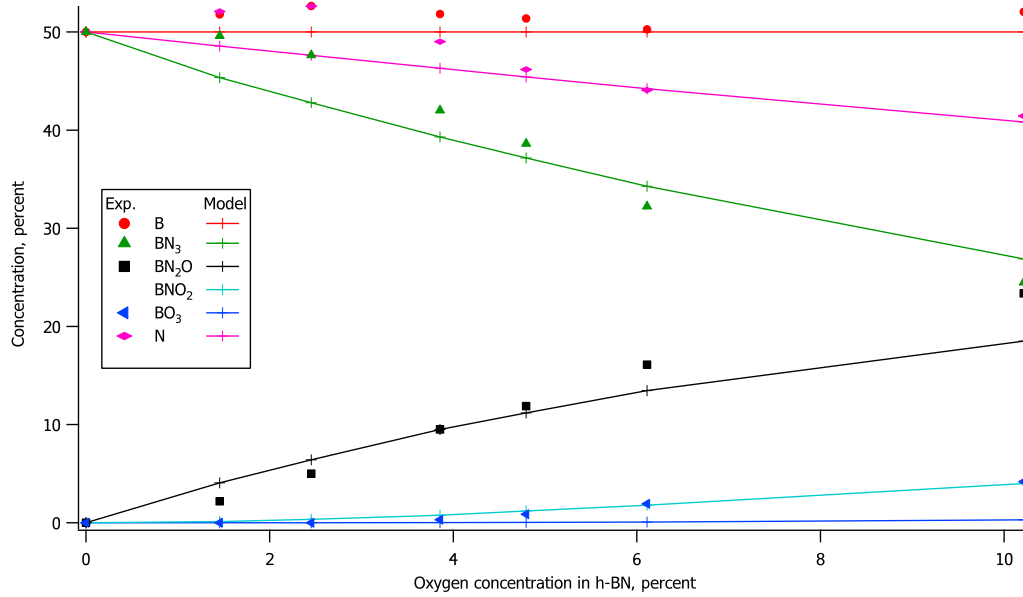


Рисунок 3.10 — Экспериментальные и статистически рассчитанные концентрации азота и бора в зависимости от концентрации кислорода в решетке h-BN.

структурами BO_3 , что отражено на рис. 3.10. Однако в эксперименте, как было сказано ранее, структуры вида BNO_2 практически не образовывались на поверхности. На графике видно, что экспериментальная кривая BO_3 совпадает с модельной кривой BNO_2 . Отсюда можно сделать вывод, что в реальном эксперименте структуры BNO_2 практически не образуются, вместо них сразу появляются структуры BO_3 .

3.3.2 Расчет структуры BNO_2

Чтобы понять почему структуры вида BNO_2 не образуются в эксперименте, с помощью DFT в программе FPLO(Full-Potential Local-Orbital) [30] была рассчитана такая структура. Для этого рассмотрена ячейка гексагонального нитрида бора в вакууме. Ячейка содержала встроенные атомы кислорода таким образом, что они образовывали структуру BNO_2 . Релаксация такой системы показала, что структура BNO_2 является неустойчивой. На рис. 3.11 приведена рассчитанная методом DFT кристаллическая решетка гексагонального нитрида бора со встроенными атомами кислорода. Видно, что атомы кислорода выдавливают атомы бора из решетки h-BN, в результате чего последние оказываются

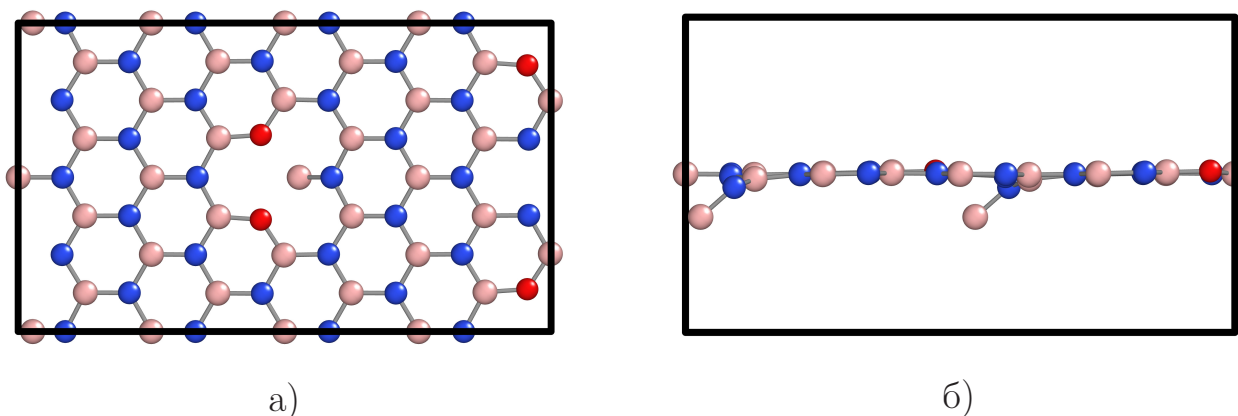


Рисунок 3.11 — BNO_2 в кристаллической решетке h-BN.

несвязанными с решеткой. Расстояние от выдавленного кислородом атома бора до моно слоя h-BN достигает 1.44 \AA , это проиллюстрировано на рис. 3.12. Этот расчет говорит о том, что структуры вида BNO_2 оказываются нестабильными и энергетически не выгодными. Это и является причиной отсутствия BNO_2 в эксперименте.

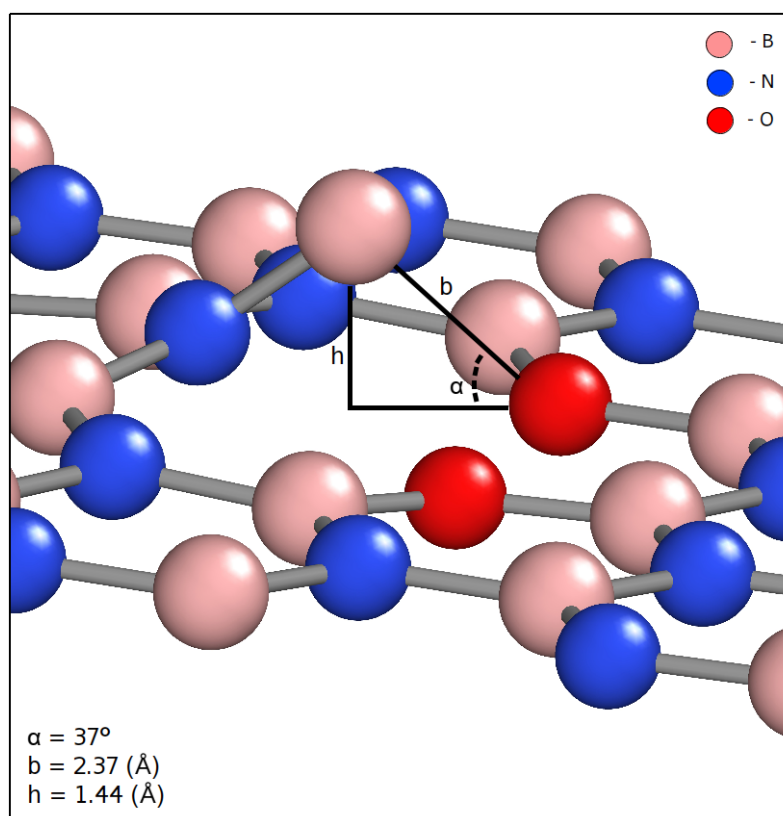


Рисунок 3.12 — Рассчитанная методом DFT структура BNO_2 .

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем. Методами LEED, XPS и NEXAFS был исследован поэтапный процесс окисления гексагонального нитрида бора на кобальте.

На основе анализа спектров XPS и NEXAFS было показано:

1. При окислении системы h-BN/Co(0001) атомы кислорода замещают атомы азота. Последние, после замещения, удаляются с поверхности монослоя h-BN. Атомы бора остаются в решетке монослоя.
2. Встроенные в решетку атомы кислорода образуют связи с атомами бора, результатом этих связей является появление на поверхности структур BN_2O и BO_3 . Структуры BNO_2 практически не образуются на поверхности.
3. Встраивание атомов кислорода в решетку монослоя сопровождается интеркаляцией атомов кислорода под монослой нитрида бора, в результате чего, происходит экранирование монослоя h-BN от подложки Co(0001).
4. Процесс встраивания атомов кислорода в кристаллическую решетку гексагонального нитрида бора происходит более активно, чем процесс интеркаляции атомов кислорода под монослой h-BN.

Анализ расчета модели окисленного монослоя h-BN показал следующее:

1. Атомы кислорода замещают атомы азота в решетке монослоя случайным образом.
2. Структура BNO_2 оказывается нестабильной, в результате чего, не образуется на поверхности монослоя h-BN.

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] M. Zheng, Y. Liu, Y. Gu, and Z. Xu, “Synthesis and characterization of boron nitride sponges as a novel support for metal nanoparticles,” *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 51, pp. 205–210, Mar 2008.
- [9] R. Chau, B. Doyle, S. Datta, J. Kavalieros, and K. Zhang, “Integrated nanoelectronics for the future,” *Nature materials*, vol. 6, pp. 810–2, 12 2007.
- [10] M. V. Kamalakar, A. Dankert, J. Bergsten, T. Ive, and S. Dash, “Enhanced tunnel spin injection into graphene using chemical vapor deposited hexagonal boron nitride,” *Scientific reports*, vol. 4, 06 2014.

- [11] M. V. Kamalakar, A. Dankert, P. J. Kelly, and S. Dash, “Inversion of spin signal and spin filtering in ferromagnet|hexagonal boron nitride-graphene van der waals heterostructures,” *Scientific Reports*, vol. 6, p. 21168, 02 2016.
- [12] Д.Ю.Усачев, *Синтез и управление электронной структурой систем на основе графена : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07*. 2015.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] T. Brugger, S. Guenther, B. Wang, H. Dil, M.-L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Winterlin, 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] C. Ataca and S. Ciraci, “Functionalization of bn honeycomb structure by adsorption and substitution of foreign atoms,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 165402, Oct 2010.
- [20] D. Litvinov, C. A. Taylor, and R. Clarke, “Semiconducting cubic boron nitride,” *Diamond and Related Materials*, vol. 7, pp. 360–364, 02 1998.

- [21] C. Y Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, “Chemically activated boron nitride nanotubes,” *Chemistry, an Asian journal*, vol. 4, pp. 1536–40, 10 2009.
- [22] H. Neumann, “J. h. edgar (ed.). properties of group iii nitrides. (emis datareviews series no. 11). inspec, the institution of electrical engineers, london 1994. 302 seiten, 121 abbildungen, 77 tabellen. isbn 0–85296–818–3,” *Crystal Research and Technology*, vol. 30, no. 7, pp. 910–910, 1995.
- [23] E. Doni and G. P. Parravicini, “Energy bands and optical properties of hexagonal boron nitride and graphite,” *Il Nuovo Cimento B (1965-1970)*, vol. 64, pp. 117–144, Nov 1969.
- [24] M. Serzhantova, A. Kuzubov, A. Fedorov, F. Tomilin, and P. Krasnov, “Theoretical study of the influence of deformation on the electronic structure of a hexagonal boron nitride monolayer,” *Siberian Journal of Science and Technology*, 2011.
- [25] Y. G. Zhou, X. T. Zu, P. Yang, H. Y. Xiao, and F. Gao, “Oxygen-induced magnetic properties and metallic behavior of a BN sheet,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 465303, nov 2010.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.

- [29] 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.
- [30] K. Koepernik and H. Eschrig, “Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, 01 1999.