# Санкт-Петербургский Государственный Университет Физический Факультет Кафедра Электроники Твердого 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	E .
1.1 Двумерные структуры	7
Глава 2. Экспериментальные методы исследования	
низкоразмерных наноструктур	8
Глава 3. Взаимодействие h-BN на Co(0001) с атомарным	
кислородом	S
3.1 Характеристика структуры образца	S
3.2 Экспериментальные спектры и их обсуждение	
3.2.1 Спектры фотоэлектронной спектроскопии	11
3.2.2 Спектры поглощения NEXAFS	16
Заключение	18
Список литературы	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 получен экспериментально [4], интерес к низкоразмерным системам резко возрос среди ученых. Причиной этому является серьезный потенциал для использовании в перспективных низкоразмерных устройствах, таких как квантовые компьютеры [5], молекулярные переключатели [6, 7]. К наиболее интересным низкоразмерным нанообъектам относятся структуры на основе двумерных гексагональных кристаллов графена и нитрида бора. Гексагональный нитрибора имеет огромный потенциал применения в различных электрооптических приборах, например, ультрафиолетовые лазеры, свето-диоды, фотодетекторы [8], а так же в конфигурациях вида graphen/h-BN/metal [9–11]. 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 [12,13]. Нитрид бора выращенный на металлической подложке методом CVD может деформироваться переодическим образом, это показано в работах [14–17]. Рассогласование структуры нитрида бора и подложки вместе с взаимодействием  $2p\pi$ -состояний атомов монослоя и nd-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 [18].

**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 характеризация методами спектроскопии и дифракции медленных электронов.
- 2. Осуществление поэтапного окисления h-BN/Co(0001) в результате воздействия атомарного кислорода.
- 3. Исследование состояния системы на каждом этапе окисления методами спектроскопии.
- 4. Анализ полученных спектров поглощения и фотоэмиссии остовных уровней и получение информации о механизме взаимодействия атомарного кислорода и системы h-BN/Co(0001).

### Глава 1. Литературный обзор

Для описания электронной структуры кристаллов или кристаллических поверхностей, обладающих пространственной периодичностью используется зонная модель [19]. В общем случае задача об электронах твердого тела является многоэлектронной задачей, потому что полный гамильтониан в твердых телах содержит не только одноэлектронные потенциалы, описывающие взаимодействие легкого электрона с массивным ядром, но и потенциалы взаимодействия электронов между собой [20]. В приближении свободных электронов такое взаимодействие описывается с помощью эффективного одноэлектронного потенциала  $U(\vec{r})$ . Вне зависимости от формы этого потенциала, для идеального периодического кристалла он будет удовлетворять условию периодичности:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \tag{1.1}$$

для всех векторов  $\vec{R}$ , принадлежащих решетке Браве.

В рамках одноэлектронной модели движение электрона в кристалле описывается уравнением Шредингера:

$$H\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + U(\vec{r})\right)\psi = \varepsilon\psi \tag{1.2}$$

где  $U(\vec{r})$  - эффективный потенциал, удовлетворяющий условию 1.1.

Следствием периодичности потенциала является очень важное свойство стационарных состояний - теорема Блоха. Согласно этой теореме собственные состояния оператора H можно выбрать таким образом, чтобы с каждым из них был связан некоторый волновой вектор  $\vec{k}$  и для любого  $\vec{R}$  в решетке Браве выполнялось равенство:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi(\vec{r}) \tag{1.3}$$

При этом  $\psi(\vec{r})$  представима в виде Блоховской волны:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}u(\vec{r}) \tag{1.4}$$

где

$$u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}) \tag{1.5}$$

Введенный вектор  $\vec{k}$  является квантовым числом, которое характеризует трансляционную симметрию периодического потенциала. В общей задаче о движении в периодическом потенциале он играет ту же роль, что и волновой вектор  $\vec{k}$  свободного электрона в теории Зоммерфельда [19]. Однако, нужно заметить, что в отличие от состояний свободного электрона, в периодическом потенциале одно и то же состояние электрона характеризуется бесконечным набором векторов  $\vec{k}, \vec{k'}, \vec{k''}$  и т. д., отличающихся друг от друга на вектор  $\vec{K}$ обратной решетки (см. 1.3). По этой причине вектор  $\vec{k}$  называют квазиволновым вектором, а  $\hbar \vec{k}$  - соответствующим квазиимпульсом. Так как для двух значений  $\vec{k}$ , отличающихся друг от друга на вектор обратной решетки, все волновые функции и энергетические уровни совпадают, для полного описания всей совокупности уровней достаточно ограничить область значений  $\vec{k}$  одной элементарной ячейкой. Зоной Бриллюэна называют область обратного пространства, которое включает в себя все множество неэквивалентных значений квазиволнового вектора. Для обратной решетки первая зона Бриллюэна совпадает с ячейкой Вигнера-Зейтца [19]. По теореме Блоха можно показать, что энергетические уровни электрона в периодическом потенциале могут быть описаны с помощью непрерывных функций  $\varepsilon_n(\vec{k})(n$  - номер энергетической зоны), каждая из которых имеет периодичность обратной решетки. Структуру твердого тела определяют именно эти функции [20].

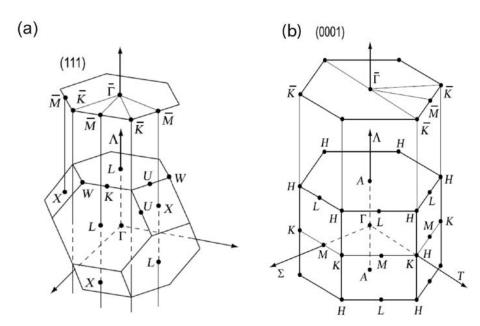


Рисунок 1.1 — Связь между двумерной зоной Бриллюэна плоскости(111) fcc кристалла (a), плоскости (0001) гексагонального кристалла (b) и объемной зоной Бриллюэна [21]

Для анализа систем с пространственной периодичностью концепция зон Бриллюэна играет очень важную роль. На рис. 1.1 показаны двумерные зоны Бриллюэна для плотноупакованной грани (111) гранецентрированного кубического (fcc) кристалла и грани (0001) гексагонального кристалла. Так же на этом рисунке показана связь с объемными Зонами Бриллюэна [21].

#### 1.1 Двумерные структуры

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 [18,22]. 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 представленны 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 на поверхность кобальта и не образует структуру Муара. Картина ДМЭ демонстрирует четко выраженную гексагональную структуру (1х1) рефлексов. Это говорит о том, что выращенный кристалл h-BN имеет высокое качество, а также строго ориентирован относительно подложки.



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

#### 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 представленны 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

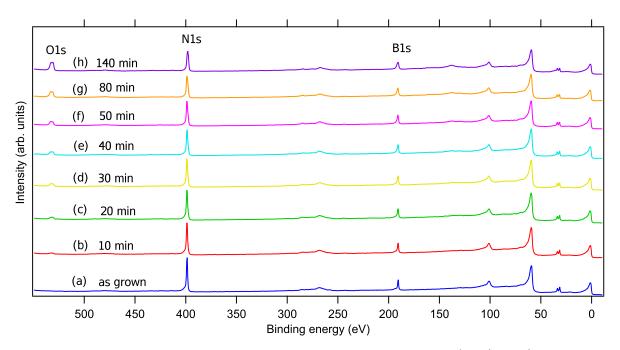


Рисунок 3.2 — Обзорные фотоэлектронные спектры h-BN/Co(0001) в процессе окисления, записанные с энергией возбуждающих квантов  $650~{\rm eV}$ 

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 [23]. Здесь можно сделать предположение, что атомы кислорода

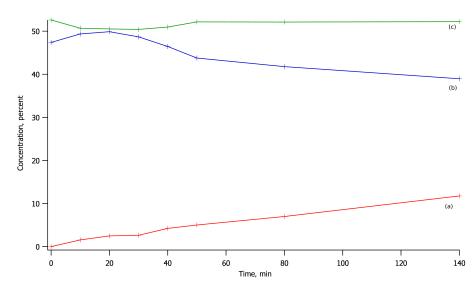


Рисунок 3.3 — Зависимость концентраций от времени (a) кислорода, (b) азота, (c) бора.

встраиваются в кристаллическую решетку нитрида бора, замещая атомы азота.

Далее мы рассмотрели пики интенсивностей B1s, N1s и O1s в отдельности и пронаблюдали их эволюцию от первого этапа с чистой поверхностью до последнего этапа после 140 минут окисления. На рис. 3.4 представленны 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 Со(0001). Уже после 10 минут окисления появляется два пика b<sub>2</sub> с энергией связи 191.3 eV и b<sub>3</sub> с энергией связи 190.2 eV. Пик b<sub>3</sub> имеет меньшую энергию связи, чем b<sub>1</sub> и появляется в результате интеркаляции кислорода под монослой нитрида бора. Энергия связи уменьшается, потому что атомы кислорода экранируют атомы бора. Пик b<sub>2</sub> относительно b<sub>1</sub> 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<sub>2</sub>O [24]. Кислород является более электроотрицательным, чем азот, поэтому энергия связи увеличивается. Компонента b4 появляется только после 40 минут окисления и может быть связана с образованием ВО3, 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

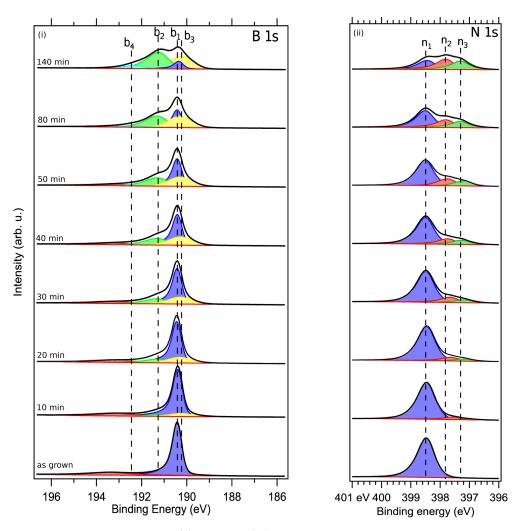


Рисунок 3.4 — XPS линии (i) B1s-, (ii) N1s-уровней от исходного h-BN (as grown) и на разных стадиях окисления.

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<sub>3</sub> (b), бора связанного с одним атомом кислорода BN<sub>2</sub>O (c) и бора связанного с тремя атомами кислорода BO<sub>3</sub> (d) от концентрации атомарного кислорода, встроенного в решетку гексагонального нитрида бора. Концентрация бора (d) на поверхности остается неизменна 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<sub>2</sub>O, появляющейся уже после первого этапа окисления, растет в течение всего эксперимента и к последнему этапу возрастает до 27.2%. Структура BO<sub>3</sub> появляется только после 40 минут окисления, а ее концентрация на последнем этапе доходит до отметки

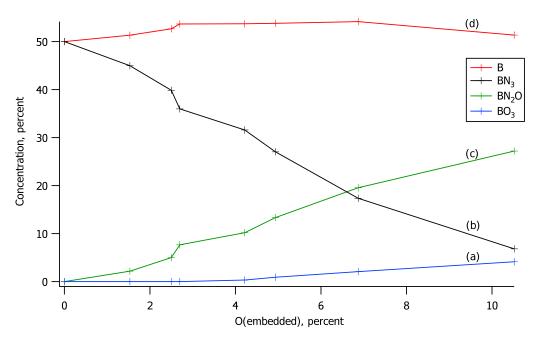


Рисунок  $3.5 - \Gamma$ рафик зависимости концентраций B (a),  $BN_3$  (b),  $BN_2O$  (c) и  $BO_3$  (d) от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.

4.1%. Таким образом можно сделать вывод, что с увеличением концентрации атомарного кислорода в решетке h-BN, преимущественно образуются структуры вида  $BN_2O$ , 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 n<sub>1</sub> 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 n<sub>2</sub> с энергией связи 397.7 eV и n<sub>3</sub> с энергией связи 397.2 eV. Эти две компоненты связаны с интеркаляцией кислорода под монослой нитрида бора. Интенсивность пика n<sub>1</sub> со временем окисления заметно падает, в то время как пики n<sub>2</sub> и n<sub>3</sub> растут, и после 140 минут экспозиции все три пика n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> и n<sub>3</sub> 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

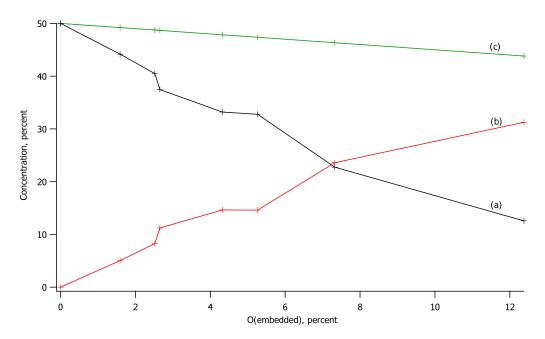


Рисунок 3.6 — График зависимости концентраций азота связанного с Co(0001) (a), азота несвязанного с подложкой (b) и всего азота от от концентрации кислорода, встроенного в решетку h-BN.

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: о с энергией связи 532.2 eV и о' с энергией связи 530.3 eV. Оба пика появляются после 10 минут окисления и растут в течение всех этапов экспозиции. Пик о' относится к атомам кислорода, которые интеркалировали под монослой нитрида бора. Пик о характеризует атомы кислорода, встроенные в решку h-BN в процессе окисления. Большая ширина этого пика является следствием суперпозиции двух пиков оксидов BN<sub>2</sub>O и BO<sub>3</sub> [25].

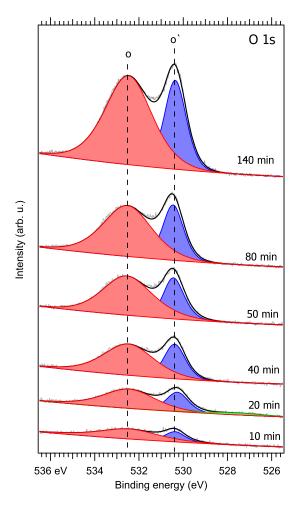


Рисунок 3.7 - XPS линии O1s-уровней на разных стадиях окисления.

#### 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 гибридизированным 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 а<sub>1</sub>, а<sub>2</sub> и а<sub>3</sub> с энергиями связи 192.7 эВ, 193.3 эВ и 193.9 эВ соответственно. В работе [26] было

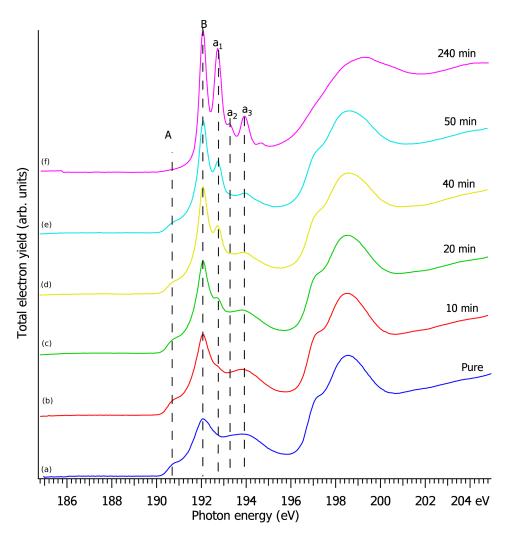


Рисунок 3.8 — Спектры поглощения В K-edge.

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 B 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 образовываются 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] 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] 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.
- [10] 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.

- [11] Д.Ю.Усачев, Синтез и управление электронной структурой систем на основе графена: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. 2015.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] M. P. Kittel C., McEuen P., "Introduction to solid state physics," Wiley New York, 1976.
- [20] К.А.Симонов, Наноструктуры на основе графена и гексагонального нитрида бора: характеризация методами рентгеновской пектроскопии и

- сканирующей туннельной микроскопии : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07. 2015.
- [21] S. Hufner, "Photoelectron spectroscopy: principles and applications / stefan hufner," SERBIULA (sistema Librum 2.0), 05 2019.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.