10,11

Одномерные углеродные структуры, сформированные на оксидах переходных металлов

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergei_davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 16 декабря 2024 г.
Принята к публикации 17 декабря 2024 г.

Рассмотрен эпитаксиальный кумулен — углеродная цепочка, сформированная в бороздке грани оксида переходного металла (transition metal oxide, TMO). Предложена простая модель плотности состояний TMO. Построена модель одномерного аналога оксида графена (1DGO), представляющая собой декорированный кумулен, каждый второй атом которого связан с атомом кислорода (C_2O). Показано, что декорирование приводит к открытию щели в электронном спектре. Приведены оценки влияния TMO-подложки (TiO_2) на спектральные характеристики, эффективные массы и плотности состояний кумулена и 1DGO.

Ключевые слова: кумулен, оксид графена, электронный спектр.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59788.321

1. Введение

С появлением графеновой тематики стартовал поиск новых двумерных (2D) соединений [1–5]. Возрос интерес и к одномерным (1D) структурам: см. ссылки в работах [6–8], где в приближении сильной связи были получены аналитические выражения для дисперсии, эффективных масс носителей и плотностей состояний свободных карбинов [6,7], а также обсуждались экспериментальные и теоретические предпосылки создания длинных углеродных цепочек на бороздчатых гранях (grooved faces) d-металлов [8]. Здесь аналогичная задача рассматривается для подложек, представляющих собой оксиды переходных металлов (transition metal oxide, TMO) [9–17], бороздчатые грани которых [9,10], как и в случае d-металлов [8], предположительно должны способствовать формированию одно- и квазиодномерных эпитаксиальных структур. Следует подчеркнуть, что TMO выбраны в качестве субстрата не только из-за кристаллографической специфики граней, но также вследствие особенностей их электронной структуры: у TMO энергетические разности между d^n- и $d^{n\pm1}$-конфигурациями электронов малы [9,10]. В результате многие переходные металлы образуют целый набор оксидов: например, для ванадия имеем VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5, где заряд атомов ванадия формально равен $+2$, $+3$, $+4$ и $+5$. Возможны также состояния с промежуточной валентностью, так как ряд TMO имеет смешанные состояния и нестехиометрические фазы переменного состава [9,10].

Зонная структура полупроводниковых TMO представляет собой валентную зону, сформированную преимущественно 2p-состояниями кислорода, отделенную запрещенной зоной от сформированной TM (d- и валентными s-состояниями) зоны проводимости [9,10], которая может быть достаточно узкой (особенно для 3d-оксидов), так что игнорирование электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий не всегда допустимо. Учет первого из этих взаимодействий требует введения хаббардовского отталкивания электронов, что, например, для NiO приводит к состоянию магнитного изолятора, учет второго делает необходимым введение концепции полярона. Следует также упомянуть высокотемпературные сверхпроводники $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ и $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Таким образом, TMO-подложки представляют собой перспективную платформу для формирования эпитаксиальных 1D-структур, свойства которых вследствие эффекта близости (proximity effect) могут существенно отличаться от их свойств в свободном состоянии. В качестве эпитаксиальных слоев мы рассмотрим стандартный кумулен, как затравочную структуру, и декорированный кумулен, где каждый второй атом углеродной цепочки связан с атомом кислорода, который рассматривается как одномерный аналог оксида графена.

2. Электронный спектр эпитаксиальных углеродных цепочек

2.1. Общие соотношения

Для описания влияния субстрата на электронный спектр эпитаксиальной структуры воспользуемся адсорбционным подходом [8,18]: если функция Грина свободной структуры равна $G(\omega,\ \mathbf{k}) = (\omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + i0^+)^{-1}$, где $\varepsilon(\mathbf{k})$ — закон дисперсии, $\mathbf{k}$ — волновой вектор, то функция Грина эпиструктуры $\tilde{G}(\omega,\ \mathbf{k})$ определяется

уравнением Дайсона $\tilde{G}^{-1}(\omega,\ \mathbf{k}) = G^{-1}(\omega,\ \mathbf{k}) - \Sigma(\omega)$. В этом уравнении собственно-энергетическая часть $\Sigma(\omega) = \Lambda(\omega) - i\Gamma(\omega)$, где функции уширения и сдвига энергетических уровней свободной структуры равны соответственно

$$\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{\text{sub}}(\omega), \quad \Lambda(\omega) = \pi^{-1} P \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')d\omega'}{\omega - \omega'}, \quad (1)$$

V — матричный элемент взаимодействия состояний свободной структуры с состояниями подложки, $\rho_{\text{sub}}(\omega)$ — плотность состояний подложки, P — символ главного значения интеграла. Таким образом, для дальнейшего необходимо задать выражение для плотности состояний ТМО-субстрата $\rho_{\text{TMO}}(\omega)$, где ω — энергия. Исходя из результатов численных расчетов [9–17], выполненных с использованием различных вариантов теории функционала плотности (DFT — density functional theory), представим $\rho_{\text{TMO}}(\omega)$ в виде суммы плотностей состояний валентной $\rho_{\text{V}}(\omega)$ зоны и зоны проводимости $\rho_{\text{C}}(\omega)$:

$$\rho_{\text{TMO}}(\omega) = \rho_{\text{V}}(\omega) + \rho_{\text{C}}(\omega). \quad (2)$$

Так как, согласно [9–17], зона образована p-состояниями кислорода, а зона проводимости — d-состояниями ТМ, положим

$$\rho_{\text{V,C}}(\Omega_{\text{V,C}}) = \begin{cases} \bar{\rho}_{\text{V,C}}, & |\Omega_{\text{V,C}}| \le W_{\text{V,C}}/2, \\ 0, & |\Omega_{\text{V,C}}| > W_{\text{V,C}}/2. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $\bar{\rho}_{\text{V,C}}$ — константа, $\Omega_{\text{V,C}} = \omega - \bar{\omega}_{\text{V,C}}$, $\bar{\omega}_{\text{V,C}}$ — энергия центра валентной зоны / зоны проводимости, $W_{\text{V,C}}$ — ширина валентной зоны / зоны проводимости. Тогда $\bar{\omega}_{\text{C}} - \bar{\omega}_{\text{V}} = E_g + (W_{\text{V}} + W_{\text{C}})/2$, где E_g — ширина запрещенной зоны ТМО. Выражения (2) и (3) представляют собой комбинацию моделей Холдейна–Андерсона для полупроводников [19,20] и модели Фриделя для ТМ [8,21]. Так как $\bar{\Gamma}_{\text{V,C}} = \pi \bar{\rho}_{\text{V,C}} V_{\text{V,C}}^2$, где $V_{\text{V,C}}$ — матричный элемент взаимодействия электронных состояний 1D-структуры и состояний валентной зоны / зоны проводимости ТМО, из (1) и (2) получим

$$\Lambda_{\text{TMO}}(\omega) = \Lambda_{\text{V}}(\omega) + \Lambda_{\text{C}}(\omega), \quad (4)$$

$$\Lambda_{\text{V,C}}(\Omega_{\text{V,C}}) = \frac{\bar{\Gamma}_{\text{V,C}}}{\pi} \ln \left| \frac{\Omega_{\text{V,C}} + W_{\text{V,C}}/2}{\Omega_{\text{V,C}} - W_{\text{V,C}}/2} \right|. \quad (5)$$

В выражениях (2)–(5) рассматривался немагнитный ТМ, обобщение модели Фриделя на наличие намагниченности ТМ приведено в [21]. В этом случае нужно представить плотность состояний зоны проводимости, сформированной d-состояниями ТМ, в виде $\rho_{\text{C}}(\omega) = \Sigma_\sigma \rho_{\text{C}}^\sigma(\omega)$, где $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$ — спиновый индекс, $\rho_{\text{C}}^\sigma(\omega) = \bar{\rho}_{\text{C}}/2$ при $|\Omega_{\text{C}}^\sigma| \le W_{\text{C}}/2$ и $\rho_{\text{C}}^\sigma(\omega) = 0$ при $|\Omega_{\text{C}}^\sigma| > W_{\text{C}}/2$, $\Omega_{\text{C}}^\sigma = \omega - \bar{\omega}_{\text{C}}^\sigma$, $\bar{\omega}_{\text{C}}^\sigma$ — энергия центра σ-подзоны зоны проводимости. Тогда получаем $\bar{\Gamma}_{\text{C}}^\sigma = \bar{\Gamma}_{\text{C}}/2$ и $\Lambda_{\text{C}}(\omega) = \Sigma_\sigma \Lambda_{\text{C}}^\sigma(\omega)$. Таким образом, изначально немагнитная структура обретает в эпитаксиальном состоянии намагниченность (эффект близости).

2.2. Оценки параметров модели

Положим $\bar{\rho}_{\text{V}} = 6/W_{\text{V}}$ и $\bar{\rho}_{\text{C}} = 10/W_{\text{C}}$, где 6 и 10 — числа p- и d-состояний, $W_{\text{V,C}}$ — ширина валентной зоны / зоны проводимости. По данным эксперимента и численных расчетов для 3d-монооксидов имеем $E_g \approx 2{-}4$ eV, $W_{\text{V}} \approx 8$ eV и $W_{\text{C}} \approx 2{-}3$ eV [11–13]. Тогда $\bar{\rho}_{\text{V}} \approx 0.75\,\text{eV}^{-1}$, $\bar{\rho}_{\text{C}} \approx 4\,\text{eV}^{-1}$. Оценим теперь значения матричных элементов $V_{\text{V,C}}$, воспользовавшись формулами Харрисона [22–24]. Понимая под V_{V} матричный элемент σ-связи p-состояний атомов углерода и кислорода, положим $V_{\text{V}} = V_{\text{pp}\sigma} = 2.22 \cdot \hbar^2/(m_0 \cdot l_{\text{CO}}^2)$, где $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, m_0 — масса свободного электрона, l_{CO} — длина связи C–O [23]. Матричный элемент, связывающий p-состояние углерода с d-состоянием ТМ, $V_{\text{C}} = V_{\text{pd}\sigma} = 2.95 \cdot \hbar^2 r_d^{3/2}/(m_0 \cdot l_{\text{CTM}}^{7/2})$, где r_d — радиус d-оболочки (~ 1 Å [22]), l_{CTM} — длина связи C–TM (здесь для порядковых оценок матричного элемента мы используем формулу, приведенную в гл. 19 монографии [22], а не более сложное выражение из работы [24]). Как и в [22], будем считать, что $l_{\text{CO}} = r_a(\text{C}) + r_a(\text{O})$ и $l_{\text{CTM}} = r_a(\text{C}) + r_a(\text{TM})$, где r_a — атомный радиус. Воспользовавшись значениями r_a из [25] и положив для грубой оценки $l_{\text{CO}} \approx l_{\text{CTM}} \approx 2$ Å, получим $\bar{\Gamma}_{\text{C}}/\bar{\Gamma}_{\text{V}} \approx 2$. Зависимости $\Lambda_{\text{V}}(\omega)$, $\Lambda_{\text{C}}(\omega)$ и $\Lambda_{\text{TMO}}(\omega)$ для немагнитного случая представлены на рис. 1. Отметим, что в случае ТМ-подложки сдвиг и уширение состояний 1D-структур определяются функциями $\Lambda_{\text{C}}(\omega)$ и $\Gamma_{\text{C}}(\omega)$, описывающими влияние d-зоны проводимости переходного металла.

3. Кумулен, декорированный атомами кислорода, как 1D-аналог оксида графена

В работе [8] был рассмотрен ряд свободных одномерных структур: одноатомная и диатомная цепочки и квазиодномерная структура *ABC*. В настоящей работе мы рассмотрим 1D-аналог двумерного оксида графена 2DGO [26–29], или 1DGO. Напомним, что 2DGO имеет структуру графена, но содержит кислород (C–O–C, C=O) и/или функциональные группы типа (–OH, –COOH). В качестве основы для имитации возьмем структурную модель двумерного оксида графена (GO) Хофмана (соответствующую химической формуле C_2O), для чего подойдет структура *ABC* (см. рис. 1 в [8]), где атомы *A* и *B* обозначают углерод, а атомы *C* — кислород. 1DGO можно рассматривать как декорированный кумулен, где каждый второй атом углерода связан с атомом кислорода.

Воспользовавшись формулой (5) из [8] и вводя обозначения $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon(\text{C}) = \varepsilon$, $\varepsilon_C = \varepsilon(\text{O}) = \varepsilon - \delta$, $\Omega = \omega - \varepsilon$, получим уравнение

$$(\Omega + \delta)\left[\Omega^2 - 4t^2 \cos^2(ka)\right] - \Omega t_\perp^2 = 0, \quad (6)$$

корни которого определяют дисперсию электронов в 1DGO. Для дальнейшего, полезно рассмотреть три

частных случая:

$$\left.\begin{aligned}
&1)\ \text{при } t_\perp = 0 \text{ имеем } \omega_0 = -\delta \\
&\quad \text{и } \omega_\pm = \pm 2t\cos(ka)\ \text{(кумулен)}; \\
&2)\ \text{при } t = 0 \text{ имеем } \omega_0 = 0 \\
&\quad \text{и } \omega_\pm = -\delta \pm \sqrt{\delta^2 + 4t_\perp^2}/2\ \text{(димер CO)}; \\
&3)\ \text{при } \delta = 0 \text{ имеем } \omega_0 = 0 \\
&\quad \text{и } \omega_\pm = \pm 2t\sqrt{\cos^2(ka) + t_\perp^2/t^2}.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Переходя к решению уравнения (6), отметим, во-первых, что атомные радиусы углерода и кислорода почти одинаковы [25] (как и длины связей C–C и C–O), так что $t \approx t_\perp$ и $t \approx 2.8$–3 eV [6,7,30,31]. Согласно таблицам атомных термов Манна [23], получаем $\delta = 5.7$ eV, что позволяет положить $\delta = 2t$. Полученные из решения уравнения (6) зависимости $\omega_i(k)$ представлены на рис. 2. Ширины зон равны: $W_1 \approx 1.71t$, $W_2 \approx 1.41t$, $W_3 \approx 0.37t$; ширина щели на границе зоны Бриллюэна равна $\Delta = 0.41t$. Вводя волновой вектор $q = \pi/(2a) - k$ и полагая $\varepsilon = 0$, в пределе $qa \ll 1$ получим

$$\varepsilon_{1,3}(q) = \bar{\varepsilon}_{1,3} + \nu_{1,3}(q), \quad \varepsilon_2(q) = -(4t^2\delta/t_\perp^2)(qa)^2, \quad (8)$$

$$\bar{\varepsilon}_{1,3} = \delta\left[-1 \pm \sqrt{1 + 4t_\perp^2/\delta^2}\right]/2,$$

$$\nu_{1,3}(q) = \frac{4t^2(\bar{\varepsilon}_{1,3} - \delta)}{3\bar{\varepsilon}_{1,3}^2 - 2\bar{\varepsilon}_{1,3}\delta - t_\perp^2}, \quad (9)$$

где $\bar{\varepsilon}_1 = \left(-\delta + \sqrt{\delta^2 + 4t_\perp^2}\right)/2$, $\bar{\varepsilon}_2 = 0$, $\bar{\varepsilon}_1 = \left(-\delta + \sqrt{\delta^2 + 4t_\perp^2}\right)/2$. Эффективные массы равны $m_{1,3} = \hbar^2(3\bar{\varepsilon}_{1,3}^2 - 2\bar{\varepsilon}_{1,3} - t_\perp^2)/[8t^2a^2\bar{\varepsilon}_{1,3} - \delta)]$ и $m_2 = \hbar^2 t_\perp^2/(8t^2a^2\delta)$; для безразмерных эффективных масс $m^* = m/me$, где m_e — масса свободного электрона, получаем $m_{1,2}^* = m^* \approx 0.1$ и $m_3^* \approx 1.2$, где мы положили $a = 1.28$ Å, что соответствует межатомному расстоянию в кумулене [6,7]. Тогда в двухзонном приближении спектр 1DGO можно представить в виде $E_{V,C}(q) = E_g/2 \mp \hbar^2 q^2/(2m^* m_e)$, где $E_g = 0.41t$. Легко показать, что при $\omega \to \bar{\varepsilon}_i$ соответствующие ветвям спектра $\varepsilon_i(q)$ плотности состояний имеют вид

$$\rho_i(\omega) = \frac{a\sqrt{|m_i|^2}}{\hbar\sqrt{|\bar{\varepsilon}_i - \omega|}} \quad (10)$$

при $\omega > \bar{\varepsilon}_1$, $\omega < \bar{\varepsilon}_{2,3}$ и $\rho_i(\omega) = 0$ в противоположных случаях. Подчеркнем, что корневые особенности плотности состояний характерны для всех рассмотренных в [8] одномерных структур.

Следует отметить, что декорирование углеродных 1D-цепочек атомами кислорода ТМО-подложки представляется вполне вероятным и естественным, так как все оксиды демонстрируют нестехиометрию, связанную с дефицитом по кислороду (т. е. с потерей части атомов кислорода). Поэтому здесь мы можем рассматривать 1DGO и как свободную, и как своеобразную эпитаксиальную структуру.

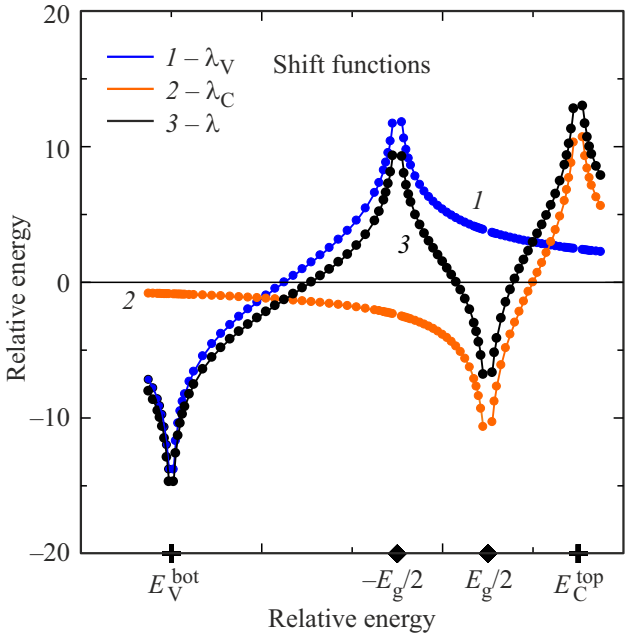

Рис. 1. Функции сдвига, вызванного валентной $\Lambda_V(\omega)$ (кривая *1*) и проводящей $\Lambda_C(\omega)$ (*2*) зонами и их сумма $\Lambda_{TMO}(\omega)$ (*3*); E_V^{bot} и E_C^{top} — энергии дна и потолка валентной зоны и зоны проводимости. Зона лежащих выше E_C^{top} валентных s-состояний на рисунке не изображена. За единицу энергии принято значение $E_g/2 = 1.5$ eV: $W_V = 5$, $W_C = 2$, $\bar{\Gamma}_V = 3.0$, $\bar{\omega}_V = -3.5$, $\bar{\Gamma}_C = 3.5$, $\bar{\omega}_C = 2$.

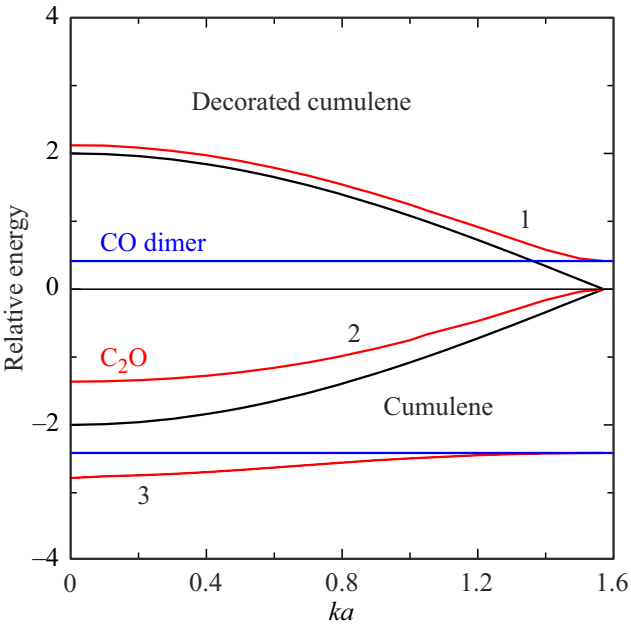

Рис. 2. Зоны декорированного кумулена C_2O $\omega_i(k)$, где $i = 1, 2, 3$ (изображены красным цветом), и уровни димера CO (изображены синим цветом): $\varepsilon = 0$, $t = t_\perp = 1$ и $\delta = 2$.

4. Кумулен и 1DGO на поверхности TiO_2 (простые оценки)

Из сравнения функций Грина $G(\omega,\ \mathbf{k})$ и $\tilde{G}(\omega,\ \mathbf{k})$ следует, что энергию ω нужно заменить на $\tilde{\omega} = \omega - \Lambda(\omega)$ [6–8]. Тогда вместо эффективных масс свободных цепочек m получаем массы $\tilde{m}$, определяемые отношением

$$\tilde{m}/m = F(\omega_{\text{ext}}), \quad F(\omega) \ = (1 - d\Lambda(\omega)/d\omega)^{-1}_{\omega_{\text{ext}}}, \qquad (11)$$

где ω_{ext} — энергия экстремума зоны. Из (5) получаем

$$d\Lambda_{\text{V,C}}(\omega)/d\omega \ = \frac{V^2_{\text{V,C}}}{\Omega^2_{\text{V,C}} - (W_{\text{V,C}}/2)^2}. \qquad (12)$$

Таким образом, если энергия ω_{ext} лежит в области запрещенной зоны ТМО-подложки, то $d\Lambda(\omega)/d\omega < 0$ и $\tilde{m}/m < 1$.

Значения работы выхода для диоксида титана φ_{TiO_2} равны 4.2–4.3 eV [32], 4.6 eV [33]; в [34] для (110)TiO_2 приводятся значения 5.2–5.8 eV. Разброс значений объясняется, в большинстве случаев, нестехиометрией TiO_2. Для (110)TiO_2 имеем $E_g = 3.2$ eV [35,36]. Графен и графит имеют одинаковые работы выхода $\varphi_{\text{Gr}} = 4.5$ eV [37]; слабо различаются и работы выхода монослойного и двуслойного графена (4.6 eV [38]). Поэтому для порядковых оценок мы принимаем $\varphi_{\text{cum}} = 4.6$ eV. Полагая работу $\varphi_{TiO_2} = \varphi_{\text{cum}} = 4.6$ eV, и считая, что точка Дирака кумулена ε лежит на 4.6 eV ниже уровня вакуума, приходим к выводу, что запрещенная зона диоксида титана расположена в области энергий $(-0.57t, 0.57t)$, где ε по-прежнему является началом отсчета энергии. Теперь очевидно, что щель 1DGO $(0, 0.41t)$ лежит внутри запрещенной зоны диоксида графена (т. е. интерфейс 1DGO|TiO_2 является гетеропереходом типа I [39,40]), так что имеем $F = \tilde{m}/m < 1$. Оценки показывают, что для рассматриваемого случая $F \approx 0.1$.

Так как щель в спектре 1DGO перекрывается с запрещенной зоной TiO_2, то собственно-энергетическая часть $\Sigma(\omega) = \Lambda(\omega) - i\Gamma(\omega)$ в выражении для функции Грина $\tilde{G}^{-1}(\omega,\ \mathbf{k}) = G^{-1}(\omega,\ \mathbf{k}) - \Sigma(\omega)$ сводится к $\Lambda(\omega)$, поскольку $\Gamma(\omega) = 0$. Отсюда следует, что плотности состояний $\tilde{\rho}_i(\omega)$ эпитаксиальной структуры 1DGO определяется модифицированной формулой (10) вида

$$\tilde{\rho}_i(\omega) = \frac{a\sqrt{|\tilde{m}_i|/2}}{\hbar\sqrt{|\tilde{\varepsilon}_i - \tilde{\omega}|}}, \qquad (13)$$

где $\tilde{\omega} = \omega - \Lambda(\omega)$ и $\Lambda(\omega)$ дается формулами (4) и (5). Подчеркнем, что выражение (13) справедливо только в энергетическом интервале $(0, 0.41t)$. Для получения плотности состояний эпитаксиального кумулена $\tilde{\rho}^{\pm}_{\text{cum}}(\omega)$ такое же преобразование следует применить к плотности состояний свободного кумулена $\tilde{\rho}^{\pm}_{\text{cum}}(\omega)$ (см. формулу (11) в [8]).

Отметим также, что при условии $\varphi_{\text{sub}} = \varphi_{\text{epi}}$ переход заряда между подложкой (с работой выхода φ_{sub}) и эпитаксиальной структурой (с работой выхода φ_{epi}) отсутствует. Именно этот случай, по нашим оценкам, имеет место для эпитаксиальных кумулена и 1DGO.

5. Заключительные замечания

Еще одной особенностью ТМО, не отмеченной в работе, являются высокие значения статической диэлектрической проницаемости ε_{st}, равной, например, 25 для ZrO_2 и HfO_2 и 80 для TiO_2 [41,42]. Для сравнения: для SiO_2 и SiC имеем соответственно $\varepsilon_{\text{st}} \approx 3.9$ [41] и $\varepsilon_{\text{st}} \approx 10$ [43], для графена $\varepsilon_{\text{st}} \approx 2-15$ [31,44]. Беспрецедентный разброс данных по статической диэлектрической проницаемости имеет место для GO: для комнатной температуры и частоты 100 Hz приводятся значения ε_{st} от единиц до 10^5 [44–46]. Несмотря на отмеченную неопределенность данных, систему 1DGO|TiO_2 можно рассматривать как систему с высокой диэлектрической восприимчивостью (high-κ system [47]). Отметим также возросший в последнее время интерес к поляронам малого радиуса в ТМО [48–50].

Подводя итоги настоящей работы, отметим, что мы предложили (первую, насколько известно автору) модель одномерного оксида кумулена (1DGO) и показали, что присоединение атомов кислорода к каждому второму атому углерода приводит к открытию щели в электронном спектре. Известно [26], что ширина щели в спектре 2DGO зависит от степени его окисления и сводится к нулю при удалении последней связи C–O. Тот же эффект наблюдается и в предложенной нами модели 1DGO. В дальнейшем мы предполагаем ввести в модель 1DGO кулоновское и электрон-фононное взаимодействия по схемам, разработанным в [6,51,52].

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Nevalaita, P. Koskinen. Phys. Rev. B 97, 3, 035411 (2018).
[2] S. Haastrup, M. Strange, M. Pandey, T. Deilmann, P.S. Schmidt, N.F. Hinsche, M.N. Gjerding, D. Torelli, P.M. Larsen, A.C. Riis-Jensen, J. Gath, K.W. Jacobsen, J.J. Mortensen, T. Olsen, K.S. Thygesen. 2D Mater. **5**, *4*, 042002 (2018).
[3] N. Briggs, S. Subramanian, Z. Lin, X. Li, X. Zhang, K. Zhang, K. Xiao, D. Geohegan, R. Wallace, L.-Q. Chen, M. Terrones, A. Ebrahimi, S. Das, J. Redwing, C. Hinkle, K. Momeni, A. van Duin, V. Crespi, S. Kar, J.A. Robinson. 2D Mater. **6**, *2*, 022001 (2019).
[4] L. Vannucci, U. Petralanda, A. Rasmussen, T. Olsen, K.S. Thygesen. J. Appl. Phys. **128**, *10*, 105101 (2020).
[5] M. Fukuda, J. Zhang, Y.-T. Lee, T. Ozakia. Mater. Adv. **2**, *13*, 4392 (2021).
[6] С.Ю. Давыдов. ФТП **53**, *7*, 971 (2019). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **53**, *7*, 954 (2019).]

[7] С.Ю. Давыдов. Письма в ЖТФ **45**, *13*, 14 (2019). [S.Yu. Davydov. Tech. Phys. Lett. **45**, 650 (2019).]
[8] С.Ю. Давыдов. ФТТ **66**, *5*, 723 (2024). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **66**, *5*, 701 (2024)].]
[9] V.E. Henrich, P.A. Cox. The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge Univ. Press (1994).
[10] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler. Rep. Prog. Phys. **59**, *3*, 283 (1996).
[11] R. Gillen, J. Robertson. J. Phys.: Condens. Matter **25**, *16*, 165502 (2013).
[12] S. Lany. Phys. Rev. **87**, *8*, 085112 (2013).
[13] S. Lany. J. Phys.: Condens. Matter **27**, *28*, 283203 (2015).
[14] Y. Guo, L. Ma, K. Mao, M. Ju, Y. Bai, J. Zhao, X.C. Zeng. Nanoscale Horizons **4**, *3*, 592 (2019). https://doi.org/10.1039/c8nh00273h
[15] W. Li, J. Shi, K.H.L. Zhang, J.L. MacManus-Driscoll. Material Horizons **7**, *11*, 2832 (2020). https://doi.org/10.1039/D0MH00899K
[16] C. RÄdl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **79**, *23*, 235114 (2009).
[17] E. Engel, R.N. Schmid. Phys. Rev. Lett. **103**, *3*, 036404 (2009).
[18] С.Ю. Давыдов. ФТТ **58**, *4*, 779 (2016). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **58**, *4*, 804 (2016).]
[19] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. Phys. Rev. B **13**, *6*, 2553 (1976).
[20] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **49**, *8*, 1508 (2007). [S.Yu. Davydov, S.V. Troshin. Phys. Solid State **49**, *8*, 1583 (2007).]
[21] С.Ю. Давыдов. ФТТ **62**, 2, 326 (2020). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **62**, *2*, 378 (2020).]
[22] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1982). [W.A. Harrison. Electronic Structure and the Properties of Solids. W.H. Freeman & Co., San Francisco (1980).]
[23] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, *6*, 3592 (1983).
[24] W.A. Harrison, G.K. Straub. Phys. Rev. B **36**, *5*, 2695 (1987).
[25] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
[26] K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla. Nano Lett. **9**, *3*, 1058 (2009).
[27] A.T. Smith, A.M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, L. Sun. Nano Mater. Sci. **1**, *1*, 31 (2019).
[28] P.P. Brisebois, M. Siaj. J. Mater. Chem. C **8**, *5*, 1517 (2020).
[29] K.Z. Donato, H.L. Tan, V.S. Marangoni, M.V.S. Martins, P.R. Ng, M.C.F. Costa, P. Jain, S.J. Lee, G.K.W. Koon, R.K. Donato, A.H. Castro Neto. Sci. Rep. **13**, *1*, 6064 (2023).
[30] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, R.S. Novoselov, A.K. Geim. Rev. Mod. Phys. **81**, *1*, 109 (2009).
[31] T.O. Wehling, E. Sastoglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, *23*, 236805 (2011).
[32] T. Susaki, A. Makishima, H. Hosono. Phys. Rev. B **84**, *11*, 115456 (2011).
[33] Z. Zhong, P. Hansmann. Phys. Rev. B **93**, *23*, 235116 (2016).
[34] K. Cieslik, D. Wrana, M. Rogala, C. Rodenbücher, K. Szot, F. Krok. Crystals **13**, *7*, 1052 (2023).
[35] M.I. Dar, A.K. Chandiran, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, S.A. Shivashankar. J. Mater. Chem. A **2**, *6*, 1662 (2014).
[36] Y.E. Tasisa, T.K. Sarma, R. Krishnaraj, S. Sarma. Res. Chem. **11**, 101850 (2024).
[37] D. Niesner, T. Fauster. J. Phys.: Condens. Matter **26**, *39*, 393001 (2014).
[38] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L.E. Brus, K.S. Kim, P. Kim. Nano Lett. **9**, *10*, 3430 (2009).
[39] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. Поверхности и границы раздела полупроводников. Мир, М. (1990). [F. Bechstedt, R. Enderlein. Semiconductor Surfaces and Interfaces. De Gruyter (1989).]
[40] С.Ю. Давыдов. ФТТ **58**, *6*, 1182 (2016). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **58**, *6*, 1222 (2016).]
[41] J. Robertson. Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, *3*, 265 (2004).
[42] G.M. Rignanese. J. Phys.: Condens. Matter **17**, *7*, R357 (2005).
[43] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. Properties of Advanced Semiconductor Materials. Wiley, N.Y. (2001).
[44] R. Bessler, U. Duerigb, E. Koren. Nanoscale Adv. **1**, *5*, 1702 (2019).
[45] X. Huang, T. Leng, T. Georgiou, J. Abraham, R.R. Nair, K.S. Novoselov, Z. Hu. Sci. Rep. **8**, *1*, 43 (2018).
[46] E. Prokhorov, Z. Barquera-Bibiano, A. Manzano-Ramírez, G. Luna-Barcenas, Y. Kovalenko, M.A. Hernández-Landaverde, B.E.C. Reyes, J.H. Vargas. Mater. Res. Express **6**, *8*, 085622 (2019).
[47] K. Yim, Y. Yong, J. Lee, K. Lee, H.-H. Nahm, J. Yoo, C. Lee, C.S. Hwang, S. Han. NPG Asia Materials **7**, *6*, e190 (2015).
[48] C. Verdi, F. Caruso, F. Giustino. Nature Commun. **8**, *1*, 15769 (2017).
[49] T.J. Smart, T.A. Pham, Y. Ping, T. Ogitsu. Phys. Rev. Mater. **3**, *10*, 102401(R) (2019).
[50] L. Zhang, W. Chu, C. Zhao, Q. Zheng, O.V. Prezhdo, J. Zhao. J. Phys. Chem. Lett. **12**, *9*, 2191 (2021).
[51] С.Ю. Давыдов. ФТП **52**, *2*, 238 (2018). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **52**, *2*, 226 (2018)].
[52] С.Ю. Давыдов. ФТП **52**, *3*, 353 (2018). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **52**, *3*, 335 (2018)].

Редактор Е.В. Толстякова