

12,18

## О контакте двумерного переходного металла с графеноподобным соединением

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 января 2021 г.

В окончательной редакции 19 февраля 2021 г.

Принята к публикации 21 февраля 2021 г.

В рамках простой модели получены аналитические выражения для перехода заряда и высоты барьера Шоттки на контакте двумерного d-металла с графеноподобным соединением  $A_N B_{8-N}$ . Показано, что двумерность металла можно учесть через сужение его d-зоны. На примерах систем Gr–2DM и hBN–2DM продемонстрировано, что предложенный подход приводит к удовлетворительным результатам.

**Ключевые слова:** двумерные металлы, графеноподобные соединения, переход заряда, барьер Шоттки.

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50945.009

### 1. Введение

Практически сразу же после „явления графена народу“ [1] начался интенсивный поиск других двумерных (2D) соединений. В начале составлялись „библиотеки“ таких материалов [2,3], теперь дело дошло до больших баз данных [4,5] и дорожных карт [6]. Недавно опубликован атлас 2D-металлов (2DM) [7], за которым последовали работы [8–10] и уже появился соответствующий краткий обзор [11]. В этих работах, в основном, рассматривались статическая [7,8,11] и динамическая [9,10] устойчивости для различных 2D-структур и обсуждались вопросы синтеза и применения 2DM [11]. При этом в расчетах использовались различные варианты DFT (density functional theory). В настоящей работе мы рассмотрим контакт 2DM с графеноподобными соединениями (GLC) типа  $A_N B_{8-N}$ , используя простую модель, позволяющую получить аналитические выражения для перехода заряда и высоты барьера Шоттки. Численные оценки приводятся для контактов графена (Gr) и гексагонального нитрида бора (hBN) с 2DM.

### 2. Контакт GLC–2DM в модели Шоттки

Начнем с простейшего модельного описания контакта, задав энергетические плотности состояний GLC  $\rho_{GLC}(\omega)$  и металла  $\rho_M(\omega)$ , где  $\omega$  — энергетическая переменная. Для GLC типа  $A_N B_{8-N}$  воспользуемся плотностью состояний  $\rho_{GLC}(\omega)$  (на один атом элементарной ячейки), полученной в рамках низкоэнергетического приближения в [12]:

$$\rho_{GLC}(\omega) = \begin{cases} 2|\omega - \bar{\epsilon}|/\xi^2, & \Delta \leq |\omega - \bar{\epsilon}| \leq R, \\ 0, & |\omega - \bar{\epsilon}| < \Delta, \quad |\omega - \bar{\epsilon}| > R. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $\bar{\epsilon} = (\epsilon_a + \epsilon_b)/2$ ,  $\Delta = |\epsilon_a - \epsilon_b|/2$ , где  $\epsilon_{a(b)}$  — энергетические уровни атомов A(B);  $t$  — энергия перехода электрона между соседними атомами A и B,  $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t}$  — энергия обрезания,  $R = \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}$ . В дальнейшем положим  $\bar{\epsilon} = 0$ . При  $A=B$  (соединения IV–IV) получаем  $\rho_{GLC}(\omega) = 2|\omega|/\xi^2$  при  $|\omega| \leq \xi$  и  $\rho_{GLC}(\omega) = 0$  при  $|\omega| > \xi$ . При  $A \neq B$  запрещенная зона GLC равна  $E_g = 2\Delta$ .

Для d-металлов запишем

$$\rho_M(\omega) = \rho_s(\omega) + \rho_d(\omega),$$

$$\rho_{s(d)}(\omega) = \begin{cases} N_{s(d)}/W_{s(d)}, & |\Omega_{s(d)}| \leq W_{s(d)}/2, \\ 0, & |\Omega_{s(d)}| > W_{s(d)}/2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\rho_{s(d)}(\omega)$  — плотность состояний s(d)-зоны шириной  $W_{s(d)}$ ,  $\Omega_{s(d)} = \omega - E_{s(d)}$ ,  $E_{s(d)}$  — энергия центра s(d)-зоны,  $N_s = 2$ ,  $N_d = 10$  (модель Фриделя). В выражении (2) учтено, что s(d)-зона характеризуется законом дисперсии  $E_{s(d)}(\mathbf{k}) \propto \hbar^2 k^2 / 2m_{s(d)}^*$  ( $\mathbf{k}$  — двумерный волновой вектор,  $m_{s(d)}^*$  — эффективная масса электронов,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка), которому в 2D-случае соответствует постоянная (в определенном энергетическом интервале) плотность состояний [13]. Так как  $W_s \gg W_d$  (см. [14], а также приближение бесконечно широкой s-зоны в модели примеси Андерсона [15]), будем считать, что s-зона полностью заполнена, и ее электроны не участвуют в переходе заряда между GLC и 2DM. В (2) не учитывается также вероятное наличие магнитных моментов у 2D–Fe, Co, Ni.

Для описания контакта полупроводник — металл используем модель Шоттки [16], в рамках которой энергетическая диаграмма системы представляется в виде суммы энергетических диаграмм ее компонентов без учета реального взаимодействия между этими компонентами, сдвигающего энергетические уровни и искажаю-

шего плотности состояний (см. [12]). При этом единственной характеристикой системы является единый химический потенциал. Такой же подход применяется и при рассмотрении вертикальных ван-дер-ваальсовых гетероструктур [2,17,18].

В рамках модели Шоттки числа заполнения  $n_{\text{GLC}}$  (на один атом элементарной ячейки) и  $n_{\text{M}} = n_{\text{d}}$  при нулевой температуре равны

$$n_{\text{GLC}} = \int_{-R}^{\mu} \rho_{\text{GLC}}(\omega) d\omega, \quad n_{\text{M}} = \int_{E_{\text{d}} - W_{\text{d}}/2}^{\mu} \rho_{\text{M}}(\omega) d\omega, \quad (3)$$

где  $\mu$  — химический потенциал GLC–2DM. Тогда

$$n_{\text{GLC}} = \frac{1}{\xi^2} \begin{cases} 0, & \mu < -R, \\ R^2 - \mu^2, & -R \leq \mu \leq -\Delta, \\ \xi^2, & -\Delta < \mu < \Delta, \\ \xi^2 + \mu^2 - \Delta^2, & \Delta \leq \mu \leq R, \\ 2\xi^2, & \mu > R, \end{cases} \quad (4)$$

$$n_{\text{M}} = \frac{10}{W_{\text{d}}} \begin{cases} 0, & \mu < E_{\text{d}} - W_{\text{d}}/2, \\ \mu - E_{\text{d}} + W_{\text{d}}/2, & E_{\text{d}} - W_{\text{d}}/2 \leq \mu \leq E_{\text{d}} + W_{\text{d}}/2, \\ W_{\text{d}}, & \mu > E_{\text{d}} + W_{\text{d}}/2. \end{cases} \quad (5)$$

Значение  $\mu$  определяется из условия сохранения числа электронов:  $n_{\text{GLC}}^0 + n_{\text{M}}^0 = n_{\text{GLC}} + n_{\text{M}}$ , где индекс „нуль“ относится к изолированным GLC и 2DM. Из (6) получаем переход заряда  $\delta n_{\text{GLC}} = -\delta n_{\text{M}} = Z$ , где  $\delta n_{\text{GLC(M)}} = n_{\text{GLC(M)}} - n_{\text{GLC(M)}}^0$ ,  $n_{\text{M}}^0 = n_{\text{d}}^0$ . Используя выражения (1)–(3), легко показать, что

$$\delta n_{\text{GLC}} = \pm(\mu^2 - \Delta^2)/\xi^2, \quad \delta n_{\text{M}} = 10(\mu - \mu_{\text{M}}^0)/W_{\text{d}}, \quad (6)$$

где  $\mu_{\text{M}}^0 = \phi_{\text{GLC}} - \phi_{2\text{DM}}$ ,  $\phi_{\text{GLC}}$  и  $\phi_{2\text{DM}}$  — работы выхода GLC и 2DM, верхний знак в выражении для  $\delta n_{\text{GLC}}$  отвечает случаю  $\mu > \Delta$  ( $\delta n_{\text{GLC}} > 0$ ) и  $\mu < \mu_{\text{M}}^0$  ( $\delta n_{\text{M}} > 0$ ), т.е.  $\mu_{\text{M}}^0 > 0$ ; нижний — случаю  $\mu < -\Delta$  ( $\delta n_{\text{GLC}} < 0$ ) и  $\mu > \mu_{\text{M}}^0$  ( $\delta n_{\text{M}} > 0$ ), т.е.  $\mu_{\text{M}}^0 < 0$ ; при  $-\Delta < \mu < \Delta$  имеем  $\delta n_{\text{GLC}} = \delta n_{\text{M}} = 0$ . Тогда получим

$$\mu = \pm C(\sqrt{1+A} - 1), \quad A = (\Delta^2 + 2C|\mu_{\text{M}}^0|)/C^2, \quad (7)$$

где  $C = 5\xi^2/W_{\text{d}}$ , верхние знаки относятся к случаю  $\mu_{\text{M}}^0 > 0$ , нижние знаки — к случаю  $\mu_{\text{M}}^0 < 0$ .

Согласно правилу Шоттки–Мотта [16,19], высоты барьеров на контакте массивных полупроводника и металла для электронов и дырок равны соответственно

$$\Phi_{\text{Bn}} = \phi_{\text{M}} - \chi, \quad \Phi_{\text{Bp}} = \chi + E_{\text{g}} - \phi_{\text{M}}, \quad (8)$$

где  $\chi$  — сродство полупроводника к электрону,  $\phi_{\text{M}}$  — работа выхода металла. Те же выражения применимы и к 2D-структурам [20,21].

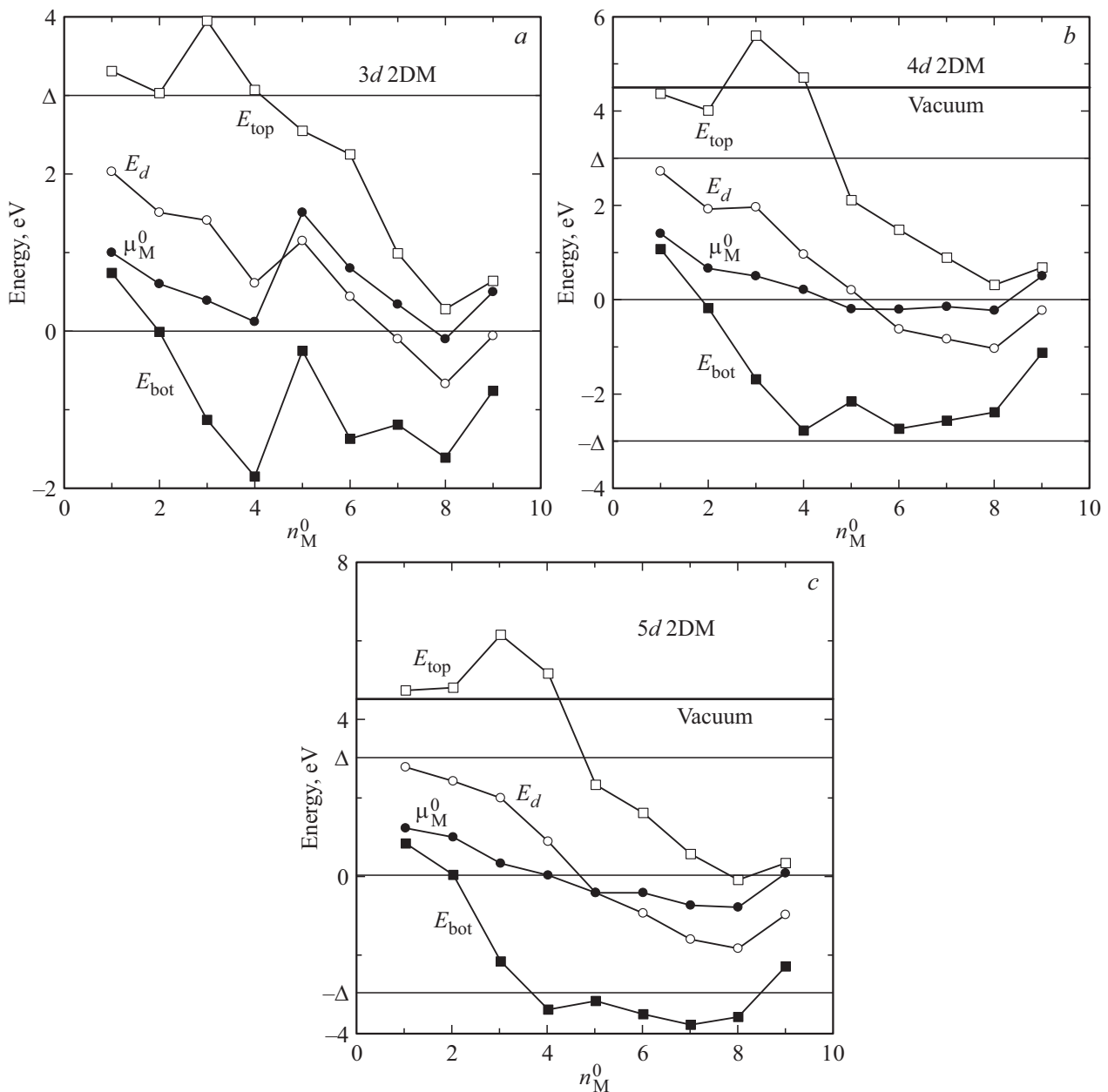
### 3. Контакты Gr–2DM и hBN–2DM

Для иллюстрации полученных результатов рассмотрим контакты графена (Gr) и гексагонального нитрида бора (hBN) с 2DM. Gr и hBN обладают почти равными постоянными решетки [17], а, значит, и энергиями перехода  $t \sim 3$  eV. Практически одинаковы и работы выхода графена (4.5 eV [22,23]) и гексагонального нитрида бора (4.6 eV [24]). Имеется, однако, резкое отличие: у свободного Gr запрещенная зона отсутствует, тогда как hBN обладает широкой запрещенной зоной  $E_{\text{g}} \sim 6$  eV [17] (отметим, что в [24] и [25] приводятся соответственно значения  $E_{\text{g}} \sim 5$  и 4.5 eV). Поэтому сопоставление контактов Gr–2DM и hBN–2DM выявляет роль запрещенной зоны. Для дальнейших оценок примем  $\phi(\text{Gr}) = \phi(\text{hBN}) = \phi_{\text{GLC}} = 4.5$  eV и  $E_{\text{g}}(\text{hBN}) = 6$  eV. Тогда электронное сродство недопированного hBN равно  $\chi(\text{hBN}) = 1.5$  eV (отметим, что согласно [26] электронное сродство hBN равно 2.3 eV, тогда как в [27] сообщается об отрицательном электронном сродстве).

Перейдем к оценкам параметров 2DM. К сожалению, в работах [7–11] нет данных по энергиям  $W_{\text{d}}$ . В [7], однако, путем расчетов продемонстрировано, что постоянные решетки 2DM (особенно гексагональных плотноупакованных 2D-решеток, см. рис. 4 в [7]) почти идентичны постоянным решеткам 3DM. Отсюда следует, что близки и значения энергий перехода  $t_{3\text{DM}}$  и  $t_{2\text{DM}}$ . Так как в приближении сильной связи  $W_{\text{d}} \propto 2zt$ , где  $z$  — число ближайших соседей, можем записать  $W_{\text{d}}(2\text{DM}) \approx \eta W_{\text{d}}(3\text{DM})$ , где  $\eta = z_{2\text{DM}}/z_{3\text{DM}}$ . Для гексагональных 2D-решеток  $z_{2\text{DM}} = 6$  (см. рис. 2 в [7]), откуда получаем  $\eta = 3/4$  для ОЦК,  $\eta = 1/2$  для ГЦК и ГПУ-решеток 3DM (структуры металлов см. в [28]). Используя значения  $W_{\text{d}}(3\text{DM})$  из [14], получим оценки  $W_{\text{d}}(2\text{DM})$ , приведенные в таблице. Там же приведены значения параметра  $C$ .

К сожалению, расчеты работы выхода 2DM нам неизвестны. Поэтому здесь для оценок мы воспользуемся работами выхода 3DM [29] (см. таблицу). Нужно подчеркнуть, что по данным справочника [29] даже для хорошо изученных тугоплавких металлов разброс значений  $\phi_{\text{M}}$  весьма значителен. Энергии потолка  $E_{\text{top}} = E_{\text{d}} + W_{\text{d}}/2$ , середины  $E_{\text{d}} = \phi_{\text{GLC}} - \phi_{\text{M}} + (W_{\text{d}}/10)(5 - n_{\text{M}}^0)$  и дна  $E_{\text{bot}} = E_{\text{d}} - W_{\text{d}}/2$  d-зон и химического потенциала  $\mu_{\text{M}}^0 = E_{\text{g}} - (W_{\text{d}}/10)(5 - n_{\text{M}}^0)$  приведены на рис. 1. Отметим, что в приближении сильной связи значения  $E_{\text{d}}$  определяются энергией d-уровней и не зависят явно от числа ближайших соседей.

Расчет по формулам (7) показывает, что значения химического потенциала  $\mu$  очень близки к  $\mu_{\text{M}}^0$ . Действительно, в силу того, что энергия  $C$  много больше какой-либо другой энергетической характеристики контакта. Тогда имеем  $|\mu - \mu_{\text{M}}^0| \approx |(\mu_{\text{M}}^0)^2 - \Delta^2|/2C \ll 1$ . Результаты расчета перехода заряда  $Z$  для контакта Gr–2DM представлены в таблице, из которой следует, что при  $\phi_{\text{M}} < 4.6$  eV электроны переходят с металла на графен, при  $\phi_{\text{M}} > 4.6$  eV, т.е. в случае Ni, Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os,



**Рис. 1.** Положения потолка  $E_{top}$  (светлые квадраты), середины  $E_d$  (светлые кружки), дна  $E_{bot}$  (темные квадраты) d-зоны и химического потенциала  $\mu_M^0$  (темные кружки) для свободных 2DM;  $n_M^0 = n_d^0$  — количество d-электронов в зонах (a) 3d-металлов: 1 — Sc, 2 — Ni, 3 — V, 4 — Cr, 5 — Mn, 6 — Fe, 7 — Co, 8 — Ni, 9 — Cu; (b) 4d-металлов: 1 — Y, 2 — Zr, 3 — Nb, 4 — Mo, 5 — Tc, 6 — Ru, 7 — Rh, 8 — Pd, 9 — Ag; (c) 5d-металлов: 1 — Lu, 2 — Hf, 3 — Ta, 4 — W, 5 — Re, 6 — Os, 7 — Ir, 8 — Pt, 9 — Au. Тонкими горизонтальными линиями изображены уровень нулевой энергии (точка Дирака графена и середина запрещенной зоны h-BN) и границы  $\pm\Delta$  запрещенной зоны h-BN; жирная горизонтальная линия обозначает уровень вакуума.

Ir и Pt, электроны переходят с графена на металл. Для графена на массивных металлических подложках основанные на DFT (density functional theory) расчеты [30] дают для такого кроссовера значение  $\phi_M \sim 5.4$  eV, что, на наш взгляд, вполне удовлетворительно согласуется с нашими оценками, полученными с помощью простой модели. В экспериментальной работе [31] приводятся значения перехода заряда для графена на кристаллическом рутении  $Z = -0.06$ , а для графена на поли-

кристаллических подложках никеля и меди  $Z = -0.03$  соответственно. По порядку величины наши значения  $Z$  для Ru и Ni те же, что и в [31], но имеет обратный знак; для Cu знаки перехода заряда одинаковы, но наше значение  $Z$  на порядок выше полученного в [31]. Мы полагаем, что расхождения между результатами [30] и [31] и полученными здесь оценками связаны, главным образом, с использованием различающихся значений  $\phi(Gr)$  и  $\phi_M$ .

Параметры 2DM и характеристики контактов Gr–2DM и hBN–2DM

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
3d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
4d	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
$W_d$ , eV	2.57	3.04	5.08	4.92	2.80	3.62	2.18	1.89	1.40
	3.30	4.19	7.29	7.485	4.71	4.22	3.45	2.70	1.815
	3.91	4.78	8.34	8.58	5.51	5.16	4.36	3.50	2.64
$C$ , eV	191	161	96	99	175	135	225	259	394
	148	117	67	65	104	116	147	181	270
	129	103	59	57	54	95	112	140	185
$\phi_M$ , eV [29]	3.50	4.10	4.11	4.38	3.35	3.70	4.16	4.60	4.00
	3.10	3.84	4.00	4.29	4.70	4.71	4.65	4.73	4.00
	3.30	3.53	4.20	4.50	4.95	4.95	5.27	5.32	4.45
$-Z \cdot 10^2$ Gr	1.02	0.37	0.16	0.01	1.35	0.65	0.12	-0.01	0.26
	2.00	0.44	0.26	0.04	-0.04	-0.04	-0.02	-0.05	0.26
	1.47	0.96	0.09	0	-0.21	-0.21	-0.60	-0.69	0
$\Phi_{Be}$ , eV hBN	2.00	2.60	2.61	2.88	1.85	2.20	2.66	3.10	2.50
	1.60	2.34	2.50	2.70	3.20	3.21	3.15	3.23	2.50
	1.80	2.03	2.70	3.00	3.45	3.45	3.77	3.82	2.95

Плотность зарядов на интерфейсе по модулю равна  $\sigma = e|Z|/S$ , где  $S = 3\sqrt{3}a^2/4$  — площадь, приходящаяся на один атом элементарной ячейки графена с расстоянием  $a = 1.42 \text{ \AA}$  между ближайшими соседями,  $e$  — элементарный заряд. Имеем, таким образом, конденсатор с плотностями зарядов  $\pm\sigma$  на обкладках. При этом скачок потенциальной энергии на интерфейсе равен

$$\Delta E = \frac{4\pi e^2 Z d}{S \epsilon_r} \tag{9}$$

Здесь  $d = r_M + r_C$  — толщина двойного электрического слоя, где  $r_M$  и  $r_C$  — радиусы атомов металла и углерода (см. [32]).  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость, которую можно представить в виде  $\epsilon_r = (\epsilon_{Gr} + 1)/2$ , где  $\epsilon_{Gr}$  — диэлектрическая проницаемость графена и мы положили диэлектрическую проницаемость металла  $\epsilon_M = 1$ . К сожалению, экспериментальные данные по  $\epsilon_{Gr}$  крайне противоречивы: еще в работе [33] обсуждался разброс значений  $\epsilon_{Gr}$  от 2 до 15, но ясности нет и по сей день [34]. Поэтому на рис. 2 приведены значения отношений  $\Delta e = \Delta E(2DM)/\Delta E(Y)$ . По формуле (9) для иттрия, обладающего максимальным дипольным моментом  $Zd \approx 5.16 e \cdot \text{\AA}$ , получаем  $\Delta E \approx 7.2/\epsilon_r$  eV. Интересно отметить, что выражение (9) используется в теории адсорбции на 3D-металлах для определения изменения величины работы выхода системы [35].

Роль взаимодействия графена с металлами в формировании электронного спектра системы, которое здесь до сих пор не учитывалось, достаточно подробно рассмотрена в [12,36]. Поэтому мы ограничимся чисто качественным подходом, рассматривая режим сильной связи, когда параметр уширения  $\Gamma_d = 2\pi V_d^2/W_d \gg t$ , где

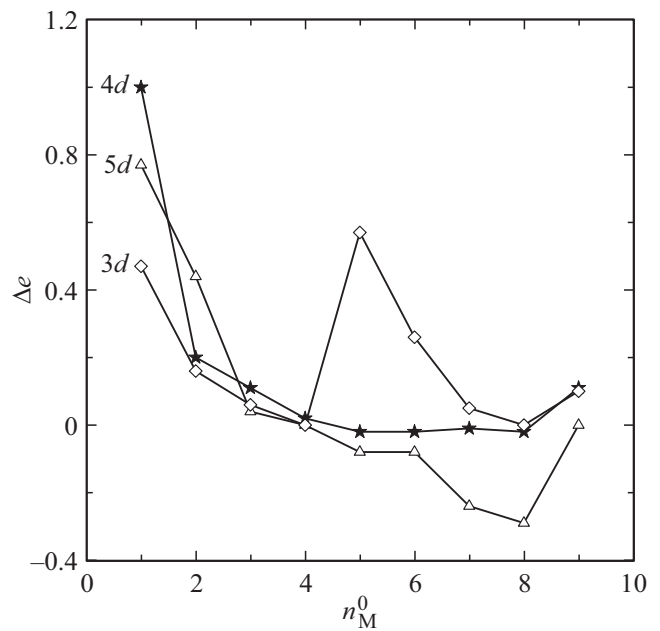


Рис. 2. Относительный скачок потенциальной энергии на контакте графена с 3d-, 4d- и 5d-рядов (ромбы, звездочки и треугольники) 2DM.

$V_d$  — матричный элемент взаимодействия Gr–2DM (см. подробности в [12,36]). Используя выражение (16) из [36], получим  $Z \sim -2\mu_M^0/\pi\Gamma_d$ , где учтено, что  $\mu \sim \mu_M^0 \ll \Gamma_d$ . Представим двойной электрический слой на контакте в виде набора параллельных диполей. Включив между диполями электростатическое взаимодействие, для определения величины результирующего заряда  $\tilde{Z}$  приходим к самосогласованному уравнению

$\tilde{Z} = -(2/\pi) \arctg[(\mu + \xi\tilde{Z})/\Gamma_d]$ , где  $\xi = 2e^2d^2A'/S\epsilon_r$  — энергия дипольдипольного отталкивания [12,37]. Тогда для малых зарядов получим  $\tilde{Z} \sim Z/(1 + 2\xi/\pi\Gamma_d)$ , откуда следует, что  $|\tilde{Z}| < |Z|$ , т.е. имеет место деполяризация. Таким образом, величина скачка потенциальной энергии на интерфейсе (9) понижается.

В системе hBN–2DM переход заряда отсутствует, так как химические потенциалы  $\mu$  перекрываются с запрещенной зоной hBN (рис. 1). Значения  $\Phi_{Bn}$ , рассчитанные по формуле (8) и представленные в таблице, интересно сопоставить с результатами расчетов [38], где (при  $E_g = 5.97$  eV) для  $\Phi_{Bn}$  получены следующие результаты (в eV): Ti — 3.63 (1.03), Co — 3.80 (1.14), Ni — 3.77 (0.66), Cu — 3.87 (1.37), Pd — 4.26 (1.03), Ag — 3.88 (1.38), Pt — 4.82 (1.00), Au — 4.64 (1.69), где в скобках приведена разность значений  $\Phi_{Bn}$  из [38] и из нашей таблицы. Таким образом, барьеры, вычисленные в [38], существенно выше барьеров, полученных нами. Легко показать, однако, что отмеченное расхождение связано с тем обстоятельством, что в [38] для 3D-металлов использовались более высокие работы выхода, так что для того же ряда разности работ выхода  $\Delta\phi_M$  (в eV) таковы: Ti — 0.33, Co — 1.36, Ni — 0.92, Cu — 1.17, Pd — 0.80, Ag — 0.83, Pt — 0.66, Au — 1.10. Таким образом, именно разброс значений работ выхода является главной причиной расхождения значений  $\Phi_{Bn}$ . Отметим, что при наличии перехода заряда в выражение (8) нужно заменить  $\phi_M$  на  $\phi_M - \Delta E$ .

#### 4. Заключение

Итак, для описания контакта двумерных металла и графеноподобного соединения мы использовали простейшую модель Шоттки, в которой взаимодействие контактирующих слоев не учитывается. Простота модели позволила получить аналитические оценки для перехода заряда и высоты барьера Шоттки. Было показано, что двумерность металла можно в первом приближении учесть только через сужение его d-зоны. На примерах систем Gr–2DM и hBN–2DM продемонстрировано, что предложенный простой подход приводит к вполне разумным результатам. В заключение отметим возрастающий интерес к структурам Gr–2DM — см. работы [39–42] и ссылки, приведенные в них.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [3] C.-J. Tong, H. Zhang, Y.-N. Zhang, H. Liu, L.-M. Liu. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17971 (2014).

- [4] 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**, 042002 (2018).
- [5] L. Vannucci, U. Petralanda, A. Rasmussen, T. Olsen, K.S. Thygesen. arXiv: 2007.04152.
- [6] N. Briggs, S. Subramanian, Z. Lin, X. Li, X. Zhang, K. Zhang, K. Xiao, D. Geohagan, 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**, 022001 (2019).
- [7] J. Nevalaita, P. Koskinen. *Phys. Rev. B* **97**, 035411 (2018).
- [8] J. Nevalaita, P. Koskinen. *AIP Advances* **10**, 065327 (2020).
- [9] S. Ono. arXiv: 2007.06774.
- [10] S. Ono. *Sci. Rep.* **10**, 11810 (2020).
- [11] T. Wang, M. Park, Q. Yu, J. Zhang, Y. Yang. *Mater.Today Adv.* **8**, 100092 (2020).
- [12] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **58**, 779 (2016).
- [13] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern. *Rev. Mod. Phys.* **54**, 438 (1982).
- [14] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М.* (1983). Гл. 20.
- [15] Ч. Киттель. *Квантовая теория твердых тел. Наука, М.* (1967). Гл. 18.
- [16] Ф. Бехштедт, Э. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела. Мир, М.* (1990). Гл. 4.
- [17] И.В. Антонова. *ФТП* **50**, 67 (2016).
- [18] W. Xia, L. Dai, P. Yu, X. Tong, W. Song, G. Zhang, Z. Wang. *Nanoscale* (2017). DOI: 10.1039/c7nr00844a.
- [19] R.T. Tung. *Appl. Phys. Rev.* **1**, 011304 (2014).
- [20] D.S. Schulman, A.J. Arnold, S. Das. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3037 (2018).
- [21] H. Huang, W. Xu, T. Chen, R.-J. Chang, Y. Sheng, Q. Zhang, L. Hou, J.H. Warner. *ACS Appl. Mater.* **10**, 37258 (2018).
- [22] J.-H. Kim, J.H. Hwang, J. Suh, S. Tongay, S. Kwon, C.C. Hwang, J. Wu, J.Y. Park. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 171604 (2013).
- [23] D. Niesner, T. Fauster. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 393001 (2014).
- [24] S. Thomas, M.S. Manju, K.M. Ajith, S.U. Lee, M.A. Zaeem. *Physica E* **123**, 114180 (2020).
- [25] R. Roldan, L. Chirrolli, E. Prada, J.A. Silva-Guillern, P. San-Jose, F. Guinea. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4387 (2017).
- [26] Z.-Q. Xu, N. Mendelson, J.A. Scott, C. Li, I. Aharonovich, M. Tothz. arXiv: 1907.00471.
- [27] C. Kimura, K. Okada, S. Funakawa, S. Sakata, T. Sugino. *Diamond Rel. Mater.* **14**, 719 (2005).
- [28] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела. Наука, М.* (1978). Гл. 1.
- [29] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов. Киев, Наук. Думка, 1981.*
- [30] P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, P. J. Kelly. *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [31] L. Kong, C. Bjelkevig, S. Gaddam, M. Zhou, Y.H. Lee, G.H. Han, H.K. Jeong, N. Wu, Z. Zhang, J. Xiao, P.A. Dowben, J.A. Kelber. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21618 (2010).
- [32] *Физические величины. Справочник. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М.* (1991).

- [33] D.C. Elias, R.V. Gorbachev, A.S. Mayorov, S.V. Morozov, A.A. Zhukov, P. Blak, L.A. Ponomarenko, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, F. Guinea, A.K. Geim. *Nature Phys.* **7**, 701 (2011).
- [34] R. Bessler, U. Duerig, E. Koren. *Nanoscale Adv.* **1**, 1702 (2019).
- [35] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Изд-во „Лань“, СПб (2014). Гл. 9.
- [36] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 98 (2013).
- [37] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *ФТТ* **49**, 1508 (2007).
- [38] M. Bokdam, G. Brocks, M.I. Katsnelson, P.J. Kelly. *Phys. Rev. B* **90**, 085415 (2014).
- [39] A. Abdelhafiz, A. Vitale, P. Buntin, B. deGlee, C. Joiner, A. Robertson, E.M. Vogel, J. Warner, F.M. Alamgir. *Energy Environ. Sci.* **11**, 1610 (2018).
- [40] G. Zhou. *Phys. Chem. Chem.Phys.* **22**, 667 (2020).
- [41] S. Forti, S. Link, A. Stöhr, Y. Niu, A.A. Zakharov, C. Coletti, U. Starke. *Nature Commun.* **11**, 2236 (2020).
- [42] N. Briggs, B. Bersch, Y. Wang, J. Jiang, R.J. Koch, N. Nayir, K. Wang, M. Kolmer, W. Ko, A. De La Fuente Duran, S. Subramanian, C. Dong, J. Shallenberger, M. Fu, Q. Zou, Y.-W. Chuang, Z. Gai, A.-P. Li, A. Bostwick, C. Jozwiak, C.-Z. Chang, E. Rotenberg, J. Zhu, A.C.T. van Duin, V. Crespi, J.A. Robinson. *Nature Mater.* **19**, 637 (2020).

*Редактор Д.В. Жуманов*