

12,18

## Влияние наночастиц карбида гафния на эмиссионные свойства квази-2D-графен/нанотрубной пленки: исследование из первых принципов

© О.Е. Глухова<sup>1,2</sup>, М.М. Слепченков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

<sup>2</sup> Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

E-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2023 г.

В окончательной редакции 25 июня 2023 г.

Принята к публикации 10 июля 2023 г.

Методами компьютерного материаловедения, базирующимися на первопринципных подходах и высокопроизводительных вычислениях, проведено исследование влияния наночастиц карбида гафния (HfC) на эмиссионные свойства графен/нанотрубных гибридных пленок. Установлено оптимальное расстояние между графен/нанотрубными структурами в составе гибридной пленки и оптимальная массовая доля наночастиц HfC, обеспечивающие наибольшее снижение работы выхода электронов. Выявлено, что частичное перетекание заряда с наночастицы HfC на углеродный каркас приводит к изменениям в плотности электронных состояний, в результате которых изменяются и энергия Ферми, и высота потенциального барьера для эмитирующего электрона, что приводит к снижению работы выхода электрона на 8–10%.

**Ключевые слова:** компьютерное материаловедение, распределение электронного заряда, энергия Ферми, работа выхода электронов, плотность электронных состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56163.121

### 1. Введение

Создание эффективных источников автоэлектронной эмиссии для вакуумной электроники остается актуальной научно-технической задачей на протяжении многих десятилетий. Новый импульс развитию исследований в данной области был дан после открытия углеродных нанотрубок (УНТ) [1,2]. Благодаря большому аспектному отношению, высокой электропроводности, термической и химической стабильности УНТ зарекомендовали себя в качестве перспективного материала для создания полевых эмиттеров [3–10]. В дальнейшем при разработке автоэмиссионных катодов использовались полевые эмиттеры, выполненные из других углеродных наноматериалов, в том числе алмазных пленок, стеклоуглерода и графеновых наноструктур [11–15]. В последнее десятилетие в качестве одного из перспективных источников автоэлектронной эмиссии специалистами рассматриваются гибридные углеродные наноструктуры, образованные графеном и УНТ [16–23]. Интерес к изучению этих структур объясняется синергетическим эффектом, возникающим при сочетании углеродных наноструктур различной размерности (2D-графена и 1D-нанотрубок) и приводящим к усилению механических, электронных и оптических свойств [24–26]. С помощью методов компьютерного моделирования проводились прогностические исследования механических, электронных, оптических и транспортных свойств гибридных графен-нанотрубных структур [27–33]. Многообещаю-

щие результаты были получены в области теоретического и экспериментального исследования эмиссионных свойств графен-нанотрубных гибридных структур. В работе [16] представлены результаты исследования методами из первых принципов (*ab initio*) гибридных структур, образованных из ковалентно соединенных вертикально ориентированной одностенной УНТ (ОУНТ) и листа графена. Результаты расчета методом DFT (теория функционала плотности) показали, что при приложении внешнего поля для гибридной структуры графен–ОУНТ наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны. С увеличением напряженности поля также уменьшается работа выхода и потенциал ионизации, что способствует улучшению автоэмиссионных свойств гибридных структур графен–ОУНТ с вертикально ориентированным нанотрубками. Влияние функционализации атомами азота на электронные и эмиссионные свойства гибридной структуры графен–ОУНТ с бесшовным соединением вертикально ориентированных ОУНТ исследуется в работе [17]. На основе результатов DFT-расчетов авторами установлено, что для всех рассмотренных в работе вариантах размещения атомов азота удалось добиться существенного снижения работы выхода и потенциала ионизации гибридной структуры графен–ОУНТ за счет возникающих связанных электронных состояний со смешанными свойствами как локализованных состояний, так и протяженных состояний. Для гибридных пленок графен–УНТ, экспериментально полученных с помощью метода, основанного на низковакуумном отжиге

раствора ацетата целлюлозы, достигнуты показатели плотности тока эмиссии  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  при поле включения эмиссии  $2.12 \text{ V}/\mu\text{m}$  [18]. Использование технологии химического осаждения из газовой фазы (CVD) с последующими нагревом и охлаждением позволяет синтезировать гибридные пленки графен–УНТ, демонстрирующие плотность тока эмиссии  $1.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$  при поле включения эмиссии  $2.9 \text{ V}/\mu\text{m}$  [19]. Изготовленные методом электрофоретического осаждения гибридные пленки ОУНТ/графен показали значительный эмиссионный ток величиной  $80 \text{ mA}$  с плотностью  $160 \text{ mA}/\text{cm}^2$  при поле включения эмиссии  $0.92 \text{ V}/\mu\text{m}$  в режиме импульсного высокого напряжения [23].

Как известно, углеродные наноматериалы характеризуются достаточно большой работой выхода электронов ( $\sim 4.6\text{--}4.7 \text{ eV}$ ), что заставляет искать пути их эффективной функционализации другими наноструктурами, обладающими низкой работой выхода. Одним из примером таких наноструктур являются наностержни, нанопроволоки, наночастицы и другие нанопокрываютия из карбида гафния HfC [34–38]. В работе [34] экспериментально показано, что изготовленный из нанопроволоки HfC одиночный полевой эмиттер электронов характеризуется работой выхода  $3.1 \text{ eV}$  и демонстрирует ток эмиссии  $173 \text{ nA}$  при низком вытягивающем напряжении  $631 \text{ V}$  с размером эмиссионной щели  $5 \text{ nm}$ . Выращенная на графитовой подложке методом CVD одиночная нанопроволока из HfC продемонстрировала высокий коэффициент усиления поля —  $5.57 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ , засвидетельствовав, что изготовленный на ее основе полевой эмиттер способен работать при более низком напряжении экстракции в умеренно высоком вакууме [35]. В работах [36–38] было установлено, что декорирование углеродных наноматериалов карбидом гафния приводит к улучшению их гибкости, тепло- и электропроводности, а также способности к экранированию электромагнитных волн.

В настоящей работе методами *ab initio* проводится исследование 2D-графен/нанотрубных пленок, декорированных наночастицами HfC. Цель исследования заключается в выявлении закономерностей влияния массовой доли наночастиц HfC на электронные и эмиссионные свойства углеродных пленок графен–ОУНТ.

## 2. Методика расчетов

Атомистическая структура и электронные свойства исследуются в данной работе при помощи DFT с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) Пердю–Берка–Эрнцгергофа (PBE), реализованного в пакете программ SIESTA [39,40]. Для получения равновесной конфигурации кристаллических ячеек (суперъячеек) проводится оптимизация, которая заключается в решении минимаксной задачи, с целью выявления глобального минимума полной энергии путем варьирования координат всех атомов и длин векторов трансляций. Использовался базисный набор расщепленных

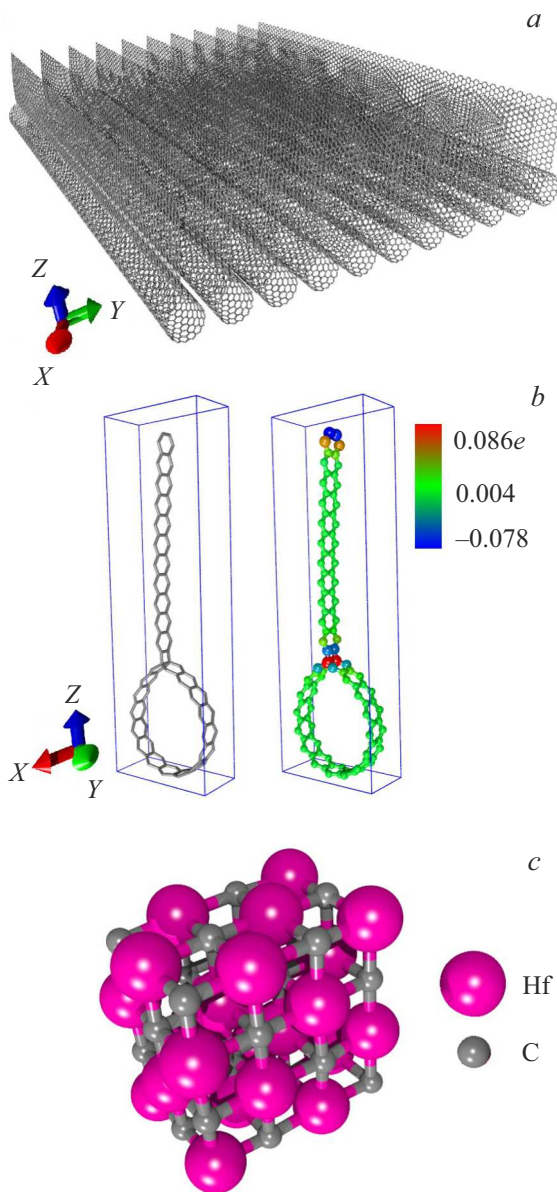
валентных орбиталей ДЗП (двойная дзета-поляризация) с поляризационными функциями. Для построения сетки  $k$ -точек и разбиения обратного пространства была применена схема Монкхорста–Пака [41]. Атомная структура оптимизировалась с точностью  $0.04 \text{ eV}/\text{\AA}$  для межатомных сил и с точностью  $10^{-5} \text{ eV}$  по полной энергии. Поиск глобального минимума полной энергии проводился с применением схемы Бройдена–Пулая [42]. Первая зона Бриллюэна описывалась сеткой  $10 \times 1 \times 1$   $k$ -точек. Отсечка реальной пространственной сетки во всех расчетах была выбрана равной  $600 \text{ Ry}$ . Распределение плотности электронного заряда по атомам определялось в соответствии с анализом заселенностей орбиталей по Малликену [43]. Для корректного учета ван-дер-ваальсового взаимодействия между соседними графен/нанотрубными структурами в составе пленки применялась эмпирическая поправка Гримма [44]. Расчет работы выхода электронов проводился по формуле

$$\Phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{vac}}$  — энергия электрона, покинувшего твердотельную структуру и находящегося в вакууме, вблизи поверхности этой структуры;  $E_{\text{F}}$  — энергия Ферми твердотельной структуры. Расчету энергетического барьера для выхода электрона в вакуум и расчету энергии электрона в вакууме, в непосредственной близости от поверхности, посвящен целый ряд работ [45–48]. В настоящей работе были рассчитаны значения  $E_{\text{F}}$  и  $E_{\text{vac}}$  для исследуемых структур. Важным моментом в подобных расчетах является определение энергии электрона  $E_{\text{vac}}$ , покинувшего структуру и при этом находящегося в непосредственной близи от поверхности. Остановимся на этом моменте немного подробнее. Расчету этой энергии предвдваряет расчет, в рамках самосогласованного поля, профиля потенциальной энергии (или потенциала)  $V_{\text{SCF}}(z)$  электрона, как бы „двигающегося“ из кристаллической решетки квази-2D-образца в вакуум, проходя на своем пути атомные плоскости. Здесь  $z$  означает направление по оси, перпендикулярной поверхности исследуемого образца. Для определения положения центральной точки отсчета потенциала  $V_{\text{SCF}}(z)$  по оси  $Z$  применяется подход усреднения по следующему принципу

$$V_{\text{SCF}}(z) = \frac{1}{d} \int_{z-d/2}^{z+d/2} V_{\text{SCF}}(z') dz', \quad (2)$$

где  $d$  — толщина квази-2D-образца. Потенциал  $V_{\text{SCF}}(z)$  является решением электростатического уравнения Пуассона для самосогласованного поля, которое учитывает вклад всех ионных остовов атомной решетки. В пределах каждой атомной плоскости при данной координате  $z$  происходит усреднение потенциала  $V_{\text{SCF}}(z)$  по всем атомам суперъячейки этой плоскости. Величина межплоскостного потенциала усредняется вдоль оси  $Z$ . Атомными колебаниями пренебрегается, поскольку при нормальных значениях температуры они пренебрежимо малы по амплитуде.



**Рис. 1.** Атомистические модели: *a* — 2D-графен/нанотрубной пленки, *b* — ее суперъчейки и *c* — наночастицы HfC.

### 3. Результаты

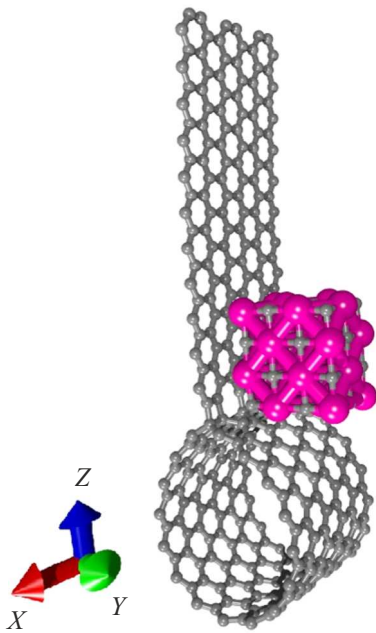
Для построения атомистической модели суперъчейки 2D-графен/нанотрубной пленки был использован фрагмент графеновой чешуйки, содержащий 46 атомов, и фрагмент нанотрубки (16,0) с 64-мя атомами. Этот тип трубки диаметром 1.2 нм был выбран как составляющий одну из наибольших долей в общей массе синтезируемых одностенных нанотрубок. Фрагмент 2D-графен/нанотрубной пленки показан на рис. 1, *a*, а суперъчейка — на рис. 1, *b*, где также показано распределение плотности электронного заряда по атомам, рассчитанное в рамках подхода Малликена и представленное в абсолютных величинах заряда электрона  $e$ . Суперъчейка содержит 110 атомов. В месте

ковалентной связи нанотрубки с графеном и на конце графена наблюдается наиболее заметное перераспределение заряда. Краевые атомы графенового листа имеют избыточный заряд  $-0.060e$ , атомы в области стыка с трубкой — избыточный заряд  $-0.031e$ . Таким образом, графен несет на себе избыточный отрицательный заряд  $-0.021e$ , а трубка — соответствующий положительный заряд, то есть при формировании гибридной структуры заряд с трубки частично перетекает на графен. В области контакта графена с нанотрубкой атомная сетка искажается и наблюдается изгиб графена, а также сужение трубки в плоскости  $YZ$  (рис. 1, *b*), и ее размеры составляют  $1.1 \times 1.4$  нм. Трансляция по оси  $X$  составляет  $L_x = 4.318 \text{ \AA}$ , по оси  $Y$  шаг трансляции варьировался в пределах от 3.335 до  $30 \text{ \AA}$  (пленка на рис. 1, *a* имеет шаг трансляции по оси  $Y$   $L_y = 15.9 \text{ \AA}$ , что отвечает расстоянию между трубками  $R = 4.135 \text{ \AA}$ ). Минимальный шаг трансляции по оси  $Y$  соответствует оптимальному расстоянию с позиции ван-дер-ваальсового взаимодействия. Длина межатомной связи графен-трубка в области стыка соответствует связи C–C в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии и равна  $1.544 \text{ \AA}$ . Область стыка характеризуется наличием негексагональных элементов, что делает эту область активной для образования новых химических связей в связи с избыточным электронным зарядом. Для построения атомистической модели наночастицы HfC использована кубическая ячейка с пространственной группой симметрии  $Fm\bar{3}m$  и шагом кристаллической решетки  $4.634 \text{ \AA}$ . Была построена модель наночастицы субнанометрового размера, содержащая по направлениям  $X \times Y \times Z$  элементарные ячейки в количестве  $1 \times 2 \times 2$ . В результате оптимизации длина связи Hf–Hf уменьшилась по сравнению с 3D-вариантом и составила  $4.345 \text{ \AA}$ , длина связи Hf–C равна  $2.239 \text{ \AA}$ . В итоге размеры наночастицы составили  $4.345 \times 7.510 \times 6.671 \text{ \AA}$ . Вид наночастицы представлен на рис. 1, *c*. Она содержит 24 атома гафния и 24 атома углерода. Фактически наночастица HfC является нанокристалликом, повторяя кристаллическую ячейку 3D-кристалла, поскольку при оптимизации симметрия не меняется, а только изменяются длины связей.

Расчитанные для 2D-графен/нанотрубной пленки электронные и эмиссионные характеристики представлены в табл. 1, где приведены значения энергии Ферми, энергии электрона в вакууме у поверхности и работа выхода при разных расстояниях  $R$  между трубками (расстояние указано между стенками соседних трубок).

**Таблица 1.** Электронные и эмиссионные характеристики квази-2D-графен/нанотрубной пленки

$R, \text{ \AA}$	$L_y, \text{ \AA}$	$E_F, \text{ eV}$	$E_{vac}, \text{ eV}$	$\Phi, \text{ eV}$
18.505	30.000	−4.928	0.089	5.016
4.535	16.400	−4.854	0.106	4.960
4.135	15.900	−4.829	0.114	4.943
3.735	15.400	−4.833	0.117	4.950
3.335	14.900	−4.835	0.119	4.954



**Рис. 2.** Расширенная суперячейка графен/нанотрубной структуры.

Первыми приведены результаты при достаточно большом шаге дистанцирования между трубками, когда трубки фактически изолированы друг от друга. Далее расстояние уменьшается до возникновения ван-дер-ваальсового взаимодействия. Обнаружено существование оптимального расстояния между графен/нанотрубными структурами 4.135 Å, когда работа выхода минимальна и составляет 4.943 eV. Энергия Ферми наночастицы HfC составляет -3.712 eV.

Далее было проведено исследование 2D-графен/нанотрубной пленки, декорированной наночастицами HfC. Было рассмотрено несколько разных вариантов, отличающихся массовой долей наночастиц HfC. Первым был исследован вариант с максимально возможной массовой долей наночастиц для данного углеродного каркаса с позиции энергетической стабильности. Массовая доля HfC-наночастиц при этом составила 53.6%. Этому варианту соответствует структура, суперячейкой которой является расширенный вариант ячейки углеродной пленки, представленной на рис. 1, b. Расширенная суперячейка включает 3 исходные ячейки, то есть 330 атомов углерода. Ее вид представлен на рис. 2. При этом трансляционный шаг по X составляет  $L_x = 12.954 \text{ \AA}$ , по Y —  $L_y = 30 \text{ \AA}$ . Образование такой композитной структуры является экзотермическим процессом. Энергия связи наночастицы с углеродным каркасом вычисляется как разность полной энергии композитной структуры „углеродный каркас + наночастица HfC“ (ее суперячейки) и энергий исходных компонентов — энергии расширенной суперячейки углеродного каркаса (330 атомов) и энергии наночастицы HfC  $1 \times 2 \times 2$ . В данном случае энергия связи равна -2132.72 eV, что говорит не только

об экзотермическом процессе, но и об образовании прочной химической связи. Расстояние между атомами Hf и C-атомами углеродного каркаса находится в интервале 2.26–2.29 Å. На рис. 3, a показаны рассчитанные профили плотности электронных состояний (DoS), приведенные на единицу энергии, для углеродного каркаса и для каркаса, декорированного наночастицами HfC. Также приведены рассчитанные парциальные плотности электронных состояний (рис. 3, b), которые привносятся атомами углерода и атомами гафния.

Из данных рис. 3 видно, что на уровне Ферми плотность электронных состояний у чистого углеродного каркаса снижается, потому что зонная структура характеризуется в точке гамма небольшой щелью  $\sim 0.02 \text{ eV}$ . При декорировании наночастицами эта щель в профиле DoS сдвигается влево и сужается, и на уровне Ферми появляется небольшой пик интенсивности. На рис. 3, b хорошо видно, что в этот небольшой появившийся пик интенсивности вносят основной вклад атомы углерода. Это объясняется сильным перераспределением электронной плотности в комплексе „углеродный каркас + наночастица HfC“. В этом комплексе с наночастицы перетекает на каркас 0.26e, что и меняет характер распределения плотности электронных состояний в энергетическом интервале вблизи уровня Ферми. Было проведено исследование вклада различных электронов углерода и гафния в формирование профиля DoS. Для атомов углерода это p-электроны второго электронного слоя, для атомов гафния это d-электроны пятого слоя.

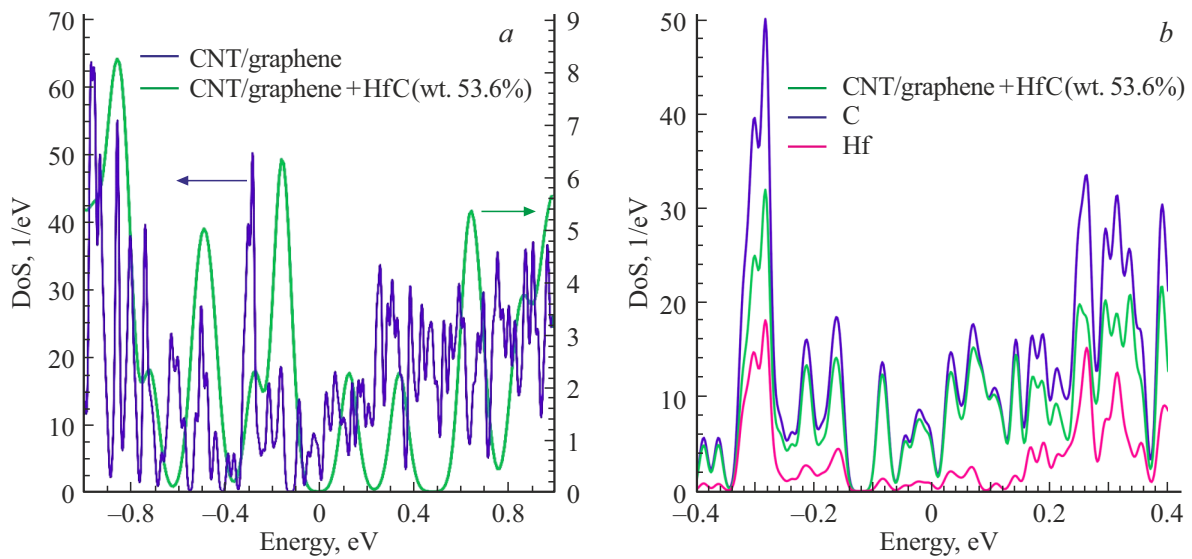
Затем расстояние между трубками R уменьшалось при сохранении величины массовой доли наночастиц HfC 53.6 и 36.6%. В табл. 2 показаны рассчитанные значения энергии Ферми, энергии электрона в вакууме у поверхности и работы выхода для тех же трансляционных расстояний  $L_y$ , которые были представлены в табл. 1.

Как можно видеть из данных таблицы, поведение величины работы выхода с изменением параметра  $L_y$

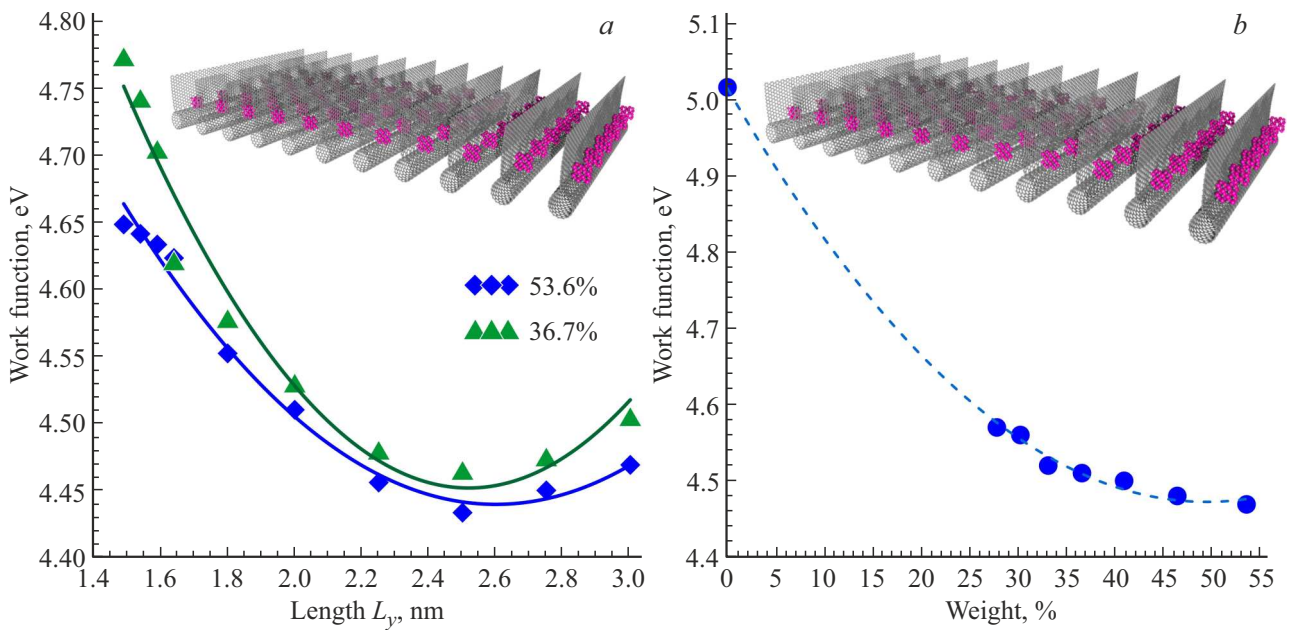
**Таблица 2.** Электронные и эмиссионные характеристики квази-2D-графен/нанотрубной пленки, декорированной наночастицами HfC с различной массовой долей

R, Å	$L_y$ , Å	$E_F$ , eV	$E_{vac}$ , eV	$\Phi$ , eV
Массовая доля 53.6%				
18.505	30.000	-4.387	0.082	4.469
4.535	16.400	-4.525	0.100	4.625
4.135	15.900	-4.531	0.102	4.633
3.735	15.400	-4.538	0.103	4.641
3.335	14.900	-4.545	0.104	4.648
Массовая доля 36.7%				
18.505	30.000	-4.432	0.073	4.505
4.535	16.400	-4.522	0.099	4.621
4.135	15.900	-4.574	0.130	4.704
3.735	15.400	-4.602	0.140	4.742
3.335	14.900	-4.625	0.148	4.773





**Рис. 3.** Графен/нанотрубная структура при трансляционном шаге по оси  $Y$  30 Å: *a* — плотность электронных состояний чистого углеродного каркаса и функционализированного наночастицами HfC; *b* — парциальные плотности электронных состояний. Уровень Ферми находится в нуле.



**Рис. 4.** Изменение работы выхода *a* — в зависимости от расстояния между графен/нанотрубными структурами (при массовой доле HfC 53.6 и 36.7%) и *b* — в зависимости от массовой доли HfC при периодическом шаге  $L_y = 2.5$  nm.

не совпадает с результатами исследований, полученных для чистых квази-2D-графен/нанотрубных пленок. Минимальная величина работы выхода приходится на межтрубное расстояние 18.505 Å, то есть на величину  $L_y = 30$  Å. В связи с этим были продолжены исследования влияния шага дистанцирования графен/нанотрубных структур, декорированных наночастицами HfC, на величину работы выхода. На рис. 4, *a* показано изменение работы выхода с расстоянием  $R$  при значениях массовой доли HfC 53.6 и 36.7%. Представлены точки

расчетов и аппроксимирующие кривые. Во вставке — фрагмент пленки с массовой долей 36.7% при шаге по оси  $Y$ , равном 2.5 nm (при этом шаге дистанцирования наблюдается значение работы выхода из интервала минимальных значений). Анализ данных рис. 4, *a* показывает, что существует оптимальный интервал расстояний между трубками с графеновыми листами, который дает наименьшие значения работы выхода. Интервал этих расстояний для двух разных значений массовой доли наночастиц HfC является одинаковым — 2.0–2.8 nm.

Аппроксимирующие кривые представляют собой квадратичные функции. Для случая массовой доли 53.6% это функция вида  $Y = 0.668 - 0.946X + 0.182X^2$ , для случая массовой доли 36.6% —  $Y = 6.246 - 1.425X + 0.282X^2$ .

Далее было исследовано влияние массовой доли наночастиц HfC на работу выхода пленок при оптимальном трансляционном шаге по оси  $Y$  из установленного интервала 2.0–2.8 nm. Был выбран трансляционный шаг  $L_y = 2.5$  nm (середина интервала). То есть, при фиксированном шаге между трубками последовательно уменьшалась массовая доля наночастиц от 53.6 до 27.8%. Массовая доля HfC уменьшалась наращиванием углеродного каркаса по 110 атомов. При величине массовой доли 27.8% углеродный каркас содержит 990 атомов. Расчеты *ab initio* является ресурсоемкими и требуют больших временных затрат, поэтому наращивать далее углеродный каркас и еще более снизить массовую долю не представилось возможным, по крайней мере в настоящее время. Графики изменения работы выхода представлены на рис. 4, *b*. Уменьшение работы выхода происходит нелинейно по квадратичному закону, как это установлено по полученным нами данным. Функция, описывающая снижение работы выхода, имеет вид  $Y = 5.016 - 0.025X + 0.0002X^2$ . Видно, что работа выхода быстро уменьшается с увеличением массовой доли HfC до 30%, но уже при 40% уменьшение достигает насыщения, и дальнейшее увеличение массовой доли все меньше влияет на величину работы выхода.

## 4. Заключение

Установлены закономерности влияния наночастиц карбида гафния HfC на электронные и эмиссионные свойства квази-2D графен/нанотрубных пленок. Выявлено, что на снижение работы выхода оказывают влияние два ключевых фактора — расстояние между графен/нанотрубными структурами в пленке и массовая доля наночастиц HfC. В совокупности эти два момента позволяют достичь снижения работы выхода более чем на 10%. Полученные новые знания важны для оценки автоэмиссионных свойств подобных углеродных квази-2D-наноструктур, которые могут найти применение в качестве лезвийного автоэмиссионного катода.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00226), <https://rscf.ru/project/21-19-00226/>.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek. *Sci.* **269**, 5230, 1550 (1995).
- [2] W.A. De Heer, A. Châtelain, D. Ugarte. *Sci.* **270**, 5239, 1179 (1995).
- [3] L.A. Chernozatonskii, Y.V. Gulyaev, Z.Ja. Kosakovskaja, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Yu.F. Zakharchenko, V.P. Val'chuk. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 1–2, 63 (1995).
- [4] Yu.V. Gulyaev, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Sh.T. Mevlyut, A.I. Zhbanov, Yu.F. Zakharchenko, Z.Ya. Kosakovskaya, L.A. Chernozatonskii, O.E. Glukhova, I.G. Torgashov. *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2, 422 (1997).
- [5] A.B. Елецкий. *УФН* **180**, 9, 897 (2010). [A.V. Eletsii. *Phys. Usp.* **53**, 9, 863 (2010)].
- [6] Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов. *УФН* **190**, 7, 693 (2020). [E.D. Eidelman, A.V. Arkhipov. *Phys. Usp.* **63**, 7, 648 (2020)].
- [7] Н.Р. Садыков, С.Е. Жолниров, И.А. Пилипенко. *ЖТФ* **91**, 7, 1081 (2021). [N.R. Sadykov, S.E. Zholnirov, I.A. Pilipenko. *Tech. Phys.* **66**, 9, 1032 (2021)].
- [8] N. Shimoi, Y. Sato, K. Tohji. *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**, 2, 163 (2019).
- [9] C. Huo, F. Liang, A.-B. Sun. *High Voltage* **5**, 4, 409 (2020).
- [10] X. Liu, Y. Li, J. Xiao, J. Zhao, C. Li, Z. Li. *J. Mater. Chem. C* **11**, 7, 2505 (2023).
- [11] Р.К. Яфаров. *Радиотехника и электроника* **64**, 12, 1238 (2019).
- [12] М.В. Давидович, Р.К. Яфаров. *ЖТФ* **88**, 2, 283 (2018). [M.V. Davidovich, R.K. Yafarov. *Tech. Phys.* **63**, 2, 274 (2018)].
- [13] Н.А. Бушуев, О.Е. Глухова, Ю.А. Григорьев, Д.В. Иванов, А.С. Колесникова, А.А. Николаев, П.Д. Шалаев, В.И. Шестеркин. *ЖТФ* **86**, 2, 134 (2016). [N.A. Bushuev, O.E. Glukhova, Yu.A. Grigor'ev, D.V. Ivanov, A.S. Kolesnikova, A.A. Nikolaev, P.D. Shalaev, V.I. Shesterkin. *Tech. Phys.* **61**, 2, 290 (2016)].
- [14] М. Komlenok, N. Kurochitsky, P. Pivovarov, M. Rybin, E. Obratsova. *Nanomater.* **12**, 11, 1934 (2022).
- [15] Y. Gao, S. Okada. *Nano Express* **3**, 3, 034001 (2022).
- [16] J. Gong, P. Yang. *RSC Adv.* **4**, 38, 19622 (2014).
- [17] J. Gong, H. Yang, P. Yang. *Composites B* **75**, 250 (2015).
- [18] D.D. Nguyen, R.N. Tiwari, Y. Matsuoka, G. Hashimoto, E. Rokuta, Y.Z. Chen, Y.L. Chueh, M. Yoshimura. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12, 9071 (2014).
- [19] D.D. Nguyen, N.H. Tai, S.Y. Chen, Y.L. Chueh. *Nanoscale* **4**, 2, 632 (2012).
- [20] M. Song, P. Xu, Y. Song, X. Wang, Z. Li, X. Shang, H. Wu, P. Zhao, M. Wang. *AIP Advances* **5**, 9, 097130 (2015).
- [21] S. Riyajuddin, S. Kumar, K. Soni, S.P. Gaur, D. Badhwar, K. Ghosh. *Nanotechnol.* **30**, 38, 385702 (2019).
- [22] L. Chen, H. He, H. Yu, Y. Cao, D. Lei, Q. Menggen, C. Wu, L. Hu. *J. Alloys. Compd.* **610**, 659 (2014).
- [23] X. Hong, W. Shi, H. Zheng, D. Liang. *Vacuum* **169**, 7, 108917 (2019).
- [24] R.T. Lv, E. Cruz-Silva, M. Terrones. *ACS Nano* **8**, 5, 4061 (2014).
- [25] W. Du, Z. Ahmed, Q. Wang, C. Yu, Z. Feng, G. Li, M. Zhang, C. Zhou, R. Senegor, C.Y. Yang. *2D Mater.* **6**, 4, 042005 (2019).
- [26] S. Pyo, Y. Eun, J. Sim, K. Kim, J. Choi. *Micro. Nano Syst. Lett.* **10**, 9 (2022).
- [27] Л.А. Чернозатонский, Е.Ф. Шека, А.А. Артюх. Письма в *ЖЭТФ* **89**, 7, 412 (2009). [L.A. Chernozatonskii, E.F. Sheka, A.A. Artyukh. *JETP Lett.* **89**, 7, 352 (2009)].
- [28] А.А. Артюх, Л.А. Чернозатонский, П.В. Сорokin. *Physica Status Solidi B* **247**, 11–12, 2927 (2010).

- [29] Б.Ю. Валеев, А.Н. Токсумаков, Д.Г. Квашнин, Л.А. Чернозатонский. Письма в ЖЭТФ **115**, 2, 103 (2022). [B.Yu. Valeev, A.N. Toksumakov, D.G. Kvashnin, L.A. Chernozatonskii. JETP Lett. **115**, 2, 93 (2022)].
- [30] J. Srivastava, A. Gaur. J. Chem. Phys. **155**, 24, 244104 (2021).
- [31] A.B. Felix, M. Pacheco, P. Orellana, A. Latgé. Nanomater. **12**, 19, 3475 (2022).
- [32] O.E. Glukhova, I.S. Nefedov, A.S. Shalin, M.M. Slepchenkov. Beilstein J. Nanotechnol. **9**, 1321 (2018).
- [33] L. Wei, L. Zhang. Nanomater. **12**, 8, 1361 (2022).
- [34] S. Tang, J. Tang, T.W. Chiu, J. Uzuhashi, D.-M. Tang, T. Ohkubo, M. Mitome, F. Uesugi, M. Takeguchi, L.-C. Qin. Nanoscale **12**, 32, 16770 (2020).
- [35] T.W. Chiu, J. Tang, S. Tang, J. Yuan, L.C. Qin. Physica Status Solidi A **217**, 10, 2000007 (2020).
- [36] A. Nisar, L. Lou, B. Boesl, A. Agarwal. Carbon **205**, 573 (2023).
- [37] S. Tian, L. Zhou, Z. Liang, Y. Yang, Y. Wang, X. Qiang, S. Huang, H. Li, S. Feng, Z. Qian, Y. Zhang. Carbon **161**, 331 (2020).
- [38] H. Liang, L. Fang, S. Guan, F. Peng, Z. Zhang, H. Chen, W. Zhang, C. Lu. Inorg. Chem. **60**, 2, 515 (2021).
- [39] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 11, 2745 (2002).
- [40] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Phys. Rev. B **46**, 11, 6671 (1992).
- [41] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [42] P. Pulay. Chem. Phys. Lett. **73**, 2, 393 (1980).
- [43] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys. **23**, 10, 1833 (1955).
- [44] S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 15, 1787 (2006).
- [45] R. Tran, X.G. Li, J.H. Montoya, D. Winston, K.A. Persson, S.P. Ong. Surf. Sci. **687**, 48 (2019).
- [46] J. Wang, S.-Q. Wang. Surf. Sci. **630**, 216 (2014).
- [47] D.-P. Ji, Q. Zhu, S.-Q. Wang. Surf. Sci. **651**, 137 (2016).
- [48] S.D. Waele, K. Lejaeghere, M. Sluydts, S. Cottenier. Phys. Rev. B **94**, 23, 235418 (2016).
- [49] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard. Phys. Rev. B **46**, 11, 7157 (1992).

Редактор Е.В. Толстякова