

ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ БОРОФЕН, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ НАТРИЕМ: СТРУКТУРА, УСТОЙЧИВОСТЬ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Д. В. Стегленко^a, *, Т. Н. Грибанова^a, Р. М. Миняев^a, В. И. Минкин^a

^aЮжный федеральный университет, Институт физической и органической химии,
пр-т Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: dvsteglenko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 29.06.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

При помощи расчетов DFT исследована кристаллическая форма гексагонального борофена, допированного натрием (B_2Na_2). Расчеты предсказывают динамическую устойчивость B_2Na_2 , структура которого представляет собой плоский сотовый борный лист, заключенный между двумя слоями натрия. Согласно оценкам электронных и механических свойств, B_2Na_2 является сравнительно мягким материалом с металлическими характеристиками. Оценка термостабильности методом молекулярной динамики указывает на достаточную стабильность прогнозируемого материала, что позволяет наблюдать его экспериментально при температурах ниже 200 К.

Ключевые слова: двумерные материалы, DFT-расчеты, зонная структура, механические свойства, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044457X22600839, EDN: GVCTTK

ВВЕДЕНИЕ

Графен является одной из аллотропных модификаций углерода и характеризуется плоской двумерной структурой (1), состоящей из углеродных шестиугольников. Атомы углерода в графене находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии и имеют электроны на p_z -орбиталях, перпендикулярных плоскости системы, что обеспечивает реализацию π -связывания, стабилизирующего графеновые листы. Получение графена [1], а затем силицена [2, 3] положило начало активным теоретическим и экспериментальным исследованиям аналогичных производных бора.

Однако бор, в отличие от углерода, не имеет электронов для π -связывания, и планарная сотовая графеноподобная структура бора (*hex-B* или гексагональный борофен) нестабильна. Согласно расчетам, борный аналог графена имеет неплоскую гофрированную структуру (2), состоящую из борных треугольников (рис. 1) и характеризующуюся металлическими свойствами [4–6]. Поэтому проблема стабилизации плоской сотовой структуры бора, идентичной структуре графена, стала интригующей задачей для теоретиков и экспериментаторов.

Один из предложенных подходов к стабилизации плоского борного листа включает стратегию, основанную на использовании атомов металла в

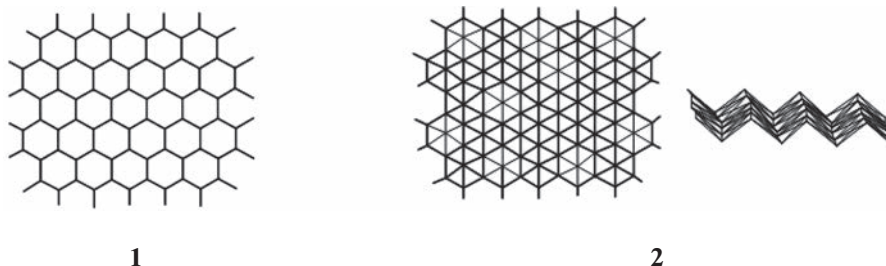


Рис. 1. Пространственные структуры графена (1) и борофена (2).

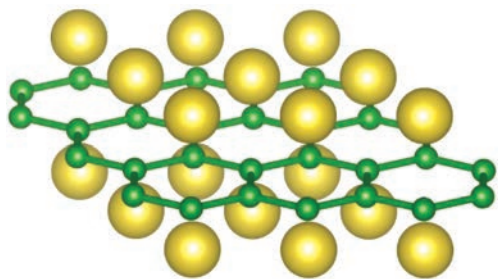


Рис. 2. Строение двумерного материала натрий-допированного борофена (B_2Na_2). Атомы бора, формирующие сотовую структуру, изображены зеленым цветом, атомы натрия, находящиеся в апиальном положении, — золотистым цветом.

качестве доноров электронной плотности, компенсирующих электронный дефицит. Как показали теоретические исследования [7–10], борофен может быть получен на поверхности металла, при этом структура борофена определяется природой металла. Образование гексагональной сотовой структуры борофена возможно при адсорбции на активных металлах (Mg, Al) с сильным переносом заряда от металла к кластеру бора [7], тогда как относительно компенсированные смешанные треугольно-гексагональные полиморфные формы борофена образуются на менее активных подложках (Cu, Ag, Au) [8–10].

Теоретические исследования получили экспериментальное подтверждение: различные треугольно-гексагональные модификации борофена были получены на поверхности серебра [11, 12], а также на поверхностях Cu [13, 14] и Au [15], а графеноподобный сотовый борофен был получен [16] на подложке из Al(111). Основным фактором, обеспечивающим формирование борной сотовой структуры, является большой перенос заряда и сильное взаимодействие бор–металл [7, 17–19].

Борофен, допированный атомами щелочных и щелочноземельных металлов, характеризуется уникальными механическими, термическими, электронными, оптическими и сверхпроводящими свойствами [20–26] и может найти различное применение, включая материалы для металл-ионных аккумуляторов [27–29], накопителей водорода [30, 31], сенсоров и катализаторов [32]. Ввиду того, что свойства борофена в значительной степени определяются природой металла, исследование металлопроизводных борофена и их различных модификаций представляет значительный интерес для прогнозирования новых материалов с уникальными характеристиками. Так, согласно теоретическим исследованиям, гексагональный борофен, стабилизированный хромом, обладая высокой динамической, термодинамической и термической стабильностью, демонстрирует характеристики дираковского полуметалла и

является перспективным 2D-материалом для использования в спинтронике [33].

Теоретическое изучение адсорбции щелочных, щелочноземельных и ряда переходных (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au) металлов на поверхности *hex*-B показало, что плоская гексагональная форма стабилизируется только в случае бериллия, что обусловлено полной компенсацией электронного дефицита и эффективным заполнением пустот сотовой структуры [34].

Можно предположить, что стабилизация гексагонального борофена посредством щелочных металлов будет обеспечена в условиях двустороннего допирования, приводящего к формированию структуры со стехиометрическим соотношением 1 : 1 (B : Na), изоэлектронной графену. Как показали наши предыдущие исследования борных фуллеренов в условиях окружения щелочными металлами [35–37], эффективность стабилизации определяется как электронными (компенсация электронного дефицита борной системы), так и стерическими (формирование внешнего металлического каркаса) факторами. В ряду щелочных металлов наиболее оптимальным кандидатом для стабилизации гексагонального борофена является натрий, характеризующийся как выраженной электронодонорной способностью, позволяющей компенсировать электронный дефицит бора, так и подходящим для расположения над шестичленными циклами размером атома. В настоящей работе изучена новая модификация натрий-допированного гексагонального борофена с двусторонним расположением натрия относительно борной плоскости (рис. 2). Нами представлены результаты DFT-расчетов структуры, стабильности и электронных свойств этой системы, полученные в приближении идеального двумерного кристалла.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Все расчеты в приближении двумерного бесконечного кристалла были выполнены с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [38–41] при помощи функционала PBEsol [42] и псевдопотенциалов PAW (версия GW) [43, 44]. Во всех расчетах энергия плоских волн составляла 750 эВ, порог минимизации волновой функции — 1×10^{-8} эВ, а точные градиенты на атомах были $< 1 \times 10^{-4}$ эВ Å⁻¹. Дискретизацию зоны Бриллюэна проводили по методу Монкхорста–Пэка [45] с автоматически генерируемой сеткой плотностью $19 \times 19 \times 1$. Фононный спектр рассчитывали с использованием программы Phonopy [46] на суперъячейке размером $5 \times 5 \times 1$. При расчетах зонной структуры сетка, использованная в дискретизации зоны Бриллюэна, была увеличена до $31 \times 31 \times 1$. Для исклю-

чения влияния соседних слоев друг на друга было установлено межслоевое расстояние 16 Å. Для оценки термической стабильности монослоя B_2Na_2 были проведены расчеты методом молекулярной динамики (МД) в приближении канонического (NVT) ансамбля при температуре 100 и 200 К. Для этого использовали суперъячейку размером $5 \times 5 \times 1$, а дискретизация зоны Бриллюэна была установлена как $1 \times 1 \times 1$. Кроме того, было выполнено дополнительное моделирование для подтверждения стабильности двумерного B_2Na_2 при 100 К для суперъячейки размером $4 \times 4 \times 1$ при дискретизации $3 \times 3 \times 1$. Во всех расчетах методом молекулярной динамики энергия плоских волн была установлена равной 400 эВ. Температурный контроль осуществляли с помощью модели термостата Nosé [47]. Для визуализации исследуемых систем использовали программы Vesta [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам расчетов, оптимизированная кристаллическая структура имеет гексагональную сингонию и относится к пр. гр. $P6/mmm$ (191). В табл. 1 приведены длины соответствующих векторов решетки Браве, координаты атомов в элементарной ячейке и позиции Вайкоффа для атомов бора и натрия.

На рис. 3 показана пространственная структура двумерной поверхности борофена, допированного атомами Na ($2D\ B_2Na_2$).

Базис решетки Браве составляют два атома бора и два атома натрия со стехиометрическим соотношением 1 : 1 (B : Na). Атомы бора формируют идеальную плоскую сотовую решетку, находящуюся между двумя слоями натрия, в которых атомы натрия расположены апиально с двух сторон относительно центров борных шестиугольников. Рассчитанное расстояние B–Na составляет 2.662 Å, а длина связи B–B между атомами сотовой решетки – 1.806 Å. Расстояния B–B несколько

Таблица 1. Рассчитанные параметры решетки Браве, координаты атомов и позиции Вайкоффа для двумерного гексагонального B_2Na_2

Вектора трансляции				
$\bar{a} = 3.1284244$		$\bar{c} = 16.0000000$		
атом	позиции Вайкоффа	координаты атомов		
		x	y	z
Na	2e	0.00000	0.00000	0.62224
B	2d	0.33333	0.66666	0.50000

удлиненны относительно параметров одинарной связи B–B (1.75 Å [49]), превышая сумму ковалентных радиусов атомов бора (1.70 Å) на 0.106 Å. То же самое наблюдается для расстояния B–Na, которое превышает сумму ковалентных радиусов (2.40 Å) на 0.262 Å. При этом расстояния между соседними атомами натрия (3.128 Å) близки к сумме ковалентных радиусов (3.100 Å).

В табл. 2 представлены величины энергии адсорбции атомов натрия на борной поверхности и степень переноса заряда, рассчитанные по методике, использованной в работе [34].

$$E_{ads} = -(E_{B_2Na_2} - (E_{B_2} + 2E_{Na})).$$

Как видно из этих данных, рассмотренное в нашем случае двухстороннее допирование значительно повышает энергию адсорбции по сравнению с односторонним вариантом [34], при этом связывание атомов Na с борной поверхностью усиливается, что отражается в сокращении высоты адсорбции h . В то же время степень переноса заряда с атомов Na на атомы B уменьшается, что обусловлено большей насыщенностью атомами металла двумерной системы B_2Na_2 по сравнению с вариантом [34].

Как уже упоминалось выше, гексагональный борофен (*hex*-B) в свободном состоянии является

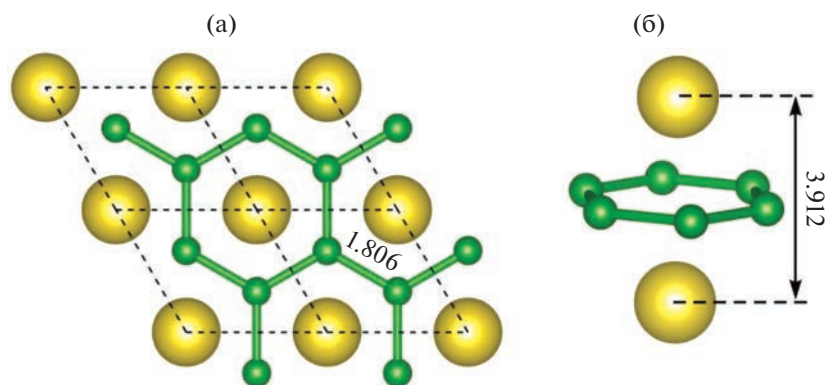


Рис. 3. Фрагмент $2D\ B_2Na_2$: а – вид сверху, б – вид сбоку. Атомы бора и натрия показаны зеленым и золотистым цветом соответственно.

Таблица 2. Рассчитанные энергии адсорбции атомов Na, приходящиеся на элементарную ячейку, на поверхности *hex*-B $E_{\text{адс}}$ (эВ), высота атома над поверхностью h (Å) и перенос заряда Δ (ē) с атома Na на поверхность *hex*-B

Атом	$E_{\text{адс}}$, эВ	h , Å	Δ , ē
Na	3.636	1.956	0.60
Na*	1.49	2.13	0.99

* Одностороннее допирование натрием плоского *hex*-борофена [34].

неустойчивым. Неустойчивость обусловлена тем, что σ -уровни, отвечающие связям, расположенным в плоскости сотовой структуры, и π -уровни, которые должны формировать связи вне борной плоскости, частично заполнены. В результате в фононном спектре *hex*-B присутствуют дисперсионные кривые, находящиеся в мнимой области спектра (рис. 4а). Для оценки динамической устойчивости B_2Na_2 нами был также рассчитан его фононный спектр (рис. 4б).

Как показали результаты расчетов, в фононном спектре B_2Na_2 отсутствуют дисперсионные кривые, лежащие в мнимой области во всей зоне Бриллюэна (рис. 4б). Таким образом, можно утверждать, что предсказанная структура динамически устойчива. График показывает отсутствие энергетической щели между акустической и оптической дисперсионными кривыми. Две нижние оптические ветви фононного спектра (LO) двукратно вырождены (E_{1g}) в точке Г, а колебание, отвечающее этим ветвям, представляет собой продольное смещение атомов натрия в своей плоскости относительно центра борного шестиугольника. Наивысшая оптическая мода соответствует внеплоскостным (B_{2g}) колебаниям (ZO) и

относится к деформационным колебаниям атомов бора, образующих шестиугольник. Этот факт наглядно показывает, что сотовая структура, формируемая атомами бора, достаточно стабильна. В спектре монослоя также присутствуют три акустические моды. Самая низкочастотная ветвь (ZA) соответствует внеплоскостным поперечным колебаниям, деформирующим идеальную плоскость, сформированную атомами бора. Следующая акустическая ветвь (TA) соответствует поперечным колебаниям атомов в борофеновом монослое. Наивысшая акустическая ветвь (LA) описывает продольные колебания атомов в борной плоскости. Эти данные также указывают на то, что связи, соединяющие соседние атомы бора сотовой решетки, являются наиболее прочными.

Для анализа электронных свойств двумерного натрий-допированного борофена были рассчитаны электронная зонная структура и плотность состояний. Рассчитанная зонная структура вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна представлена на рис. 5. Согласно результатам расчетов, B_2Na_2 имеет зонную структуру, характерную для металлов: здесь отсутствует запрещенная зона, а валентная зона и зона проводимости пересекают уровень Ферми ($E = 0$). Следовательно, в отличие от полуметаллического графена, B_2Na_2 является металлом.

На рис. 6 и 7 представлены результаты расчетов частичных плотностей электронных состояний, образованных орбиталями атомов бора и натрия.

Как видно из представленных данных, валентная зона и зона проводимости образованы p -орбиталями бора с небольшой примесью s -орбиталей натрия (рис. 6). Вклад атомов натрия по сравнению с атомами бора незначителен, и они слабо участвуют в образовании валентной зоны и зоны

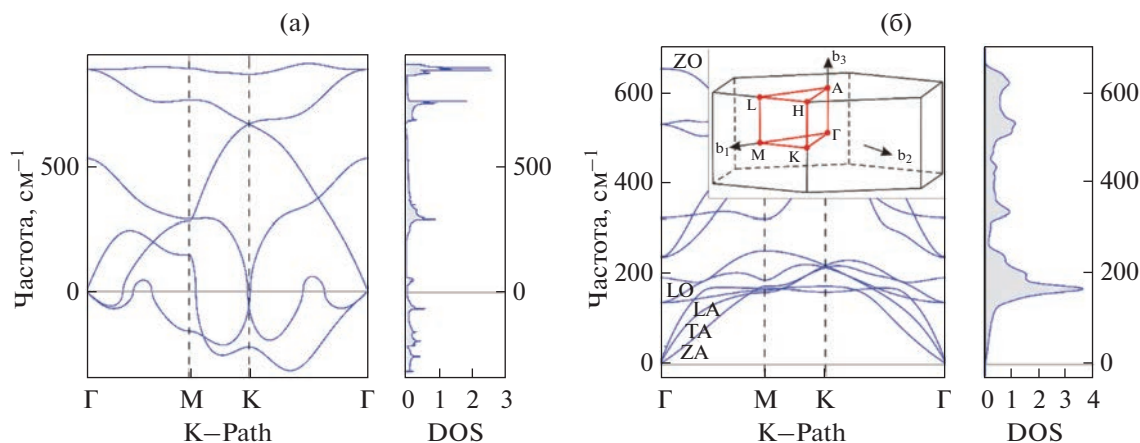


Рис. 4. Рассчитанные дисперсионные кривые фононного спектра вдоль пути Γ –M–K– Γ (левая часть рисунка) и плотность фононных состояний (правая часть рисунка) для двумерного *hex*-борофена (а) и Na-допированного *hex*-борофена (б).

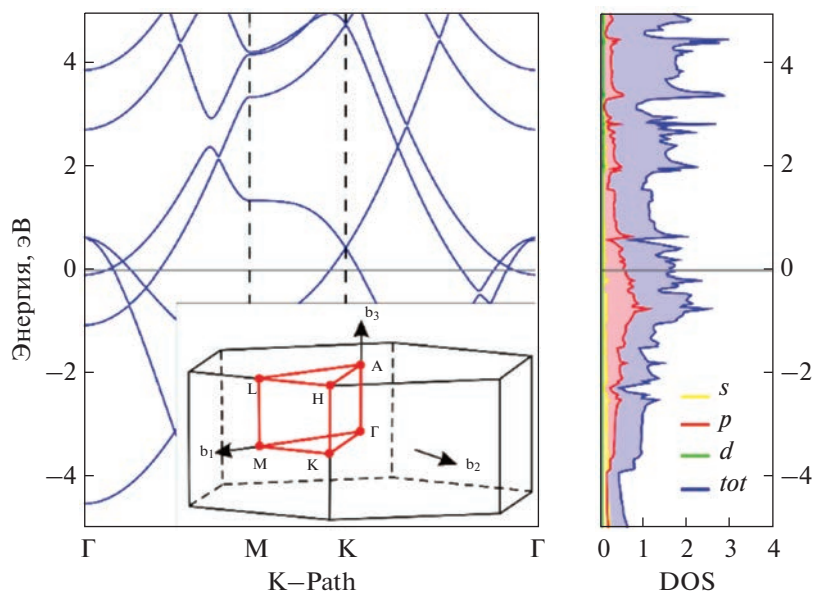


Рис. 5. Рассчитанная электронная зонная структура Na-допированного *hex*-борофена вдоль пути Γ –M–K– Γ (левая часть рисунка) и плотность электронных состояний (правая часть рисунка).

проводимости (рис. 7). В связи с незначительным вкладом *s*-орбиталей за проводимость двумерного B_2Na_2 отвечает π -подсистема борной сотовой решетки. В целом полученная картина согласуется с результатами, представленными в работе [34], где авторами также было показано преобладание вклада орбиталей атомов бора над атомами натрия, хотя и не столь значительное, как в нашем случае.

Для оценки изменения свойств при переходе от молекулярной структуры к двумерной поверхности нами проведены B3LYP/6-311++G** расчеты бипирамидальной молекулярной системы $B_6H_6Na_2$, воспроизводящей мономерное звено

кристаллической структуры натрий-допированного борофена. Расчет показал неустойчивость формы D_{6h} -симметрии с плоским базальным циклом. Устойчивой структуре отвечает форма с креслообразной конфигурацией борного цикла, т.е. в молекулярной форме аксиальное допирование натрием не обеспечивает планаризацию гексагонального борного цикла. Стабилизация плоских гексагональных борных циклов в кристаллической форме обеспечивается не только за счет донирования электронов с атомов натрия, но

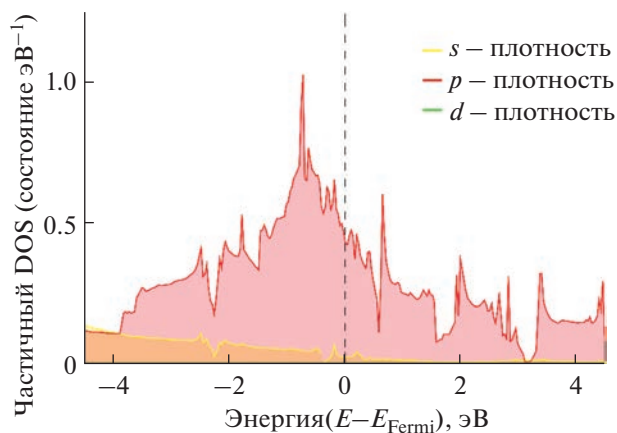


Рис. 6. Частичная плотность электронных состояний, образованная орбиталями атомов бора. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми.

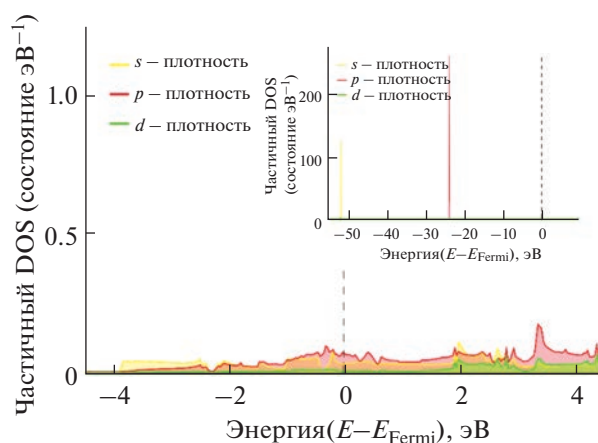


Рис. 7. Частичная плотность электронных состояний, образованная орбиталями атомов натрия. Вертикальной пунктирной линией отмечен уровень Ферми. На дополнительном рисунке представлена частичная плотность электронных состояний для полного энергетического спектра.

Таблица 3. Рассчитанные значения констант эластичности (c_{ij} , Н м⁻¹), модуль Юнга (Y_{2D} , Н м⁻¹) и коэффициент Пуассона ν

Соединение	c_{11}	c_{12}	c_{66}	Y_{2D}	ν
Графен	358.0 [69]	55.0 [69]	152.0 [69]	340.0 ± 50 [54, 55]	0.149 [54]
2D <i>hex</i> -BN	293.2 [70]	66.1 [70]	113.6 [70]	289 ± 24 [56]	0.218 [70]
2D <i>hex</i> -W ₂ B ₂	284.0 [59]	61.0 [59]	109.0 [59]	271.0 [59]	0.020 [59]
2D FeB ₆	374.9 [57]	26.6 [57]	173.4 [57]	373.0 [57]	0.070 [57]
2D MnB ₆	337.8 [58]	18.4 [58]	159.7 [58]	336.8 [58]	0.050 [58]
2D MoS ₂	140.0 [61]	40.0 [61]	50.0 [61]	130 [60, 61]	0.290 [61]
2D B ₂ Na ₂	107.1	8.36	49.35	106.4	0.078
Силицен	71.3 [71]	23.2 [71]	24.1 [71]	62 [62]	0.325 [71]
2D AsP	63.4 [63]	9.6 [63]	26.9 [63]	62 [63]	0.151 [63]
Германен	46.4 [72]	13.1 [72]	16.7 [72]	43 [62, 72]	0.282 [72]

Таблица 4. Рассчитанные значения энергии (в эВ) атомов бора, фосфора и двумерного B₂Na₂. Энергия образования E_f дана в пересчете на формульную единицу (эВ), E_{f2} – в пересчете на атом (эВ атом⁻¹)

Соединение	B	Na	B ₂ Na ₂	E_f , эВ	E_{f2} , эВ атом ⁻¹
Энергия, эВ	-0.367	-3.714	-22.308	-14.15	-3.54

и благодаря эффектам упаковки, повышающим стерическую жесткость каркаса.

Для оценки потенциальной применимости предсказанного двумерного B₂Na₂ с помощью DFT-расчетов были рассчитаны его механические свойства. Главный необходимый и достаточный критерий механической устойчивости гексагональных систем определяется как [50]: $c_{11} > |c_{12}|$, $2c_{13}^2 < c_{33}(c_{11} + c_{12})$, $c_{44} > 0$. В двумерном случае приведенные выше неравенства для компонент тензора упругости имеют следующий вид: $c_{11} > |c_{12}|$, $c_{66} > 0$. Рассчитанные значения упругих постоянных представлены в табл. 3. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона – это величины, которые характеризуют меру жесткости и поперечной деформации при сжатии или удлинении твердого тела. Для поперечно-изотропного материала модуль Юнга в поперечном направлении можно рассчитать следующим образом: $Y_x = (c_{11} - c_{12})(c_{22} + c_{21})c_{33} - 2c_{13}^2 / c_{22}c_{33} - c_{13}^2$ [51]. В случае двумерного поперечно изотропного материала получаем: $Y_{2D} = c_{11}^2 - c_{12}^2 / c_{11}$. Аналогичным образом коэффициент Пуассона определяется как: $\nu = c_{12} / c_{11}$ [52, 53].

Как видно из представленных в табл. 3 данных, рассчитанный модуль Юнга (Y_{2D}) для B₂Na₂ составляет 106 Н м⁻¹, что значительно ниже, чем для

графена (340 ± 50 Н м⁻¹) [54, 55], двумерного нитрида бора – *hex*-BN (289 ± 24 Н м⁻¹) [56], двумерных гексагональных боридов железа (373.0) [57], марганца (336.8) [58] и вольфрама (271.0) [59], а также двумерного MoS₂ (180 ± 60 Н м⁻¹, 130 Н м⁻¹) [60, 61]. Однако такое значение модуля Юнга больше, чем у монослоев силицена, германена или фосфида мышьяка (62, 43, 62 Н м⁻¹ соответственно) [62, 63], и по своим механическим свойствам B₂Na₂ больше напоминает монослой Cu₂Si, для которого $Y_{2D} = 93$ Н м⁻¹ [64]. Таким образом, предсказанный B₂Na₂ – относительно мягкий материал. Низкое значение коэффициента Пуассона указывает на то, что при одноосном растяжении или сжатии поперечная деформация монослоя B₂Na₂ будет относительно невысокой и сопоставимой с двумерным FeB₆.

В табл. 4 приведены рассчитанные значения энергии атомов натрия, бора и двумерного B₂Na₂. Для изолированных атомов спин-поляризованные DFT-расчеты проводили методом нарушенной симметрии.

Энергию образования рассчитывали по формуле:

$$E_f = \frac{E_{B_2Na_2} - (2E_{Na} + 2E_B)}{n},$$

где $n = 1$ в случае E_f и $n = 4$ в случае E_{f2} .

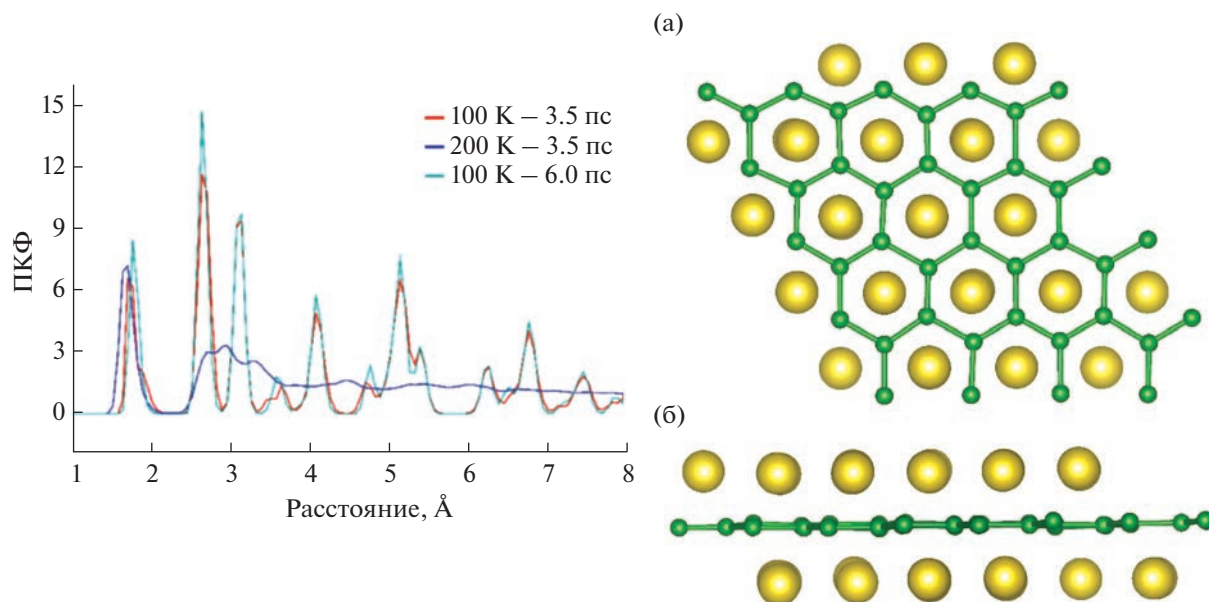


Рис. 8. Парная корреляционная функция (ПКФ), рассчитанная для двумерного B_2Na_2 при различных температурах (левая часть рисунка), и фрагмент поверхности размером $4 \times 4 \times 1$ при температуре 100 К (правая часть рисунка), а — вид сверху, б — вид сбоку.

Как следует из табл. 4, предсказанный двумерный B_2Na_2 представляет собой относительно стабильное соединение, термодинамическая стабильность которого ниже, чем у силицена ($4.57 \text{ эВ атом}^{-1}$) [65], и сравнима с таковой для германена ($3.74 \text{ эВ атом}^{-1}$) [66].

Для оценки термической стабильности было выполнено квантово-химическое моделирование процесса плавления листа B_2Na_2 методом молекулярной динамики. Во всех расчетах методом МД шаг интегрирования составлял 1 фс, полная траектория в фазовом пространстве — 3.5 пс. Для моделирования использовали суперъчейку размером $5 \times 5 \times 1$, содержащую 150 атомов. Кроме того, на заключительном этапе были выполнены молекулярно-динамические расчеты со временем моделирования 6 пс и размером суперъчейки $4 \times 4 \times 1$ (96 атомов). Серия расчетов, проведенных для различных температур, показала, что B_2Na_2 сохраняет свою стабильность при температуре 100 К (рис. 8).

Для отслеживания процесса плавления была использована парная корреляционная функция, которая отражает степень дальнего порядка в веществе [67]. При фазовом переходе твердое тело — жидкость пики, отвечающие наличию дальнего порядка, исчезают, что указывает на плавление [68], происходящее в B_2Na_2 уже при 200 К (рис. 8). Уширение и уменьшение пиков обусловлено ростом амплитуды тепловых колебаний, которые искажают структуру (рис. 8), однако плавления не происходит (по крайней мере при 100 К).

Как показывает рассчитанный график парной корреляционной функции, с повышением температуры от 100 до 200 К происходит плавление B_2Na_2 , что отражено в исчезновении дальнего порядка в кристаллической структуре. Вместе с тем более продолжительное время моделирования суперъчейки $2D B_2Na_2$ размером $4 \times 4 \times 1$ подтверждает его устойчивость при 100 К. Из правой части рис. 8 видно, что общая двумерная структура сохраняется, хотя можно отметить наличие деформированных связей сотовой решетки и отклонение от идеальной плоскости. Таким образом, можно сделать вывод, что предсказанная структура B_2Na_2 будет иметь достаточную термическую стабильность при температуре жидкого азота и, возможно, при более высокой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные DFT-расчеты предсказывают устойчивость кристаллической структуры натрий-допированного плоского гексагонального борофена B_2Na_2 , которая обусловлена как стерическими, так и электронными эффектами (достаточно жесткий трехслойный каркас и компенсация электронного дефицита борной решетки). Кристаллическая структура B_2Na_2 обладает достаточной термической стабильностью при температуре жидкого азота, что позволяет предположить возможность экспериментального обнаружения этого соединения. Двумерный B_2Na_2 характеризуется металлическими свойства-

ми и представляет собой достаточно мягкий материал, сопоставимый с ранее предсказанным двумерным Cu_2Si . Сочетание этих характеристик позволяет надеяться, что такой материал в случае его экспериментальной реализации может найти применение в индустрии двумерных наносистем и устройств молекулярной электроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 183.
<https://doi.org/10.1038/nmat1849>
2. Aufray B., Kara A., Vizzini S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 18. P. 183102.
<https://doi.org/10.1063/1.3419932>
3. Lalmi B., Oughaddou H., Enriquez H. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. № 22. P. 223109.
<https://doi.org/10.1063/1.3524215>
4. Boustani I. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1997. V. 55. № 24. P. 16426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.16426>
5. Lau K.C., Pandey R. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 7. P. 2906.
<https://doi.org/10.1021/jp066719w>
6. Lau K.C., Pandey R. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. № 33. P. 10217.
<https://doi.org/10.1021/jp8052357>
7. Zhang L.Z., Yan Q.B., Du S.X. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 34. P. 18202.
<https://doi.org/10.1021/jp303616d>
8. Liu H., Gao J., Zhao J. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. № 1. P. 3238.
<https://doi.org/10.1038/srep03238>
9. Liu Y., Penev E.S., Yakobson B.I. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013. V. 52. № 11. P. 3156.
<https://doi.org/10.1002/anie.201207972>
10. Zhang Z., Yang Y., Gao G. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. № 44. P. 13022.
<https://doi.org/10.1002/anie.201505425>
11. Mannix A.J., Zhou X.-F., Kiraly B. et al. // *Science.* 2015. V. 350. № 6267. P. 1513.
<https://doi.org/10.1126/science.aad1080>
12. Feng B., Zhang J., Zhong Q. et al. // *Nat. Chem.* 2016. V. 8. № 6. P. 563.
<https://doi.org/10.1038/nchem.2491>
13. Wu R., Gozar A., Božović I. // *npj Quantum Materials.* 2019. V. 4. № 1. P. 40.
<https://doi.org/10.1038/s41535-019-0181-0>
14. Wu R., Drozdov I.K., Eltinge S. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2019. V. 14. № 1. P. 44.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0317-6>
15. Kiraly B., Liu X., Wang L. et al. // *ACS Nano.* 2019. V. 13. № 4. P. 3816.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09339>
16. Li W., Kong L., Chen C. et al. // *Science Bulletin.* 2018. V. 63. № 5. P. 282.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.02.006>
17. Zhu L., Zhao B., Zhang T. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 23. P. 14858.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03447>
18. Shirodkar S.N., Penev E.S., Yakobson B.I. // *Science Bulletin.* 2018. V. 63. № 5. P. 270.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.02.019>
19. Zhang Z., Shirodkar S.N., Yang Y. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. № 48. P. 15421.
<https://doi.org/10.1002/anie.201705459>
20. Wang Z.-Q., Lü T.-Y., Wang H.-Q. et al. // *Front. Phys.* 2019. V. 14. № 3. P. 33403.
<https://doi.org/10.1007/s11467-019-0884-5>
21. Zhang Z., Yang Y., Penev E.S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 9. P. 1605059.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201605059>
22. Mannix A.J., Zhang Z., Guisinger N.P. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2018. V. 13. № 6. P. 444.
<https://doi.org/10.1038/s41565-018-0157-4>
23. Zhang Z., Penev E.S., Yakobson B.I. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 22. P. 6746.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00261k>
24. Xie S.-Y., Wang Y., Li X.-B. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. № 36. P. 1900392.
<https://doi.org/10.1002/adma.201900392>
25. Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I. et al. // *Struct. Chem.* 2020. V. 31. № 6. P. 2105.
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01606-9>
26. Xie Z., Meng X., Li X. et al. // *Research.* 2020. V. 2020. P. 2624617.
<https://doi.org/10.34133/2020/2624617>
27. Zhang X., Hu J., Cheng Y. et al. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 33. P. 15340.
<https://doi.org/10.1039/c6nr04186h>
28. Banerjee S., Periyasamy G., Pati S.K. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. № 11. P. 3856.
<https://doi.org/10.1039/c3ta14041e>
29. Jiang H.R., Lu Z., Wu M.C. et al. // *Nano Energy.* 2016. V. 23. P. 97.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.013>

30. *Haldar S., Mukherjee S., Singh C.V.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 37. P. 20748.
<https://doi.org/10.1039/c7ra12512g>
31. *Chen X., Wang L., Zhang W. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 31. P. 20036.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.143>
32. *Shi L., Ling C., Ouyang Y. et al.* // Nanoscale. 2017. V. 9. № 2. P. 533.
<https://doi.org/10.1039/c6nr06621f>
33. *Wang Y., Jiang X., Wang Y. et al.* // Phys. Chem. 2021. V. 23. № 32. P. 17150.
<https://doi.org/10.1039/d1cp01708j>
34. *John D., Nharangatt B., Chatanathodi R.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 37. P. 11493.
<https://doi.org/10.1039/c9tc03628h>
35. *Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2148.
<https://doi.org/10.1134/s0036023610140032>
36. *Ionov S.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1589.
<https://doi.org/10.1134/s0036023611100123>
37. *Gribanova T.N., Minyaev R.M., Minkin V.I.* // Struct. Chem. 2018. V. 29. № 1. P. 327.
<https://doi.org/10.1007/s11224-017-1031-y>
38. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1993. V. 47. № 1. P. 558.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
39. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 49. № 20. P. 14251.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
40. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
41. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
42. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. № 13. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
43. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
44. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
45. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
46. *Togo A., Tanaka I.* // Scr. Mater. 2015. V. 108. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
47. *Nosé S.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 1. P. 511.
<https://doi.org/10.1063/1.447334>
48. *Koichi M., Fujio I.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1272.
<https://doi.org/doi:10.1107/S0021889811038970>
49. Emsley J. The elements / written and compiled by John Emsley, Oxford [Oxfordshire]: Clarendon Press, 1991. 2nd ed.
50. *Mouhat F., Coudert F.-X.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2014. V. 90. № 22. P. 224104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>
51. *Lubarda V.A., Chen M.C.* // J. Mech. Mater. Struct. 2008. V. 3. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.2140/jomms.2008.3.153>
52. *Wei X., Fragneaud B., Marianetti C.A. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80. № 20. P. 205407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205407>
53. *Cadelano E., Palla P.L., Giordano S. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 82. № 23. P. 235414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235414>
54. *Kudin K.N., Scuseria G.E., Yakobson B.I.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2001. V. 64. № 23. P. 235406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235406>
55. *Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
<https://doi.org/10.1126/science.1157996>
56. *Falin A., Cai Q., Santos E.J.G. et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. № 1. P. 15815.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15815>
57. *Li J., Wei Y., Fan X. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 40. P. 9613.
<https://doi.org/10.1039/c6tc03710k>
58. *Li J., Fan X., Wei Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 46. P. 10866.
<https://doi.org/10.1039/c6tc03584a>
59. *Yan L., Bo T., Zhang W. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 28. P. 15327.
<https://doi.org/10.1039/c9cp02727k>
60. *Bertolazzi S., Brivio J., Kis A.* // ACS Nano. 2011. V. 5. № 12. P. 9703.
<https://doi.org/10.1021/nn203879f>
61. *Cooper R.C., Lee C., Marianetti C.A. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2013. V. 87. № 3. P. 035423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035423>
62. *Şahin H., Cahangirov S., Topsakal M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2009. V. 80. № 15. P. 155453.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155453>
63. *Tang J.-P., Xiao W.-Z., Wang L.-L.* // Mater. Sci. Eng., B. 2018. V. 228. P. 206.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.003>
64. *Yang L.-M., Bačić V., Popov I.A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 7. P. 2757.
<https://doi.org/10.1021/ja513209c>

65. *Drummond N.D., Zólyomi V., Fal'ko V.I.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2012. V. 85. № 7. P. 075423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.075423>
66. *Dávila M.E., Xian L., Cahangirov S. et al.* // New J. Phys. 2014. V. 16. № 9. P. 095002.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>
67. *Ding J., Xu M., Guan P.F. et al.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 6. P. 064501.
<https://doi.org/10.1063/1.4864106>
68. *Sun J., Liu P., Wang M. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 3408.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-60416-5>
69. *Klintenberg M., Lebègue S., Ortiz C. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 33. P. 335502.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/33/335502>
70. *Peng Q., Ji W., De S.* // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 56. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.12.029>
71. *Peng Q., Wen X., De S.* // RSC Adv. 2013. V. 3. № 33. P. 13772.
<https://doi.org/10.1039/c3ra41347k>
72. *Andrew R.C., Mapasha R.E., Ukpong A.M. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2012. V. 85. № 12. P. 125428.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125428>