

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ульяновский государственный университет»

На правах рукописи



Кочаев Алексей Иванович

**Многомасштабное моделирование физических характеристик
двухслойных ковалентно-связанных бор-углеродных
гетероструктур**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:

д.ф.-м.н., проф.

Сибатов Ренат Тимергалиевич

Ульяновск - 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	6
Глава 1. Современное состояние исследований по проблематике низкоразмерных вертикальных гетероструктур, образованных совмещением двумерных материалов	17
1.1 Ван-дер-Ваальсовы вертикальные гетероструктуры	21
1.1.1 Двумерные материалы, допускающие стерирование в Ван-дер-Ваальсовы вертикальные гетероструктуры	21
1.1.2 Характерные физические особенности	24
1.2 Не ван-дер-Ваальсовы вертикальные гетероструктуры	29
1.2.1 Структурные единицы не Ван-дер-Ваальсовых вертикальных гетероструктур	29
1.2.2 Диаманты и диаманоподобные гетероструктуры	31
1.2.3 Другие способы не Ван-дер-Ваальсового стерирования	35
Выводы по главе 1	37
Глава 2. Теоретические принципы и основополагающие уравнения	38
2.1 Уравнение Шредингера и основные приближения	38
2.2 Метод Хартри–Фока	41
2.3 Основные положения теории функционала плотности	43
2.3.1 Распределение электронной плотности однодетерминантной волновой функции	44
2.3.2 Метод функционала плотности	45
2.3.3 Метод функционала плотности в физике конденсированных сред	50
Выводы по главе 2	53

Глава 3. Предсказание устойчивости двумерных материалов и новых соединений на их основе с помощью DFT расчетов . . .	54
3.1 Энергетический критерий устойчивости на основе анализа DFT-вычисленных полных энергий	54
3.1.1 Бездефектные системы	54
3.1.2 Системы с точечными дефектами	60
3.2 Динамический критерий устойчивости	63
3.3 Механический критерий устойчивости	66
Выводы по главе 3	68
Глава 4. Классическое, современное и оригинальное представление упругих характеристик двумерных материалов и вертикальных гетероструктур	70
4.1 Особенности математического формализма при переходе от объемных кристаллических материалов к двумерным наноматериалам	70
4.2 Упругие постоянные, выведенные прямо из DFT расчетов	80
4.3 Комбинация методов DFT и сильной связи в приближении связывающих орбиталей	81
4.4 Связь упругих и акустических характеристик двумерных материалов и гетероструктур на их основе	83
4.4.1 Продольные и поперечные акустические волны	83
4.4.2 Изгибные волны	96
Выводы по главе 4	102
Глава 5. Двухслойные вертикальные бор-углеродные гетероструктуры с ковалентным типом межслойной связи . .	104
5.1 Борофен-графеновая вертикальная гетероструктура	104

5.2	Пассивированные борофен-графеновые вертикальные гетероструктуры	115
5.2.1	Электронные и оптические свойства	128
5.2.2	Упругий и пьезоэлектрический отклик	134
	Выводы по главе 5	139

Глава 6. Локализованные и периодические вакансионные дефекты в двухслойных вертикальных бор-углеродных гетероструктурах 140

6.1	Точечные сквозные дефекты в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре	140
6.1.1	Релаксированные атомные конфигурации неэквивалентных сквозных вакансионных дефектов	140
6.1.2	Энергии формирования одиночной вакансии и двойных вакансий. Проблема выбора эталонной системы для расчета химического потенциала	148
6.1.3	Контролируемое гидрирование вакансионных дефектов	154
6.2	Трансформация борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры в борофен-графениленовую вследствие периодической перфорации	158
6.2.1	Электронные свойства борофен-графениленовой вертикальной гетероструктуры	165
6.2.2	Упругий отклик борофен-графениленовой вертикальной гетероструктуры	171
6.3	Преодоление возникающих в ходе порообразования нестабильностей структуры и свойств борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры	176
	Выводы по главе 6	191

Глава 7. Молекулярно-динамическое моделирование ионного транспорта через нанопоры в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре	193
7.1 Расчетные выходные характеристики ячеек на основе наноразмерных планарных и тубулярных материалов	193
7.2 Удовлетворение предъявляемым к осмотическим мембранам требований. Подготовка молекулярно-динамической модели	197
7.3 Характеристика поэтапного динамического моделирования	201
7.4 Качественный и количественный анализ результатов динамического моделирования ионного переноса	206
Выводы по главе 7	216
Заключение	218
Благодарности	221
Список сокращений и условных обозначений	222
Список литературы	223
Приложение А.	271
Приложение Б.	273
Приложение В.	274
Приложение Г.	275
Приложение Д.	277
Приложение Е.	279

Введение

Прогресс последнего десятилетия в получении низкоразмерных структур и материалов привел к бурному развитию научной междисциплинарной области на стыке физики конденсированного состояния, физического материаловедения и физической химии, что послужило толчком к появлению новых конструкторских и функциональных решений на наномасштабном уровне. Среди большого разнообразия предсказанных и синтезированных низкоразмерных структур и материалов, по-прежнему, в смысле конкретных практических реализаций, наиболее интересны те, что имеют минимально-возможную естественную толщину и протяженные плоскостные размеры – двумерные материалы [1]. Было понятно, даже без проведения теоретических расчетов и сложных экспериментов, что *такое* строение наделяет семейство двумерных материалов особенными электронными (электроны должны быть локализованы в двумерной потенциальной яме), упругими (недоступная для объемных кристаллов неразрушающая изгибная деформируемость), оптическими (прозрачность при отсутствии запрещенной зоны), химическими (способствующая ускорению химических реакций высокая удельная поверхность) и прочими интригующими свойствами [2]. Проведенный же к настоящему моменту времени многосторонний анализ свойств и характеристик разных по химическому составу и атомной конфигурации двумерных материалов показал, что не только перечисленные, но и многие другие особенности, действительно, имеют место быть и являются, в известной степени, отличительным признаком (сигнатурой) данной группы наноматериалов [3].

Наноинжиниринг низкоразмерных устройств и систем подразумевает совмещение и интеграцию наноматериалов в единые сборки [4]. Следуя логике развития планарных технологий XX века по изготовлению полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, становится очевидным, что именно двумерные наноматериалы за счет протяженных размеров только в двух направлениях отвечают фактору преимущества таким, тщательно проработанным,

технологиям. Конструирование конкретных устройств с помощью совмещения практически любых известных на данный момент двумерных материалов обуславливает возникновение вертикальных или латеральных интерфейсов [5]. Любопытно, что большая группа именуемых «сверху–вниз» методов, с помощью которых исторически началось производство однослойных материалов из слоистых прекурсоров, предполагает разрушение этих интерфейсов. Так, например, получение первого в своем роде двумерного материала, графена, основано на разрыве вертикальных (межплоскостных) связей в графите с помощью механической эксфолиации. Получающиеся при этом атомарно тонкие слои демонстрируют стабильность и легко стекируются с другими такими же по природе двумерными материалами. Двумерные материалы, которые можно образовать отслоением от объемных слоистых кристаллов, сохраняют прекрасную возможность последующей интеграции между собой с образованием вертикальных гетероструктур, удерживаемых комбинацией различных типов сил Ван-дер-Ваальса [6].

Сложнее обстоит дело с синтезом двумерных материалов, не имеющих слоистых прекурсоров, среди которых встречаются металлы и их карбиды, нитриды, оксиды и халькогениды; полупроводники и диэлектрики групп $A^{III}B^V$ периодической таблицы; органо-неорганические перовскиты и многие-многие другие, двумерные формы которых не могут быть получены прямым расслоением. Их синтез основывается, как правило, на группе методов «снизу–вверх», когда регулярное зарождение и рост двумерных пленок обуславливаются подбором подложки, обеспечивающей наилучшую адгезию распыляемых атомов. Так были получены, например, силицен, германен, висмутен, теллулен, борофен и некоторые другие двумерные материалы. Все они, однако, характеризуются повышенной реакционной способностью по отношению как к адсорбции отдельных частиц, так и к более крупным атомным комплексам. Проблема их стабилизации из-за ненасыщенных оборванных связей остается, по-прежнему, актуальной.

Вместе с тем обобщенного универсального подхода, который бы позволил обеспечить вычислительный скрининг объемных материалов на предмет потенциала воспроизводства из них стабильных двумерных, также еще не разработано. Отдельных результатов в этом отношении удалось достичь для двумерных оксидов железа, хрома, ванадия и некоторых других металлов. Речь идет об алгоритме вычислительного проектирования [7] для предсказания ряда стабильных двумерных материалов, не относящихся к группе Ван-дер-Ваальсовых. Его идея состоит в поиске таких атомных плоскостей, между которыми действуют наиболее длинные (т.е. слабые) химические связи и по которым, соответственно, наиболее просто осуществить расслаивание. В действительности подход соответствует той же группе методов синтеза «сверху–вниз», но с более глубоким анализом анизотропии межатомных связей. Концептуально, в вычислительном смысле, поиск основан на расчете энергетических состояний тех или иных атомных конфигураций с помощью атомистического моделирования, учитывающего квантовые эффекты. В целом же проблема предсказания двумерных материалов не Ван-дер-Ваальсового типа, их получения и при необходимости стабилизации является актуальной [8]. Отметим, что каким бы ни был способ стабилизации, он не должен лишать двумерный материал его главной особенности – двумерной природы.

Вызывает повышенное внимание ряд недавних экспериментальных работ, ориентированных на синтез планарных наноаллотропов бора [9–11]. Доказано, что двумерные борофены из-за электрон-дефицитного характера связей демонстрируют большую вариативность электронных и тепловых свойств по сравнению с графеном. Борофены сильно анизотропны в отношении механических свойств и проявляют исключительно высокую прочность при растяжении [12]. Перспективно использование борофена в гибкой электронике, аккумуляторных электродах, солнечных элементах, биологических сенсорах, каталитических реакциях [13]. Из-за межслоевого связывания многие двухслойные полиморфы борофена оказываются более стабильными по сравнению с однослойными предшественниками [14]. Удерживаются такие двухслойные сборки

за счет появления ковалентных межплоскостных связей. Создание же большего количества слоев (три, четыре и более) подавляется стремлением атомов бора создавать объемные частицы и нанокластеры. Интересно, что похожее поведение – возникновение ковалентного связывания – обнаруживает и гидрированный графен, когда из него пытаются получить стабильные многослойные ковалентно-связанные вертикальные гетероструктуры [15]. И в этом случае именно двухслойные соединения проявляют наибольшую устойчивость.

Целью настоящей работы является исследование влияния межслойного ковалентного связывания на строение, устойчивость, физические свойства и избирательную ионную проницаемость вертикальных двухслойных бор-углеродных гетероструктур, рекомендуемых для создания элементной базы наноэлектроники и ионроники, с помощью построения многомасштабных моделей, охватывающих метод функционала плотности, молекулярную динамику и континуальную теорию упругости.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Построить физико-геометрические модели контактирующих с образованием вертикальной гетероструктуры двумерных материалов на основе соединений углерода и бора, позволяющих проводить исследования широкого спектра физико-химических свойств методами первопринципного моделирования в приближении функционала плотности. Выполнить оптимизационные процедуры, переводящие построенные атомные модели в конфигурации, при которых силы, действующие на атом, не будут превышать порога в $0.01 \text{ эВ/\text{Å}}$ с использованием методов нахождения локальных экстремумов поверхности потенциальной энергии. Определить равновесные параметры ячеек, содержащих вертикальные бор-углеродные гетероструктуры.
2. Провести трехуровневый квантово-механический анализ стабильности предсказанных бор-углеродных вертикальных гетероструктур, включающий проверку выполнения энергетического, динамического и механического критериев устойчивости. Вычислить энергии связи слоев и

атомов внутри гетероструктуры; фононные спектры; значения упругих постоянных. Установить тип и характеристики межслойных связей, возникающих между слоями бора и углерода.

3. Исследовать влияние односторонней и двусторонней пассивации атомами водорода и (или) фтора на устойчивость межслойного связывания борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры, а также на ее электронные, фононные и упругие характеристики.
4. Определить эволюцию структурных, энергетических и зарядовых свойств борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры при возникновении точечных вакансионных и дивакансионных периодических и неперидических сквозных дефектов. Предложить технологически доступную рекомендацию для стабилизации сквозных дефектов.
5. Определить особенности электронных, пьезоэлектрических и оптических свойств устойчивых борофен-графеновых и борофен-графениленовых бор-углеродных вертикальных гетероструктур.
6. Используя многомасштабный подход, смоделировать вызываемый разностью концентраций ионный транспорт через нанопоры в мембране, изготовленной из борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры. Вычислить токовые и мощностные характеристики такой ячейки. Показать перспективность применения мембраны из борофен-графена в нанофлюидных и осмотических приложениях.
7. Исследовать влияние одностороннего гидрирования пористой борофен-графеновой мембраны на эффективность ионного транспорта.

Научная новизна:

1. *Впервые* показано, что двухслойный вертикальный интерфейс, образованный полосковым борофеном и графеном, снимает динамическую неустойчивость первого по отношению к нормальным колебаниям атомов и приводит к появлению стабильной гетероструктуры.
2. *Впервые* разработаны методики вычисления ряда упругих постоянных, объединяющие методику функционала плотности и связывающих

орбиталей, а также получены выражения для расчета упругих постоянных с помощью известных скоростей распространения упругих волн в двумерных материалах для проверки третьего (механического) критерия устойчивости в трехуровневом квантово-механическом подходе к анализу устойчивости. Использовано современное представление об упругих и пьезоэлектрических характеристиках чисто двумерных и двухслойных материалов.

3. *Впервые* исследовано влияние пассивирования атомами водорода и (или) фтора на разные поверхности борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры: выбор стороны для пассивирования, в отличие от любых однослойных материалов, оказывает влияние на величину энергии межслойной связи.
4. *Впервые* предсказана устойчивая без внешнего воздействия со стороны пассивирующих атомов и (или) давления борофен-графениленовая вертикальная гетероструктура, удерживаемая в единой сборке за счет чередующихся ковалентных и Ван-дер-Ваальсовых связей. Продемонстрирован эффективный способ стабилизации пористой борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры за счет полного поверхностного гидрирования.
5. *Впервые* показано присутствие пьезоэлектрического эффекта в металлической борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре и полупроводниковой борофен-графениленовой.
6. *Впервые* проведено молекулярно-динамическое моделирование ионного транспорта через нанопоры в двухслойной мембране, изготовленной из борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры, учитывающее неоднородность распределения заряда в области поры и внутри мембраны.
7. *Впервые* продемонстрировано, что одностороннее гидрирование пористой борофен-графеновой мембраны со стороны графена улучшает ее

стабильность, но снижает эффективность ионного транспорта за счет уменьшения величины поверхностного заряда.

Практическая значимость полученных в настоящей диссертационной работе результатов выражается в следующем.

1. Засвидетельствовано возникновение ковалентных связей между двумя монослойными материалами без оказания давления и (или) пассивирования.
2. Рассмотренные двухслойные структуры являются стабильными соединениями с возможностью синтеза на подготовленных подложках и в свободно-висящем положении с закрепленными краями. Как показали расчеты, двумерный модуль Юнга борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры принимает наибольшее значение из всех известных на данный момент двумерных материалов и гетероструктур на их основе.
3. Поверхностное гидрирование или фторирование борофен-графеновых вертикальных гетероструктур со стороны борофена изменяет ковалентный характер межслойных связей на Ван-дер-Ваальсовый тип.
4. Для стабилизации периодически пористых борофен-графеновых вертикальных гетероструктур, имеющих тенденцию к фазовому превращению в борофен-графениленовые, необходимо применять сильное гидрирование.
5. Разработанная динамическая модель ионного транспорта через поры в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре может быть перенесена на другие мультислойные гетероструктуры.
6. Более прочные по сравнению с Ван-дер-Ваальсовыми гетероструктурами и в то же время более тонкие по сравнению с ними вертикальные бор-углеродные гетероструктуры предпочтительнее для выработки электрической энергии с помощью градиента соленостей.

Методология и методы исследования. Решение поставленных задач выполнено с использованием традиционных атомистических методов физики конденсированного состояния с элементами многомасштабного подхода. Метод

функционала плотности самостоятельно и в сочетании с методом классической молекулярной динамики и с методом сильной связи использовался для решения сформулированных исследовательских задач.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Стабилизация синтезированных из паровой фазы двумерных борофенов, не имеющих объемных прекурсоров, может быть осуществлена за счет возникновения удерживающего ковалентного связывания с графеном и графениленом в протяженных бор-углеродных двухслойных вертикальных гетероструктурах в отсутствие внешнего давления и (или) пассивирования.
2. Квантово-механические вычисления энергетических, динамических и упругих характеристик позволяют определять степень устойчивости борофен-графеновых и борофен-графениленовых вертикальных гетероструктур.
3. Посредством поверхностной пассивации вертикальной борофен-графеновой гетероструктуры можно управлять силами связи между слоями: гидрирование или фторирование гетероструктуры со стороны графена приводит к упрочнению химических межслойных связей, а со стороны борофена – приводит к разрушению этих связей.
4. Периодические сквозные поры в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре приводят к перестройке атомного порядка и трансформации ее в борофен-графениленовую гетероструктуру. Полное поверхностное гидрирование графеновой стороны борофен-графеновой гетероструктуры предотвращает трансформацию и действует на нее стабилизирующим образом.
5. Пьезоэлектрический эффект присущ бор-углеродным вертикальным гетероструктурам и не требует дополнительных инженерных решений в виде перфорации и (или) пассивирования поверхности.
6. Основной движущей силой диффузионно-осмотического потока ионов калия и хлора через нанопоры в борофен-графеновой мембране яв-

ляется поверхностный заряд, наделяющий мембрану выпрямляющими свойствами и способностью генерации электрической энергии. В общем потоке вклад осмотического движения молекул воды является незначительным, что выгодно отличает ионный транспорт через нанопоры в тонких пленках от переноса в системах нанотрубок.

7. Одностороннее гидрирование пористой борофен-графеновой мембраны со стороны графена улучшает ее стабильность, но снижает эффективность ионного транспорта за счет уменьшения величины поверхностного заряда.

Достоверность представленных в настоящей диссертационной работе результатов и выводов основывается на сравнении полученных результатов с доступными экспериментальными данными и теоретическими работами независимых авторов. Используемые современные теоретические методы являются, в известной степени, современными и общепринятыми. Для адекватной реализации подхода функционала плотности при каждой расчетной процедуре проверялась численная сходимость. Надежность потенциалов парного взаимодействия, примененных в моделировании ионного транспорта через нанопоры, тщательно проверена путем сравнения геометрических параметров и атомных конфигураций материалов и веществ в равновесных состояниях. Современные методы пост-обработки и визуализации данных использованы для наглядного представления полученных результатов.

Апробация работы. Полученные результаты представлены в виде научных статей, опубликованных в рецензируемых журналах из списка *ВАК* и индексируемых в международных базах *Web of Science* и *SCOPUS*: «Physical Review B», «Journal of Physics: Condensed Matter», «Journal of Energy Storage», «Applied Surface Science», «Physica Status Solidi – Rapid Research Letters», «Computational Condensed Matter», «Materials Today Nano», «Materials Today Communications», «Materials Today Chemistry», «Computational Materials Science», «Journal of Physical Chemistry Letters», «Journal of Physical Chemistry A», «Crystals», «ACS Applied Electronic Materials», «Physical Chemistry Chemical

Physics», «Diamond and Related Materials», «Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures», «Letters on Materials», «AIP Advances», «Acta Mechanica», «Физика твердого тела», «Физика волновых процессов и радиотехнические системы», «Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки».

Отдельные результаты были представлены на всероссийских и международных научных конференциях и семинарах: Международная конференция «Современные проблемы теории конденсированного состояния» (Дубна, 2022); 4th European Congress on Graphene and 2D Material (Париж, 2022); 13-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» (Москва, 2022); XV Российская конференция по физике полупроводников (Нижний Новгород, 2022); Шестая Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, 2011); Nanotechnology International Forum «Rusnanotech» (Москва, 2011).

Отдельные результаты диссертационной работы нашли отражение в учебных пособиях: Материалы наноакустоэлектроники: учебное пособие / Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов; Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск: УлГТУ, 2016. – 83 с.; Графены и их физические свойства: учебное пособие / Р.А. Браже, А.И. Кочаев, Р.М. Мефтахутдинов; Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск: УлГТУ, 2016. – 139 с.

Представленные в работе исследования выполнены в рамках исполнения государственных заданий Министерства образования и науки России (No 0830-2020-0009, No 2014/232), федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (No 14.B37.21.1083, No 14.B37.21.1285), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (No 16-32-60041) и Российского научного фонда (No 21-73-00009).

Личный вклад. Формулировка теоретических положений, целей и задач докторской диссертации, выбор объектов и методик их исследования, подбор методов обработки результатов, визуализация вычислительных экспериментов и получение результатов принадлежат автору. Отдельные излагаемые результаты получены при участии соавторов, указанных в соответствующих публикациях по теме диссертационного исследования. К ним можно отнести разработку моделей упругих свойств двумерных сред с привлечением методики связывающих орбиталей и акустического подхода, выполненную в соавторстве с Браже Р.А.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 52 научных изданиях, 37 из которых опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах *Web of Science* или *SCOPUS* (16 из них в журналах 1-ого квартиля), 4 – в журналах из списка *ВАК*, индексируемых в *РИНЦ*, 2 свидетельства о гос. регистрации программы для ЭВМ, 2 – в учебных изданиях, 3 – в прочих изданиях, 4 – в трудах конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и 6 приложений. Полный объем диссертации составляет 286 страниц, включая 57 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 452 наименования.

Глава 1. Современное состояние исследований по проблематике низкоразмерных вертикальных гетероструктур, образованных совмещением двумерных материалов

Появлению за последние пару десятков лет огромнейшего числа новых низкоразмерных планарных, тубулярных, шаро- и шварцитообразных структур и материалов, в которых ограничено то или иное пространственное измерение или воссоздана отрицательная гауссова кривизна, способствовала полученная, отчасти неожиданно, в лаборатории Манчестерского университета выпускниками Московского физико-технического института чешуйка графена площадью один квадратный миллиметр и толщиной всего один атомный слой [16]. На сегодняшний день известно о синтезе более чем двухсот двумерных материалов (ДМ) и более чем одной тысячи предсказанных. Строго говоря, не все из них имеют толщину, в точности соответствующую только одному атомному слою, да и само понятие «толщины» в случае двумерных конденсированных сред становится не вполне определенным [17–20]. Мультислоистые структуры с небольшим количеством слоев, которым по-прежнему свойственны почти все особенности ДМ, классифицируют как псевдо-двумерные. Они могут быть образованы соединением двух или более однослойных материалов с гексагональной двумерной решеткой в вертикальные структуры и составляют вторую эволюционную ступень в иерархии ДМ, предложенной К. Новоселовым [21]. Особенностью таких сборок является удержание однослойных материалов в единой гетероструктуре за счет действия между ними той или иной разновидности Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) силы. Третью и четвертую ступень занимают, соответственно, синтетические однослойные материалы, не имеющие слоистых прекурсоров и псевдо-двумерные материалы с не ВдВ типом взаимодействия между слоями. На рис. 1.1 показана построенная в [21] временная характеристика этапов получения однослойных и мультислоистых ДМ с момента синтеза графена и до наших дней.

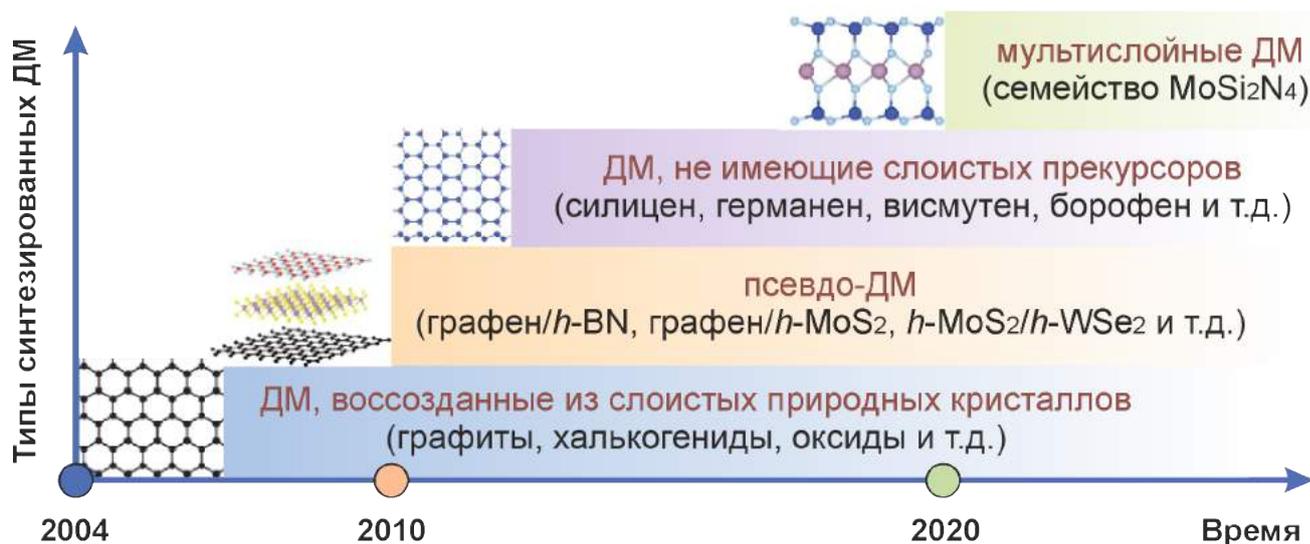


Рисунок 1.1 — Этапы получения двумерных и псевдо-двумерных материалов, выделенные К. Новоселовым. Изображение взято из работы [21].

Исторически теоретические исследования, направленные на предсказание и объяснение новых форм низкоразмерных планарных (двумерных или псевдо-двумерных) материалов, опережали возможности нанотехнологий по их получению. И здесь важно вспомнить более раннюю классификацию ДМ, предложенную Р. Браже [22; 23] на основе их геометрических прообразов. Было замечено, что одиннадцать геометрических мозаик (сеток Кеплера), составленных только из правильных многоугольников и непрерывно заполняющих двумерную плоскость, должны соответствовать кристаллическим решеткам однослойных материалов произвольного химического состава. На рис. 1.2 показаны одиннадцать двумерных геометрических мозаик, которые могут быть положены в основу более общего подхода к построению и компьютерному дизайну ДМ и вертикальных гетероструктур (ВГ) на их основе.

Некоторое время назад корреляция между этими двумя подходами к каталогизации достигалась только для той группы ДМ, что имеют одинаковую, а именно гексагональную кристаллическую решетку. К ним следует отнести, например, графен, двумерный гексагональный нитрид бора (*h*-BN), псевдо-двумерный гексагональный дисульфид молибдена (*h*-MoS₂). В то же время ДМ, соответствующие другим сеткам, оставались гипотетическими. Ситуация изменилась, когда впервые были получены структуры в форме сетки 46 12 (гра-

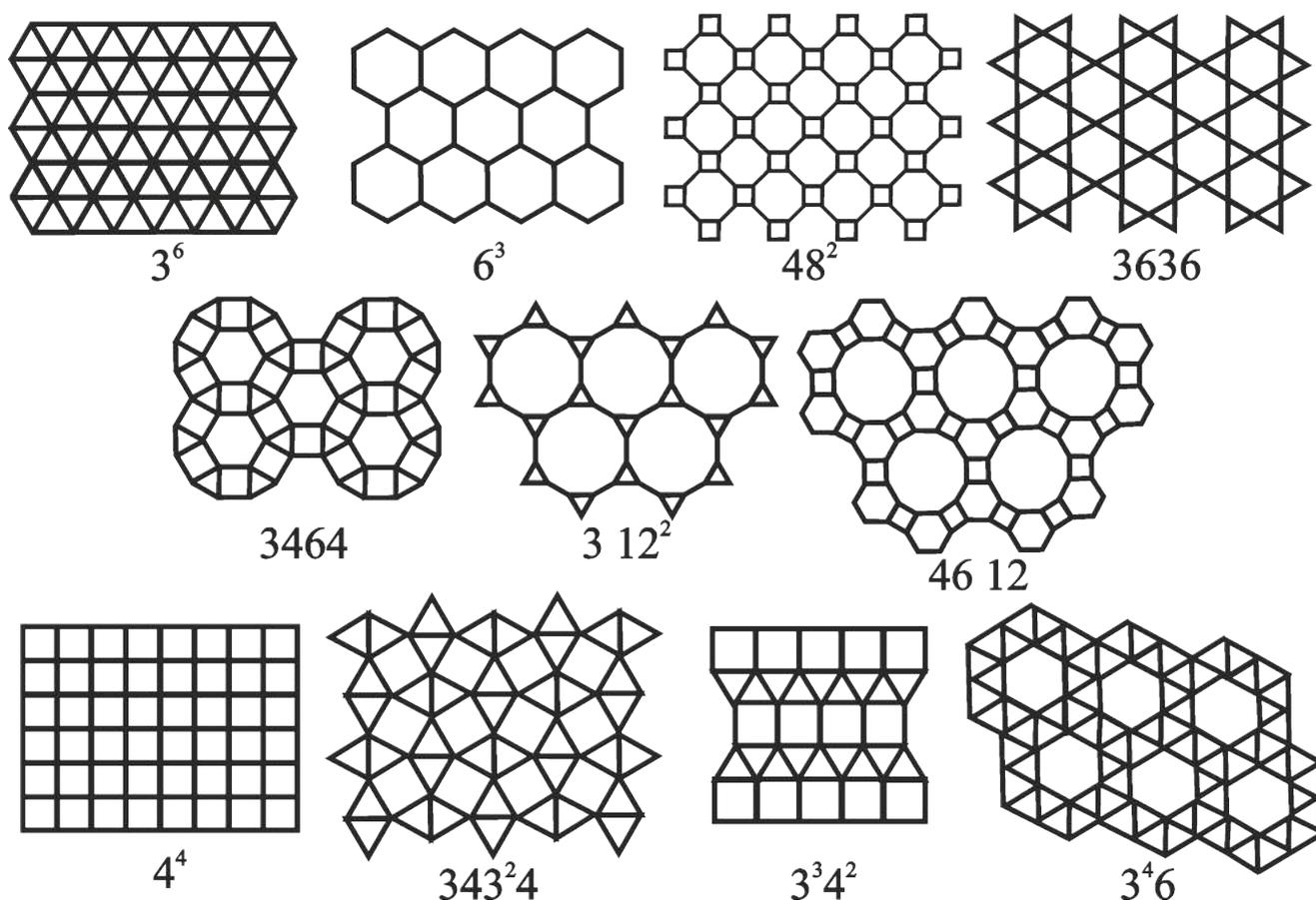


Рисунок 1.2 — Одинадцать двумерных геометрических мозаик, которые могут быть положены в основу обобщенного подхода к построению и компьютерному дизайну ДМ и ВГ на их основе.

фенилен [24]) и сетки 3^6 (полосковый борофен [9; 25]). Недавнее сообщение о синтезе протяженных нанолент бифенилена с частично квадратно-октагональной структурой предвещает скорый прорыв в синтезе октаграфеноподобных соединений в форме сетки 48^2 [26; 27]. На рис. 1.3 показаны полученные современными методами микро- и наноскопии изображения ДМ с пространственным расположением атомов, соответствующему тому или иному типу сетки Кеплера. Все взятые из литературы графические изображения цитируются в подрисуночной подписи. На рис. 1.3 не представлено снимка поверхности графениленового участка. По утверждению его синтетиков образцы графенилена довольно быстро загрязняются осушителем при вакуумной откачке, поэтому получить контрастных изображений атомно-силовой или сканирующей туннельной микроскопией пока не удастся.

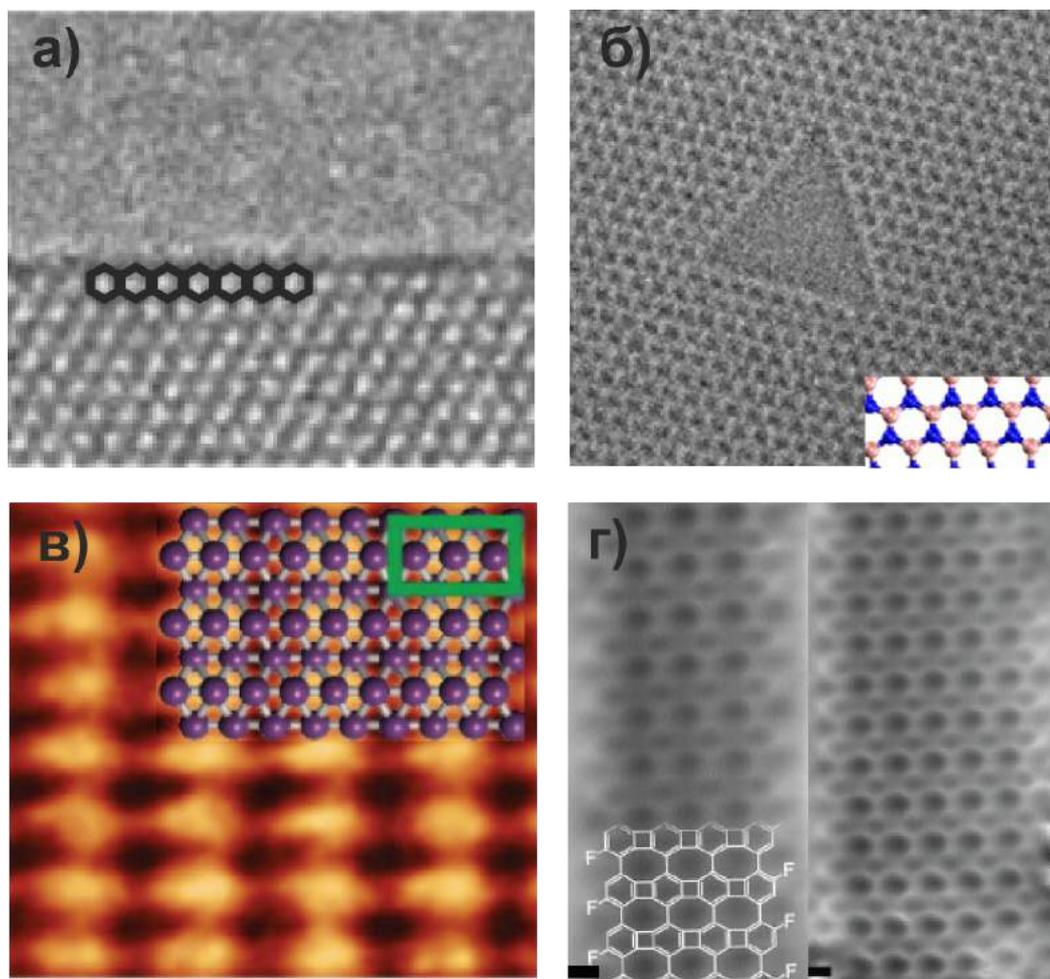


Рисунок 1.3 — Изображения атомной структуры ДМ графена (а) [28] и h -BN (б) [29], полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа; полоскового борофена (в) [30] и бифинилена (г) [26], полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Эти успехи наводят на смелое предположение о том, что несинтезированных ДМ с нетипичной (т.е. негексагональной) решеткой, ровно как и их всевозможных комбинаций в форме ВГ, остается еще очень и очень много, а их предсказание и исследования представляют весьма актуальную и своевременную задачу. В самой общей постановке следует рассматривать возможности сборки вертикальных структур из ДМ с различной симметрией и с сильно различающимися параметрами решеток. Представляют научный интерес свойства и характеристики таких соединений: будут ли они независимы от свойств своих уединенных структурных единиц или же будут «тяготеть» к одному из них в той или иной степени? Каков характер межплоскостных связей? Ответы на эти

и другие вопросы может дать аккуратный атомистический анализ с элементами компьютерного моделирования и дизайна.

1.1 Ван-дер-Ваальсовые вертикальные гетероструктуры

1.1.1 Двумерные материалы, допускающие стерикивание в Ван-дер-Ваальсовые вертикальные гетероструктуры

Самым распространенным способом создания вертикального контакта между парой однослойных материалов, является удержание ВГ за счет ВдВ сил. Они возникают в независимости от гетерогенности химического состава, способа стекирования и угла закручивания одного монослоя относительно другого и обеспечивают существование таких известных ВГ, как, например, мультислойные графен, нитрид бора, дисульфид молибдена, а также их комбинаций друг с другом: графен–нитрид бора, графен–дисульфид молибдена, нитрид бора–дисульфид молибдена [31]. По сути, именно эти силы удерживают в объеме так называемые природные слоистые кристаллы (обычный и белый графиты, молибденит и пр.). Типичное для ВдВ ВГ изображение сканирующей туннельной микроскопии приведено на рис. 1.4.

К настоящему моменту известно о нескольких десятках успешно синтезированных ВдВ ВГ, длительно сохраняющих стабильность [35]. Чтобы представить объем материаловедческих задач и потенциальных возможностей применения, которые возникают при стекировании двух и более двумерных и псевдо-двумерных материалов в ВдВ ВГ, были оценены их примерное количество и вычислены энергетические характеристики взаимодействия ДМ в удерживаемых за счет ВдВ сил гетероструктурах.

В 2012 году было показано [36], что для большого числа слоистых соединений, в удержании которых в единой структуре основную роль играют

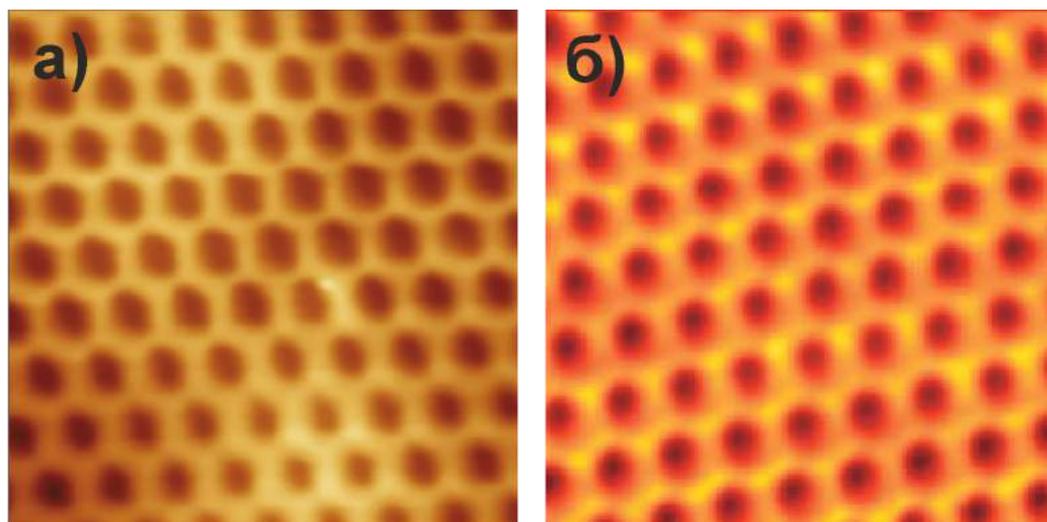


Рисунок 1.4 — Изображения сканирующей туннельной микроскопии ВдВ гетероструктур: графена на нитриде бора (а) [32] и графена на дисульфиде молибдена (б) [33]. И в том и другом случае характерно возникновение Муарового узора [34].

ВдВ силы, а ковалентное взаимодействие либо мало, либо отсутствует совсем, энергия межслоевой связи не зависит от электронной структуры и находится в окрестности интервала $13\text{--}21\text{ мэВ/Å}^2$. Многочисленные сульфиды, селениды, теллуриды металлов молибдена, вольфрама, рения, титана, хрома, цинка, ниобия, гафния, а также некоторые другие группы слоистых материалов подчиняются данной закономерности [36]. Вычислительный алгоритм основывался на анализе базы данных Crystal Structure Database [37], где для всех слоистых материалов, встречающих критерий высокой симметрии в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси C , моделировалась зависимость между полной энергией и расстоянием между атомными плоскостями вдоль данной оси. Вычисления полных энергий осуществлялись в рамках первопринципных расчетов в приближении функционала плотности (DFT). Вычисленный довольно узкий интервал энергий межслоевой связи практически полностью включал в себя известные на тот момент экспериментально наблюдаемые значения механической эксфолиации – затрат энергии на снятие одного слоя с поверхности объемного материала. Совпадение тем ближе, чем меньше эффекты поверхностной релаксации.

Идея анализа больших объемов структурных данных неорганических соединений, основанного на DFT-расчете полных энергий, получила дальнейшее развитие в 2018 году [38]. Сильная анизотропия и слабое взаимодействие между нанолитами в слоистых кристаллах выступали основными критериями при компьютерном поиске новых двумерных систем. Протокол поиска состоял из нескольких этапов: сначала из примитивной ячейки каждого из рассмотренных 108423 соединений создается суперячейка размером $3 \times 3 \times 3$, затем в ней на основе сопоставления длин химических связей находятся (если таковые имеются) протяженные участки атомных конгломераций, которые отделяются от оставшегося объема материала максимально-возможными длинами связей, и наконец, для таких низкоразмерных субъединиц строятся двумерные примитивные ячейки и проводится полный комплекс сравнительных DFT-расчетов их *релаксированных* энергетических состояний. Усовершенствованный анализ позволил совершить успешный скрининг и выявить слоистые структуры почти из любой кристаллической системы (за исключением кубической) с независимой по отношению к кристаллографическим направлениям ориентацией направления укладки выбранных атомных конгломераций. По оценкам авторов работы [38] 1825 объемных материалов могут быть потенциально расслоены на двумерные и псевдо-двумерные пленки. Внушительное количество таким способом «открытых» планарных материалов были ранжированы в зависимости от расчетной энергии связи, определяемой как разница между энергией основного состояния релаксированной объемной трехмерной структуры и всех ее нерелаксированных субструктур. Были выделены три подгруппы материалов: первая, самая многочисленная подгруппа, включает соединения с энергией межслойной связи менее $100 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$, вторая группа содержит материалы с энергиями между 200 и $400 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$ и образована, в основном, субъединицами более низкой размерности (цепи и кластеры) по сравнению с материалами первой группы. Больших энергий межслойной связи ($\geq 1000 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$) следует ожидать для структур, в которых сложно выделить протяженные двумерные единицы и для которых доля ВдВ сил оказывается не существенной по сравнению с другими типами связей [39].

На сегодняшний день с точки зрения практической реализации ВдВ ВГ, достижима их полностью автоматическая сборка из размещенных на подложках чешуек [40].

1.1.2 Характерные физические особенности

Стремление межслойных энергетических характеристик известных ВдВ гетероструктур попадать в определенные численные интервалы связано, очевидно, с тем обстоятельством, что сам термин «Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие» носит собирательный характер и не отражает конкретного типа возникающего между слоями электромагнитного взаимодействия. В свою очередь, это могут быть ориентационное (силы Кизома [41]), индукционное (силы Дебая [42]) или дисперсионное (силы Лондона [43]) электромагнитные взаимодействия, которые обуславливают притяжение постоянных диполей, либо притяжение постоянного и наведенного диполей, либо мгновенного и наведенного, соответственно. Однако в литературе, как в экспериментальных исследованиях ВдВ гетероструктур, ровно как и при их проверке теоретическими моделями, конкретный тип ВдВ взаимодействия обсуждается недостаточно подробно. Отчасти это связано с тем, что в квантово-химических моделях, как наиболее распространенном инструменте теоретической проверки свойств ВдВ гетероструктур, первые два типа взаимодействия учитываются явно. DFT-вычисления в обобщенно-градиентном приближении для обменно-корреляционных энергий электронов занижают дальнедействующие дисперсионные взаимодействия в графите, что приводит к существенному превышению межслойного расстояния в направлении упаковки: 8.84 Å (DFT) vs 6.71 Å (эксп.). Такой результат свидетельствует о том, что естественное включение в DFT-модели ориентационных и индукционных вкладов оказывается недостаточным (т.е. малым) по сравнению с третьим типом ВдВ сил. Чтобы уточнить полученные значения

предложены ряд поправок [44–55], корректирующие DFT-решение уравнения Шредингера. Так, например, предложенная схема расчета электронной структуры среднего поля Ткаченко–Шеффлера дополняет вычисления электронной структуры графита в обобщенно-градиентном приближении и доводит межслое-ное расстояние до 6.66 Å, что в сравнении с экспериментальным значением дает отклонение менее 1 % [56].

Важно отметить следующее. Несмотря на то, что вышеописанная картина электромагнитных сил, действующих между слоями в ВГ и объединенная общим названием «Ван-дер-Ваальсовых сил», является, в настоящее время, общепотребительной, тем не менее, она имеет своих оппонентов [57]. Ордин С. в работе [58] обращает внимание на высокую частоту поляризованной вдоль оси *C* поперечной моды в гексагональном нитриде бора и предлагает использовать модель *sp*-гибридизированных электронов для объяснения механизма межслоевых связей вместо модели ВдВ сил. Кроме того, монослои нитрида бора и станена, образующие устойчивую двухслойную ВГ, соединяются с энергией более 250 мэВ на элементарную ячейку [59], что контрастирует с энергиями связи между осажденным на (0001) поверхность оксида кремния графеном [60] и вычисленными энергиями связи внутри ВГ графен–нитрид бора [61] и станен–дисульфид молибдена [62], для которых установленный порог ВдВ взаимодействий не превышает (до 100 мэВ на ячейку). Известны еще гетеробислойные структуры, в которых поправки на дисперсионный член дают увеличенное по сравнению с ориентационными и индукционными силами взаимодействие между слоями: графен–оксид гафния [63] и графен–станен [64]. Глубокое понимание корреляции между силами Казимира и дисперсионным вкладом сил ВдВ [65], должны уменьшить эти единичные случаи дискуссий. В дальнейшем повествовании, когда речь будет заходить о ВГ, в которых связи между атомами внутри каждого слоя имеют более прочный (химический) характер, а межслоевое взаимодействие по сравнению с ними будет на порядок (или более) слабым, то к таким структурам также будет применяться название «Ван-дер-Ваальсовых».

Устойчивые ВдВ ВГ, имеющие выраженный анизотропный характер действующих межатомных сил и связей, должны обладать рядом характерных признаков, отличающих их от других наноструктур.

Во-первых, применение дальнедействующих дисперсионных поправок естественным образом увеличивает энергию связи между слоями. Отклонения могут достигать нескольких десятых электрон-Вольт на атом [66].

Во-вторых, вследствие различий в периодах решетки самостоятельных ДМ в вертикальной композитной структуре составляющие ее слои подвергаются небольшому растяжению или сжатию. Возникающие механические напряжения внутри (в плоскости) каждого монослоя, где действуют прочные химические связи, компенсируются слабыми межслойными. Однако из-за их небольшой величины индивидуальные свойства монослоев в гетероструктуре, находящейся в отсутствие внешних воздействий, изменяются незначительно. Конечно, исследование вопросов растяжимости самих ВГ представляется одним из молодых и перспективных направлений стейнтроники [67], но в связи с тем, что эта особенность гетероструктур проистекает из свойств составляющих ее частей, ДМ, мы не выделяем ее в отдельный пункт.

В-третьих, слабые межслойные связи не должны существенно менять электронные свойства отдельных монослоев в ВдВ ВГ вблизи уровня Ферми, если ориентации их укладки совпадают. Зоны с линейным законом дисперсии электронов, пересекающие уровень Ферми, сохраняются в структурах графен–силицен, графен–дисульфид молибдена, силицен–дисульфид молибдена [68]. При стекировании графенилена с двумерными гексагональными дихалькогенидами молибдена (h -MoS₂, h -MoSe₂ и h -MoTe₂) запрещенная зона остается узкой (0.10, 0.10 и 0.12 эВ), что примерно в два раза шире, чем у графенилена (0.059 эВ получено в [69] или 0.051 эВ в [70]). Однако более глубокие уровни валентной зоны и высокие уровни зоны проводимости оказываются под значительно большим влиянием межслойного взаимодействия. Так, например, для тех же примеров гетероструктур наблюдается возникновение запрещенных минизон в валентной зоне и зоне проводимости, главным образом, за счет меж-

лойной гибридизации p -орбиталей (в графене или силицене) и d -орбиталей (в h -MoS₂) [71].

В-четвертых, гораздо большее влияние на электронные свойства гетероструктур способен оказать способ стекирования одного монослоя относительно другого. Муаровый эффект (рис. 1.4), вызванный несоответствием параметров решетки и несовпадением ориентации (поворотом) монослоев относительно друг друга, ведет к появлению слабых, но все же фиксируемых периодических потенциалов [72]. В электронной зонной структуре возникает сверхрешетчатое образование с новыми точками Дирака, энергии которых зависят от длины волны муарового узора [73]. С увеличением угла поворота муаровый узор меняется, поэтому сверхрешетка и соответствующая зонная структура также эволюционируют [74]. Технологически достижимыми на данный момент являются повороты на 0.1° , что способствует достаточно «тонкой» настройке электронных свойств [74; 75]; соответствующее направление исследований стали называть твистроникой [76].

В-пятых, вызванный смещением потолка валентной зоны (или дна зоны проводимости) перенос заряда между слоями в гетероструктуре и образование пространственных периодических обедненных или обогащенных отрицательным зарядом участков. Здесь и далее под переносом заряда будет подразумеваться разница между плотностью заряда некоторой взаимодействующей системы и суперпозицией зарядов изолированных субъединиц этой системы (атомов или отдельных монослоев) с одинаковым положением в пространстве в первом и во втором случаях. Применение такого подхода к определению переноса дало объяснение зависимости спиновой поляризации от количества слоев гетероструктур на основе дителлурида ванадия [77]. Различные значения электроотрицательности образующих ВГ отдельно-взятых ДМ также обуславливают существование в них областей разного типа проводимости. Так, например, в h -MoS₂ происходит перенос отрицательного заряда с атомов металла к атомам серы в размере $1.10|e|$ [78]. Однако присутствие графеновой пленки рядом с h -MoS₂ оттягивает

от последнего $0.03|e|$ [79; 80]. При образовании ВГ существующий в индивидуальных монослоях порядок распределения заряда, как правило, изменяется [81].

В-шестых, особенности колебательных спектров. ВдВ взаимодействие оказывает весьма заметное влияние на колебания атомов рассматриваемых систем. Без использования дисперсионных поправок, расчетный фононный спектр гетероструктур графен–силицен и графен–дисульфид молибдена содержит мнимые частоты [68], поэтому именно эта составляющая ВдВ взаимодействия имеет важное значение в обеспечении колебательной стабильности. Фононный спектр устойчивых ВдВ ВГ является вещественным и обнаруживает наличие акустических, сдвиговых, оптических и радиально-дышащих колебательных мод. На рис. 1.5 изображены вычисленные с использованием DFT фононные спектры h -MoS₂, h -WSe₂ и ВдВ ВГ, составленной из них. Видим, что фононный спектр гетеробислоя не является простой суперпозицией спектров изолированных слоев.

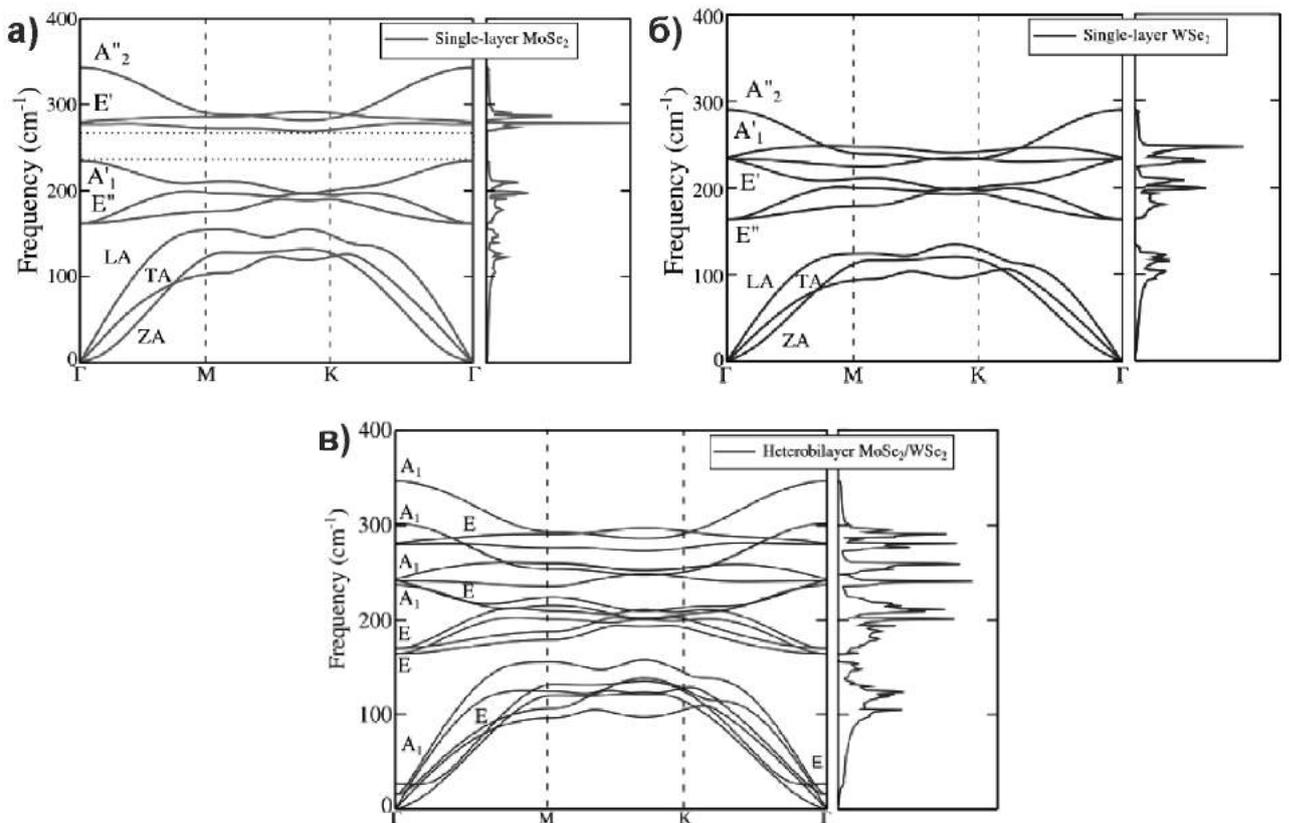


Рисунок 1.5 — Фононный спектр и фононная плотность состояний индивидуальных h -MoS₂ (а) и h -WSe₂ (б), а также ВдВ ВГ, составленной из них (в). Представленные изображения взяты из [82].

В окрестности точки высокой симметрии Γ (в зоне Бриллюэна) фононного спектра, как правило, должны брать начало три акустические ветви, обуславливающие распространение упругих волн в объемных или чисто двумерных средах [83]. На примере гетероструктуры дисульфид молибдена–диселенид вольфрама, мы видим, что в окрестности точки Γ обнаруживаются шесть ветвей, три из которых по-прежнему описывают колебания центра масс, а три оставшихся (с ненулевыми, но очень низкими значениями частот колебаний) соответствуют периодическим смещениям монослоев относительно друг друга. Это должны быть сдвиговые колебания в плоскости гетероструктуры в двух ортогональных направлениях и колебания монослоев навстречу друг другу и в обратном направлении. Наиболее практически значимым оказывается, как раз, последний тип колебаний (радиально-дышащая колебательная мода, а *radial-breathing mode*), поскольку он является специфичным для конструкций типа уложенных друг на друга двух или более слоев и может быть обнаружен рамановской или инфракрасной спектроскопией [84; 85]. Изгибные волны, которые могут распространяться в ВГ графен–дисульфид молибдена, перестают подчиняться квадратичной зависимости частоты f от волнового числа k , характерной для индивидуальных ДМ, и становится $f \approx k^{1.45}$, а изгибные волны в графен–силицине, вообще, приобретают линейную зависимость между f и k вдоль точек высокой симметрии Γ и M [68].

1.2 Не ван-дер-Ваальсовы вертикальные гетероструктуры

1.2.1 Структурные единицы не Ван-дер-Ваальсовых вертикальных гетероструктур

Более продвинутые техники расслаивания, как например, методы с применением ультразвука и катионно-интеркаляционной эксфолиации, позволили

отделить тончайшие слои от минералов гематита [86], магнетита [87], ильменита [88], хромита [89], пирита [90], а также из многокомпонентных систем, типа синтетического дисульфида хрома–серебра AgCrS_2 [91] и сульфида индия–галлия GaInS_3 [39]. Это неожиданное открытие показало, что атомарно тонкие нанослои могут быть получены не только из слоистых кристаллов. Однако из-за стремления уменьшить поверхностную энергию и насытить оборванные связи отслоившиеся наноллисты зачастую испытывают структурную реорганизацию для снятия напряжений и в конечном итоге принимают состав и структуру, которые заметно отличаются от тех, что наблюдались в объемном материале. По этим же причинам они достаточно легко и быстро взаимодействуют с окружающим воздухом. Вряд ли удастся найти соответствие между сеткой Кеплера и строением одного из них.

Более поздний компьютерный скрининг (2022 г.) базы AFLOW [92], принципы построения которого допускали, как и прежде, анализ межатомных связей, так и использовали новый подход, оценку окислительного числа катионов на поверхности наноллиста, показал, что помимо вышеперечисленных минералов и искусственных соединений, существуют, по меньшей мере еще восемь бинарных и двадцать троичных потенциальных кандидатов на успешное отшелушивание [7].

Рост кристаллов «снизу–вверх» является альтернативным способом синтеза не имеющих слоистых прекурсоров ДМ [93; 94]. Если речь идет о химическом или физическом осаждении из газовой фазы, то решающее значение приобретает выбор и качество используемой подложки, которая должна обеспечивать сильную адгезию к осаждаемым атомам. Борофен [30], висмутен [95], германен [96], силицен [97], станен [98], сурьмен [99], теллурен [100] являются успешно синтезированными ДМ. Подобно другим не ВдВ ДМ они также характеризуются повышенной реакционной способностью и их свойства контролируются с помощью адсорбатов [101]. Здесь важно отметить, что успехи в синтезе не ВдВ ДМ стали возможными благодаря совместным и одновременным усилиям теоретических и экспериментальных групп: достижения в области вычисли-

тельной химии, алгоритмов и компьютерного оборудования смогли *надежно предсказать* свойства интерфейсов, возникающих между подложкой и примыкающего к ней нанолита (или верхнего слоя объемного материала). Наилучшую эффективность в этом отношении показали первопринципные методы в DFT-приближении.

1.2.2 Диаманты и диаманоподобные гетероструктуры

Успехи в изучении и практическом применении двухслойных ВГ, удерживаемых слабыми электромагнитными силами в единой композиции, послужили поводом к научному поиску схожих наноразмерных конструкций, но удерживаемых более крепкими силами, силами химической природы. И вновь соответствующая задача была поставлена сначала для гексагональных (графеновых) структур. В 2008 г. был смоделирован процесс сближения двух графеновых слоев, находящихся в АА-стеке относительно друг друга на расстоянии 3.58 \AA [102]. Было показано, что вычисленная из первых принципов поверхность потенциальной энергии двухслойного графена в зависимости от межслойной дистанции характеризуется двумя минимумами: первому минимуму соответствует расстояние между графеновыми плоскостями, равное 3.35 \AA (стабильное состояние двухслойного графена), второму положению – расстояние 1.56 \AA . Второй минимум относится к метастабильному состоянию двухслойного графена, энергия формирования которого на 0.16 эВ на ячейку выше энергии стабильного состояния. При этом между графеновыми слоями образуются ковалентные связи, а сам бислой становится полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.91 эВ . Авторами статьи высказана идея длительного сохранения такой аллотропной конфигурации с помощью давления в 9 ГПа . Поставленный спустя 10 лет эксперимент по сдавливанию графена на подложке карбида

кремния иглой наноиндентора подтвердил появление на границе раздела сверхтвёрдого алмазоподобного бислоя – диамена [103].

Таким образом стало понятно, что появлению устойчивых вертикальных ковалентных связей между простыми ДМ способствует воздействие внешнего давления.

Вместе с тем, появлению устойчивых вертикальных ковалентных связей между простыми ДМ способствует, помимо давления, функционализация поверхности. Так, в 2009 г. [104] была высказана идея образования алмазных $\langle 111 \rangle$ плёнок нанометровой толщины (диаманов) путем гидрирования поверхности двухслойного графена. Если водородные атомы поместить на расстояние ковалентного радиуса от двухслойного графена со структурой Бернала АВ, то они должны закрепляться на его поверхности с образованием химических связей. При этом для возникновения устойчивых sp^3 -гибридизированных атомных конфигураций ковалентные связи должны возникать и между углеродными атомами соседних слоев. Прогноз получения диаманов и диаманоподобных двухслойных гетероструктур получил широкое общественное обсуждение [105–111], результатом которого стал успешный синтез стабильных при атмосферном давлении фторированных диаманов: осажденная на монокристаллическую металлическую поверхность (111) графеновая плёнка оказалась весьма проницаемой для паров атомарного фтора [112; 113]. Термодинамическая модель химически индуцированного фазового перехода графен–диаман представлена в [15]. С ее помощью был обнаружен один любопытный факт: для трех-, четырех- и пятислойных гидрированных и фторированных мультиграфенов вычисленные значения потенциалов Гиббса положительны, что делает невозможным связывание слоев в них посредством ковалентных связей и образование диаманов высших порядков. Таким образом на примере графена было продемонстрировано, что существование одинаковых ДМ в единой *ковалентно-связанной* сборке при атмосферном давлении возможно в том случае, когда их число не превышает *двух*, каждый из которых действует стабилизирующим образом на соседа (т.е. специфичным является получение именно двухслойной алмазной плёнки).

В связи с этим логично появление следующего вопроса: возможны ли еще какие-нибудь контакты ДМ, в общем случае, самостоятельно существующих, разнородных по химической природе и строению, которые бы приводили к созданию устойчивых *двухслойных ковалентно-связанных соединений*?

Похожие «превращения» с помощью сжатия и (или) пассивирования атомами свойственны двум близкорасположенным друг к другу монослоям *h*-BN. В [114] показано, каким образом внешнее давление перестраивает атомы азота и бора в алмазоподобное соединение и как происходит его трансформация из изолятора в проводник. Бор-нитридные алмазоподобные пленки с настраиваемой запрещенной зоной и ферромагнитным откликом получены и исследованы в [115; 116], а вычисленные в [117] активные колебательные спектры способствуют облегчению экспериментального поиска новых борнитриданов.

ВГ, состоящие из двух повернутых гексагональных решеток и воссоздающие Муаровый узор (п. 1.1.2), будучи полностью гидрированными и (или) фторированными с двух сторон изменяют тип межслойного интерфейса с полностью ВДВ на комбинированный способ взаимодействия с возникновением более прочных химических связей. Данное обстоятельство было установлено методами DFT сразу для целого семейства Муаровых гетероструктур на основе нитридов [34] с углом поворота 27.8° . На рис. 1.6 изображен пример одной из таких Муаровых гетероструктур; релаксированные атомные конфигурации получены в рамках DFT подхода [34].

Ввиду появления данного сообщения незадолго до настоящего времени, к моменту когда были получены экспериментальные образцы только нитриданов бора, в работе [34] подробно обосновывается возможность существования нитриданов галлия и алюминия с применением энергетического и механического критериев устойчивости. Там же было показано, что выраженной особенностью электронных спектров Муаровых нитриданов является наличие множества уплощенных энергетических зон, расположенных вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости. Сравнение со спектрами индивидуальных слоев говорит о том, что появление «плоских» зон является следствием скручивания. Как вид-

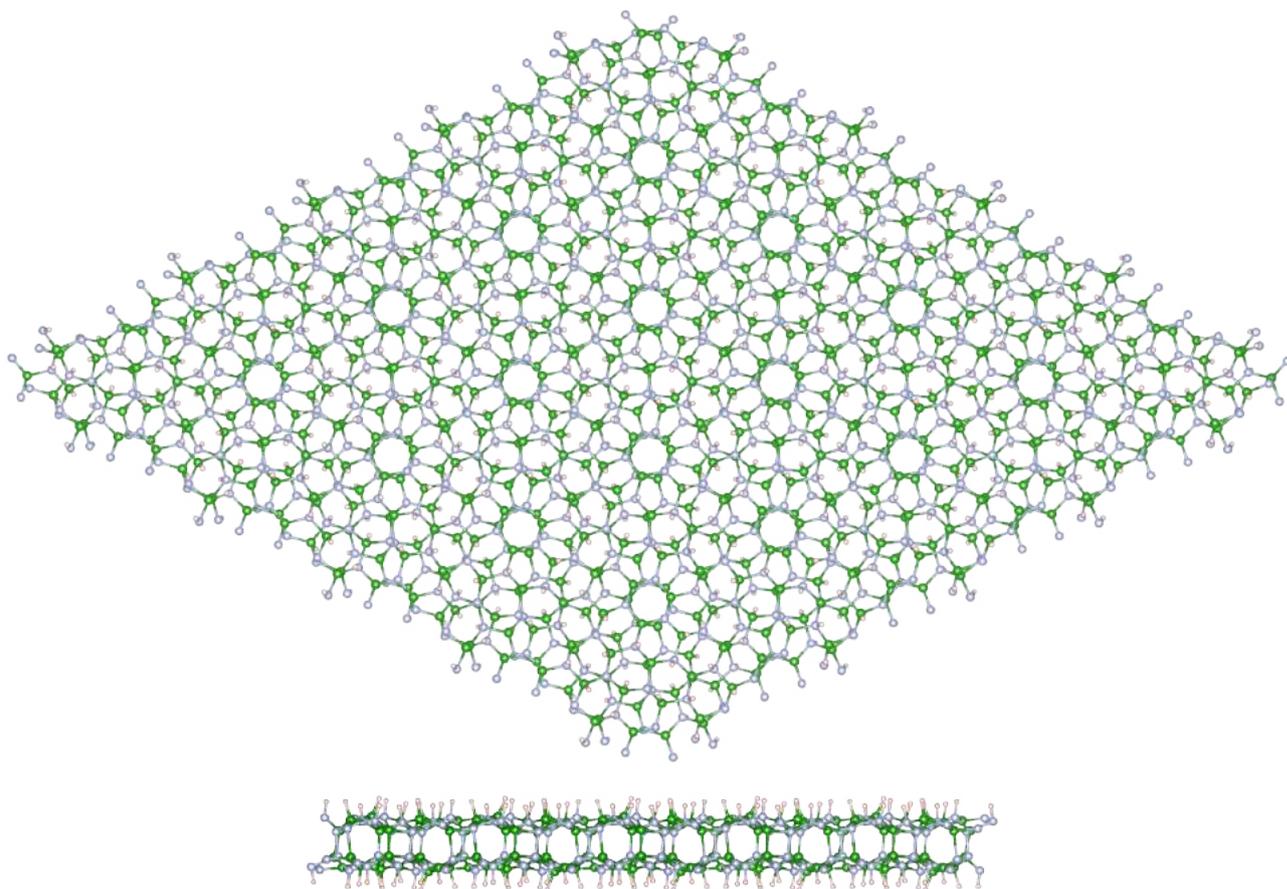


Рисунок 1.6 — Атомные модели Муарового борнитрида, образованного наложением повернутых друг относительно друга на 27.8° монослоев h -BN: вид сверху и сбоку. Между слоями возникают связи химической природы. Атомы бора и азота окрашены в зеленый и серый цвета, адсорбированные атомы водорода показаны бежевым цветом.

но из рис. 1.6, расстояния между некоторыми парами атомов, находящихся друг под другом из противоположных слоев, не превышают суммы их ковалентных радиусов, что позволяет делать уверенный вывод о наличии химических межслойных связей. Таким образом на примере борнитрида, а также нитрида галлия и алюминия было продемонстрировано, что, как и в случае двухслойного графена, между двумя независимыми однослойными материалами могут возникать ковалентные связи.

1.2.3 Другие способы не Ван-дер-Ваальсового стекирования

Ниже будут представлены другие известные способы комбинирования и ковалентного связывания наноматериалов для создания интегрированных наноразмерных устройств. Различающиеся по методике изготовления они имеют общее начало – химическое введение в ВдВ «щели» интеркалянтов (атомов или молекул).

В первом случае это двухслойные дихалькогениды переходных металлов, свободное пространство между которыми заполняется собственными или чужеродными металлическими атомами в ходе молекулярно-лучевой эпитаксии или химического осаждения из паровой фазы [118; 119]. Сознательное повышение концентрации паров металла при синтезе соответствующих дихалькогенидов обеспечивает проникновение дополнительных собственных атомов в пространство между сформированными монослоями и образование промежуточных ковалентных связей [118]. Интеркалированные атомы располагаются в междоузельных положениях и могут переносить электроны в основные слои, изменяя электронную структуру и вызывая появление магнитного отклика. Синтезированный в таких условиях сульфид тантала Ta_7S_{12} становится ферромагнетиком, хотя исходное соединение TaS_2 – неферромагнитное. Примечательно, что толщина такой сборки остается на ультратонком нанометровом уровне.

В другом случае удалось создать «мостик» между двумерными h - MoS_2 и графеном с помощью функциональной молекулы с двумя точками крепления [120]. Чешуйки h - MoS_2 расслаивались и функционализировались малеимидными фрагментами, а затем закреплялись на графене с помощью diazonиевых групп. Образовавшаяся гетероструктура протестирована в качестве графенового полевого транзистора. За счет реализованного молекулярного интерфейса затвор транзистора допускал меньшие рабочие напряжения, а подвижность носителей заряда n -типа увеличивалась.

В свете исследуемого научного направления интересно обратить внимание на серию работ [121; 122]. В них сообщается об успешном синтезе атомарно тонких электренов – материалов с высокими подвижностью и концентрацией носителей заряда, а также низкой работой выхода электронов. Действующие как сильные доноры электронов электрены продемонстрировали способность прикрепляться к ДМ и переносить на них свои электроны [123]. Вычисленный по Бейдеру [124] перенос электронов достиг величины $0.53|e|$ на один атом (для гетероструктуры электрен–дисульфид циркония). Значительный перенос отрицательного заряда спровоцировал образование связей между электренами и ДМ, не относящимися ни к ВдВ типам, ни к ковалентным. Дело в том, что вычисленные с помощью DFT равновесные межслойные расстояния не принимают полярных значений «треугольника связей», а потому, как считают авторы работы [123], они не могут быть отнесены ни к одному из известных типов вертикальных интерфейсов и представляют отдельную группу донорно-акцепторных гетероструктур. Вычисленные энергии межслойной связи для рассмотренных донорно-акцепторных гетероструктур находятся в диапазоне от 63 до 188 мэВ/Å. Однако эти значения получены в рамках только одной дальнедействующей дисперсионной поправки [49] и осталось неизвестным какие были бы энергии связи при использовании альтернативных подходов. В настоящее время перспективы донорно-акцепторных гетероструктур активно обсуждаются [125–131].

Выводы по главе 1

Исследования двумерных материалов являются в настоящее время бурно развиваемой областью физики конденсированного состояния. В свете намеченной в настоящей работе проблематики был дан обзор последних достижений в области прогнозирования и производства предсказанных и синтезированных двумерных материалов, способных к образованию устойчивых конструкций типа вертикальных гетероструктур. Актуальными на сегодняшний день являются следующие направления:

- поиск эффективных способов предсказания новых наноразмерных материалов, которые бы обеспечили адресный (ориентированный) синтез двумерных и псевдо-двумерных материалов с помощью групп методов «сверху–вниз» и «снизу–вверх»;
- создание устойчивых вертикальных гетероструктур, составленных из нескольких монослойных материалов с гексагональной решеткой и удерживаемых в единой сборке за счет сил Ван-дер-Ваальса; всестороннее исследование их физико-химических свойств и характеристик экспериментальными и теоретическими методами;
- синтез и теоретические исследования устойчивых двухслойных вертикальных гетероструктур, составленных, в общем случае, из двумерных или псевдо-двумерных материалов, с различающимся типом симметрии и геометрией решетки; стабилизация двумерных материалов, не имеющих слоистых прекурсоров, в том числе за счет создания таких вертикальных гетероструктур; исследования возможностей конструирования новой функциональной элементной базы на их основе;
- создание вертикальных гетероструктур, удерживаемых сильным электронным переносом с одного слоя на другой; изучение способов их длительной стабилизации.

Глава 2. Теоретические принципы и основополагающие уравнения

2.1 Уравнение Шредингера и основные приближения

По словам Нобелевского лауреата по физике 2010 г. К. Новоселова [132], упоминаемого нами в вводной Главе, становление материальной геномики («material genomics»), так было охарактеризовано им современное состояние материаловедческих задач, опирается на развитии теоретических представлений, основу которых составляют базовые принципы квантовой механики и квантово-химические методы расчета. Совокупность взаимодействующих нерелятивистских атомов описывается уравнением Шредингера, показывающим изменение состояний частиц в пространстве и во времени, задаваемых волновой функцией Ψ ,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi. \quad (2.1)$$

Оператор Гамильтона (гамильтониан) движущейся частицы \hat{H} , состоящий из взаимодействующих посредством сил Кулона ядер и электронов, запишется в следующем виде [133]¹

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} = & - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \\ & + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{\alpha<\beta=1}^K \frac{z_\alpha z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где \hat{T}_n – оператор кинетической энергии ядер, \hat{T}_e – оператор кинетической энергии электронов, \hat{V}_{ee} – оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов друг с другом, \hat{V}_{en} – оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов и ядер, \hat{V}_{nn} – оператор потенциальной энергии взаимодействия

¹Целесообразно использовать атомную систему единиц: 1 атомная единица заряда $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл, 1 атомная единица массы $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$ кг, 1 атомная единица действия $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

ядер друг с другом, $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_\alpha\}$, $\alpha = 1, \dots, K$ – группа координат ядер в количестве K штук, $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$, $i = 1, \dots, N$ – группа координат N электронов, ∇ – оператор набла, M_α и z_α – масса и заряд α -го ядра в атомной системе единиц.

Поскольку гамильтониан частицы явно от времени не зависит, уравнение (2.1) допускает представление волновой функции Ψ в виде произведения двух функций, одна из которых, например ψ , от времени также не зависит. Уравнение Шредингера для таких независимых от времени волновых функций $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ состояний частицы в виде

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

является с математической точки зрения дифференциальным уравнением на собственные значения E_n и собственные функции ψ_n оператора \hat{H} , где E_n – энергия частицы в состоянии с номером n . Как отметил другой Нобелевский лауреат (П. Дирак [134]), фундаментальный закон (2.3) позволяет описать значительную часть физики и химии, но прямое решение для подавляющего большинства реальных систем, к сожалению, невозможно получить без необходимых упрощений и приближений.

В начале можно решать частную задачу и исключить слагаемые в (2.2) с заведомо более низкими весами (\hat{T}_n), что позволит отыскивать значения энергии электронной подсистемы E_{ek} и волновые функции электронной подсистемы Φ_k , зависящие от положения ядер как от параметра. Гамильтониан такой системы представляется в виде $\hat{H}_e = \hat{H} - \hat{T}_n$. Каждое из состояний Φ_k определяет тот или иной способ расположения электронов вокруг фиксированных ядер. Далее, возвращаясь ко всей системе волновая функция частицы ψ может быть разложена в бесконечную линейную комбинацию состояний электронной Φ_k и ядерной подсистем χ_k . Но такое бесконечное разложение приведет к системе связанных дифференциальных уравнений, решение которых, в общем случае, сильно затруднено. Воспользовавшись адиабатическим приближением, в рамках которого волновая функция частицы представляется только одним произведением

$\psi = \Phi_m \chi_m$, подразумеваем, что характер распределения электронов существенно не меняется при колебаниях ядер относительно выбранных положений, можно перейти к системе несвязанных дифференциальных ядерных уравнений в полном адиабатическом приближении

$$\left(\hat{T}_n + E_{em} + \left\langle \Phi_m \left| \hat{T} \right| \Phi_m \right\rangle \right) \chi_m = E \chi_m, \quad (2.4)$$

где E_{em} – энергия электронной подсистемы, являющаяся решением уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H}_e и отвечающая функции Φ_m , $\left\langle \Phi_m \left| \hat{T} \right| \Phi_m \right\rangle$ – интеграл, характеризующий среднюю кинетическую энергию ядер в электронном состоянии Φ_m и E – полная энергия системы.

Анализ выражения (2.4), выполненный Борном и Оппенгеймером показал [135], что интеграл $\left\langle \Phi_m \left| \hat{T} \right| \Phi_m \right\rangle$ является небольшой поправкой к полной энергии системы и может быть исключен без потери требуемой точности. Получающаяся при этом система дифференциальных ядерных уравнений в адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера принимает вид

$$\left(\hat{T}_n + E_{em} \right) \chi_{mj} = E_j \chi_{mj}, \quad (2.5)$$

где ядерные состояния нумеруются индексом j .

Неразличимость электронов между собой и принцип запрета Паули [136] приводят к еще одному хорошему приближению, значительно упрощающему решение многоэлектронной задачи, а именно разложению многоэлектронной функции системы по базису одноэлектронных функций. Математически это означает, что электронная функция многоэлектронной системы $\Phi(1,2,\dots,N)$ из N электронов выражается бесконечной суммой определителей, элементами которых выступают разнообразные индивидуальные состояния каждого из электронов. Слейтер показал [137], что редукция до одного определителя вида

$$\Phi(1,2,\dots,N) \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N \} \quad (2.6)$$

несильно ухудшает точность для ряда известных систем, но значительно упрощает вычисления. Определитель Слейтера Φ_0 позволяет учесть взаимодействие электронов на уровне пары «электрон–электрон», чего нельзя достичь при использовании более грубого упрощения, когда в качестве приближения для $\Phi(1,2,\dots,N)$ берется только одно произведение одноэлектронных волновых функций, стоящих на главной диагонали слейтеровского определителя.

2.2 Метод Хартри–Фока

Допущение (2.6) позволяет получить выражение для электронной энергии системы E_e , рассчитываемой как $\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle$, в виде

$$E_e = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}(1) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha < \beta}^K \frac{z_\alpha z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.7)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой аддитивный вклад в энергию многоэлектронной системы, вносимый со стороны движения каждого электрона и их взаимодействия с ядрами; третье слагаемое – энергия взаимодействия ядер – есть постоянная величина, а второе слагаемое является оценкой энергии взаимодействия двух электронов с номерами 1 и 2, выражаемого с помощью кулоновского J_{ij} и обменного K_{ij} интегралов. Они записываются следующим образом:

$$J_{ij} = \iint \frac{\psi_i(1)^* \psi_j(2)^* \psi_i(1) \psi_j(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d1 d2, \quad (2.8a)$$

$$K_{ij} = \iint \frac{\psi_i(1)^* \psi_j(2)^* \psi_j(1) \psi_i(2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d1 d2. \quad (2.8б)$$

В выражениях (2.8a) и (2.8б) подразумевается интегрирование по трем пространственным и одной спиновой переменной каждого из двух выбранных

электронов. Появление поправки K_{ij} как дополнительного вклада в энергию межэлектронного взаимодействия происходит естественным (формальным) образом без углубления во внутреннюю структуру частиц, как результат понимания тождественности электронов, на которых должен распространяться принцип запрета Паули. Отталкивание между ними меньше (на величину K_{ij}), чем можно ожидать, если бы они считались точечными зарядами.

В рамках однодетерминантного приближения электронная энергия E_e (2.7) является функционалом одночастичных функций ψ_i . С помощью вариационного подхода можно подобрать оптимальный набор волновых функций, для которых выполнялось бы условие равенства нулю первой вариации $\delta E_e = 0$. Такой подход приводит к уравнениям Хартри–Фока [138; 139]

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.9)$$

где \hat{F} – оператор Фока (фокиан), записываемый в виде

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (2.10)$$

а ε_i – орбитальные энергии, являющиеся собственными значениями фокиана и отвечающие одноэлектронным функциям ψ_i . В фокиане \hat{h} – одночастичный оператор кинетической энергии и взаимодействия электрона с ядрами, а \hat{J} и \hat{K} – есть кулоновский и обменный операторы. Суммирование подразумевает взаимодействие выбранного электрона с электроном под номером j . В этих представлениях пространственные и спиновые компоненты не разделяются.

Однодетерминантный подход к построению многоэлектронной волновой функции демонстрирует надежные результаты при оценке электронной энергии при нахождении системы в состояниях, близких к равновесным. Однако при отступлении от равновесных параметров, значения энергий связи претерпевают искажения: на существенно больших межэлектронных расстояниях соответствующие значения завышаются, а на существенно более близких они непременно занижаются [140]. Критерием степени неточности выступает

энергия согласованности состояний электронов E_{cor} [141]. Для устранения подобных погрешностей вместо одного определителя Слейтера логично применять линейную комбинацию определителей, отвечающих различным электронным конфигурациям [142]

$$\Phi = C_0\Phi_0 + \sum_{n < m} C_n^m \Phi_{0n}^m + \sum_{\substack{n_1 < n_2 \\ m_1 < m_2}} C_{n_1, n_2}^{m_1, m_2} \Phi_{0, n_1, n_2}^{m_1, m_2} + \dots, \quad (2.11)$$

где новые определители под знаком «суммы» отвечают одно- и двукратно возбужденным состояниям. Развитие соответствующих идей получило в методах конфигурационного взаимодействия [143; 144], в которых варьируются коэффициенты C_k , а орбитали не уточняются, и в методах многоконфигурационного самосогласованного поля [145; 146], где одноэлектронные волновые функции также варьируются.

Уточнение результатов, достигаемое с помощью многоконфигурационных подходов, конечно, будет требовать повышение вычислительных затрат и в случае анализа больших систем (кластеры, комплексы молекул, квантовые точки, всевозможные дефекты структуры) является неприменимым в вычислительном смысле. Тогда метод Хартри–Фока может быть, наоборот, упрощен и трансформирован в семейство полуэмпирических методов [147–153], в которых часть явно рассчитываемых интегралов из уравнений Хартри–Фока (2.9) заменяются параметрами.

Теория функционала плотности призвана объединить достоинства уточняющих и упрощающих подходов, развитых на основе метода Хартри–Фока.

2.3 Основные положения теории функционала плотности

Формально теория функционала плотности эквивалентна уравнениям Хартри–Фока (2.9) и является одноэлектронным приближением для решения

уравнения Шредингера (2.3). В. Кон и П. Хоэнберг установили [154], что свойства квантовых систем однозначно характеризуются плотностью распределения всего одной частицы: в основном состоянии многоэлектронной системы электронная энергия E_e является функционалом электронной плотности ρ . Подход к решению электронной задачи с помощью электронной плотности, а не полной N -частичной волновой функции, значительно уменьшает степени свободы и позволяет рассчитывать большие электронные системы.

2.3.1 Распределение электронной плотности однодетерминантной волновой функции

Введение функции распределения электронной плотности с помощью определения

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int_{(1)} \dots \int_{(N)} |\Phi|^2 d\sigma_1 d2 \dots dN \quad (2.12)$$

взамен многочастичной волновой функции имеет преимущество не только в плане уменьшения количества переменных до трех пространственных, но также обладает известной степенью простоты и наглядности и осязаемым физическим смыслом [155]. В (2.12) подразумевается интегрирование по спиновыми переменным 1-ого электрона (σ_1) и по спиновым и пространственным переменным всех остальных электронов ($d2 = d\mathbf{r}_2 d\sigma_2, \dots, dN = d\mathbf{r}_N d\sigma_N$), что физически является плотностью вероятности распределения всех электронов в определенных точках пространства, заданных радиус-вектором \mathbf{r}_1 . Интеграл от (2.12) по всему пространству равен суммарному электронному заряду системы. В рамках однодетерминантного подхода (2.6) получаем

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2, \quad (2.13)$$

где φ_i – пространственные функции (орбитали), выведенные из разложения одноэлектронных функций ψ_i (спин-орбиталей) по спиновым γ (σ) и пространственным функциям $\psi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi_i(\mathbf{r}) \gamma(\sigma)$.

В приближении линейной комбинации атомных орбиталей пространственные функции φ_i представляются линейной комбинацией базисных функций χ_q

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^M \chi_q c_{qi}, \quad (2.14)$$

где коэффициенты c_{qi} задают вид одноэлектронных волновых функций, а M задает количество функций в базисе. С учетом этого обстоятельства выражение для функции $\rho(\mathbf{r}_1)$ будет включать матрицу электронной плотности \mathbb{R}_{qp} и все базисные функции

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{p,q=1}^M \mathbb{R}_{qp} \chi_p^* \chi_q. \quad (2.15)$$

Анализ функции распределения электронной плотности, как правило реализованный либо на центрированных на определенных атомах базисных функциях [156], либо на ее численных значениях в трехмерном пространстве [124], оказывается удовлетворительно плодотворным. Помимо основной цели введения данной функции, о чем пойдет речь в последующем пункте, она позволяет подтвердить наличие или отсутствие химических связей между теми или иными атомами в исследуемой молекулярной системе или в кристалле, и, в общем случае, позволяет выполнять анализ строения новых систем [157].

2.3.2 Метод функционала плотности

Функция распределения электронной плотности в отличие от многоэлектронной волновой функции зависит всего от трех пространственных переменных. Она позволяет определять свойства системы, которые вызывают

практический интерес; в нашем случае это прежде всего предсказание устойчивых конфигураций молекулярных и кристаллических систем. В рамках уже развитого формализма необходимо найти выражения, которые связывали бы электронную энергию E_e и функцию электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_1)$. Независимо от того, в рамках какого приближения аппроксимирована функция Φ , в выражении для среднего значения электронной энергии

$$E_e = N \left\langle \Phi \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| \Phi \right\rangle + \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Phi \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \Phi \right\rangle + N \left\langle \Phi \left| -\sum_{\alpha=1}^K \frac{z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_1|} \right| \Phi \right\rangle \quad (2.16)$$

только третье слагаемое – взаимодействие электронной и ядерной подсистем – является точным функционалом электронной плотности $V_{en}[\rho(\mathbf{r}_1)]$. Выделение $\rho(\mathbf{r}_1)$ в первом слагаемом (среднее значение кинетической энергии всех электронов) и во втором (среднее значение энергии отталкивания между электронами), на первый взгляд, невозможно. Постоянный вклад взаимодействия ядер между собой исключен и не входит в данную запись.

Еще одна группа Нобелевских лауреатов в составе П. Хоэнберга и В. Кона [154] сформулировали и доказали, что энергия основного состояния, входящая в уравнение Шредингера (2.3), является уникальным функционалом электронной плотности $E_e[\rho(\mathbf{r}_1)]$. По этой логике первые два члена в (2.16) тоже следует считать функционалами и потому

$$E_e[\rho(\mathbf{r}_1)] = F[\rho(\mathbf{r}_1)] + V_{en}[\rho(\mathbf{r}_1)]. \quad (2.17)$$

В этом выражении вместо первых двух слагаемых (2.16) используется их сумма, объединяемая в функционал Хоэнберга–Кона $F[\rho(\mathbf{r}_1)]$, для которого явного аналитического выражения на данный момент не найдено. Если теперь предположить вид многоэлектронной функции Φ как это сделано в методе Хартри–Фока, т.е. обратиться к однодетерминантному ($\Phi \approx \Phi_0$) или многоконфигурационному ($\Phi = \sum_{i=1}^K C_k \Phi_k$) приближениям, то выражение (2.17) можно переписать в следующем (свернутом) виде

$$E_e[\rho(\mathbf{r}_1)] = T_s + \Delta T + V_c[\rho(\mathbf{r}_1)] + \Delta V_{ee} + V_{en}[\rho(\mathbf{r}_1)], \quad (2.18)$$

где T_s – слейтеровская составляющая кинетической энергии в модели независимых электронов, ΔT – часть энергии электронной корреляции, $V_c[\rho(\mathbf{r}_1)]$ – функционал электронной плотности, ответственный за кулоновское взаимодействие и ΔV_{ee} есть вторая часть электронной корреляции; или в развернутой записи

$$E_e[\rho(\mathbf{r}_1)] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| \varphi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int \rho(\mathbf{r}_1) \left(\sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_1} \right) d\mathbf{r}_1 + E_{XC}[\rho(\mathbf{r}_1)], \quad (2.19)$$

где ΔT и ΔV_{ee} – энергии движения электронов и межэлектронного взаимодействия, возникающие как добавки при самом общем описании многоэлектронной системы, объединены в обменно-корреляционную энергию E_{XC} , которая по предположению тоже является функционалом электронной плотности. Однако вид этого функционала $E_{XC}[\rho(\mathbf{r}_1)]$, как и вид функционала $F[\rho(\mathbf{r}_1)]$, неизвестен. Кроме того, кинетическая энергия независимых электронов T_s , вообще говоря, не должна выражаться через электронную плотность. Чтобы преодолеть незамкнутость теории допускают, что электронные состояния φ_i и электронная плотность $\rho(\mathbf{r}_1)$ связаны также, как и в однодетерминантном приближении, т.е. с помощью выражения (2.13). Выдвинутая П. Коном и Л. Шэмом [158] идея заключалась в построении системы невзаимодействующих электронов таким образом, чтобы она бы создавала ту же плотность, что и система взаимодействующих электронов. В этом случае электронная энергия оказывается функционалом одноэлектронных функций, что ранее помогло с помощью вариационного принципа получить уравнения Хартри–Фока (2.9). Получающиеся при использовании вариационного подхода уравнения имеют вид

$$\hat{F}_{KS} \varphi_i^{KS} = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}, \quad (2.20)$$

где φ_i^{KS} – вспомогательные орбитали Кона-Шэма, \hat{F}_{KS} – одночастичный оператор Кона–Шэма, записываемый в виде (\mathcal{E}_{XC} – соответствующая обменно-корреляционная энергия в расчете на один электрон)

$$\hat{F}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_1|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \mathcal{E}_{XC}. \quad (2.21)$$

Как видно из (2.10) и (2.21), уравнения методов Хартри–Фока и функционала плотности являются идентичными за исключением последних членов: вместо явно определенных интегралов (2.8б), которые обуславливают обменную составляющую взаимодействий, вводится обменно-корреляционная энергия E_{XC} . Иногда из-за этого обстоятельства нередко предъявляются претензии к «чистоте» исходных предпосылок в теории функционала плотности [159]. Однако к настоящему времени построено несколько десятков приближенных функционалов [160], призванных заменить неизвестное выражение для $E_{XC}[\rho(\mathbf{r}_1)]$. В «защиту» метода выступает как раз тот факт, что он позволяет учесть скоррелированность (согласованность) электронов между собой, чего как известно, лишен метод Хартри–Фока (за исключением самого простого случая – невозможности занятия двумя электронами одного и того же состояния).

Надежный приближенный функционал должен воспроизводить энергии атомизации и ионизации, а также геометрические параметры той или иной системы с высокой точностью [161–166]. Различные приближенные функционалы не могут дать одинаковой точности для одной и той же молекулярной системы или кристалла. Обычно при построении обменно-корреляционных функционалов разделяют обменную составляющую от корреляционной $E_{XC}[\rho(\mathbf{r}_1)] = E_X[\rho(\mathbf{r}_1)] + E_C[\rho(\mathbf{r}_1)]$. Для кристаллов щелочных металлов и, вообще, в системах с медленно меняющейся электронной плотностью выгодно выглядит идея аппроксимации обменной энергии \mathcal{E}_X с помощью модели однородного электронного газа $\mathcal{E}_X \approx \rho^{1/3}$. Тогда в приближении локальной спиновой плотности [167; 168]

$$E_X^{LSDA} = const \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (2.22)$$

Зависимая от нее часть корреляционной энергии находится с помощью прецизионных вычислений в рамках подхода квантового Монте-Карло [169]. В рамках этого приближения обменно-корреляционный функционал зависит только от электронной плотности в выбранной точке. Впрочем, когда электронная плотность распределена существенно неравномерно (непротяженные структуры, молекулярные системы, кристаллы различного химического состава) описание в рамках локальной плотности недостаточно. Развитие получают приближения, учитывающие неоднородность электронной плотности, с помощью, например, учета его градиента $\nabla\rho(\mathbf{r}_1)$ [170–172]. Если энергию \mathcal{E}_X разложить в ряд, то она помимо зависимости от плотности распределения заряда электрона в разных спиновых состояниях, выступающей в роли первого члена разложения, будет обуславливаться также ее пространственными производными

$$\begin{aligned} E_X^{GGA} &= \int f(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \rho_{\beta}(\mathbf{r}_1), \nabla\rho_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \nabla\rho_{\beta}(\mathbf{r}_1)) = \\ &= E_X^{LSDA} - \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \end{aligned} \quad (2.23)$$

где аргумент функции F является приведенным градиентом электронной плотности $|\nabla\rho(\mathbf{r}_1)|/\rho_{\sigma}^{4/3}$. Развивая идею уточнения приближенных функционалов дальше, могут быть составлены конструкции, содержащие лапласианы [173; 174] и (или) аккуратно рассчитанные из метода Хартри–Фока обменные интегралы с некоторым весом [175]. Выбор того или иного функционала определяется, главным образом, той системой (задачей), которую необходимо исследовать (решить).

В настоящей работе использованы следующие обменно-корреляционные функционалы: функционал Пердью–Бурке–Эрзенхова (PBE) [176] как наиболее универсальный функционал для описания состояний конденсированных сред и функционал Хейда–Скузерии–Эрзенхова (HSE) [175] как современный гибридный функционал, хорошо зарекомендовавший себя в расчетах запрещенных зон

полупроводников и диэлектриков. Заявленная точность таких функционалов, апробированная на известных материалах, находится в районе 2–3 ккал/моль, что естественно не достигает точности современных термодимических измерений, имеющих погрешность ≈ 0.1 ккал/моль, но является вполне достаточной для надежного предсказания новых молекулярных и кристаллических соединений.

2.3.3 Метод функционала плотности в физике конденсированных сред

Второй член оператора Кона–Шэма в выражении (2.21), ответственный за взаимодействие электронов с ядрами, подразумевает вычисление орбиталей для всех электронов рассматриваемой системы. Большинство же физико-химических свойств молекулярных и кристаллических систем, например образование химических связей, обусловлено электронами не всех оболочек, а только внешних. Интуитивно понятный подход, который призван облегчить вычисления, состоит в том, чтобы разделить электронные состояния остовных и валентных электронов (сами электроны при этом по-прежнему неразличимы). Первые – не участвуют в образовании химических связей, их электронные состояния как бы «заморожены». При исключении остовных электронов из (2.21), необходимо только вместо заряда ядер z_α ввести его эффективное значение, уменьшенное на заряд остовных электронов. Таким образом количество электронов, которые должны быть рассмотрены в явном виде, значительно уменьшается и, следовательно, уменьшается количество электронных состояний и размер базисного набора, в котором представлены орбитали Кона–Шэма. Взаимодействие между валентными электронами и эффективным зарядом ядра уже не является простым кулоновским взаимодействием, оно должно быть заменено экранированным кулоновским потенциалом. Для физического представления такого потенциала разработана модель псевдопотенциалов [177–179]. Соответствующее прибли-

жение широко используется для ускорения вычислений при расчете свойств конденсированных сред.

Существует множество возможностей выбора базисного набора для представления орбиталей Кона–Шэма, и решение о том, какой из них выбрать, зависит от общих характеристик электронной задачи и особенностей изучаемой системы. Для исследования конденсированных сред, в частности трехмерных и двумерных кристаллов, хорошим приближением является использование плоских волн. Поскольку кристаллические среды являются периодическими структурами, для них справедлива теорема Блоха [180],

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

связывающая свойства электрона в кристалле с его свойствами в элементарной ячейке, где $\psi_{\mathbf{k}}$ – спин-орбиталь, зависящая от волнового вектора \mathbf{k} , $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$ – функция с периодичностью потенциала кристаллической решетки с вектором трансляции \mathbf{r}' . Поэтому достаточно вычислять волновую функцию внутри элементарной ячейки, а не для всего твердого тела. Принимая во внимание тот факт, что периодическая функция $u_{\mathbf{k}}$ может быть представлена рядом Фурье, орбитали Кона–Шэма представляются бесконечной суммой плоских волн

$$\varphi_{\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (2.25)$$

где $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$ – вектора обратной решетки, удовлетворяющие условию $\mathbf{G}\mathbf{r}' = 2\pi m$, m из области целых чисел, $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ – коэффициенты разложения.

Используя теорему Блоха, задача вычисления бесконечно протяженных в пространстве множества электронных состояний преобразовывается в задачу вычисления конечного числа собственных состояний в бесконечном числе \mathbf{k} -точек, принадлежащих одной элементарной ячейке. Если поступать прямо и при построении электронной плотности интегрировать по всем возможным значения \mathbf{k} , то мы практически ничего не выигрываем при вычислениях. Однако спин-орбитали в близко расположенных \mathbf{k} -точках будут очень похожими,

а значит, можно взять волновую функцию в единственной k -точке. Известны несколько схем построения k -точечных сеток [181—183]. Наиболее действенным оказывается схема, предложенная Монхорстом и Паком [182]. Вызванная таким подходом расчетная ошибка может быть систематически уменьшена за счет увеличения плотности сетки k -точек. С увеличением размера элементарной ячейки (в т.ч. при построении суперячеек) объем зоны Бриллюэна уменьшается и требуется все меньше и меньше соответствующих точек. Начиная с определенного размера суперячейки, часто оправдано использование только одной k -точки.

Выводы по главе 2

Основные результаты данной главы сводятся к следующему:

- принципы атомистического квантово-механического моделирования в настоящее время составляют основу междисциплинарной области на стыке физики конденсированного состояния, физического материаловедения и физической химии и пригодны для расчетов определяемых электронной структурой характеристик конденсированных систем, которые можно представить в виде небольших атомных комплексов с периодическими граничными условиями;
- разумное понимание физических явлений, происходящих в наноразмерных материалах, невозможно осуществить без подходов и методов, которые описывают механизмы их протекания на атомарном уровне [184]; однако среди атомистических подходов не так много инструментов, дающих химическую точность вычислений, когда ошибка в определении длин связей $|\delta l| \leq 0.01 \text{ \AA}$ и энергий формирования $|\delta E_f| \leq 0.1 \text{ эВ}$. Аккуратный и обоснованный выбор обменно-корреляционного функционала в DFT расчетах позволяет достичь данной точности.

Глава 3. Предсказание устойчивости двумерных материалов и новых соединений на их основе с помощью DFT расчетов

Осуществимое с помощью DFT расчетов нахождение полных энергий молекулярных и конденсированных систем, в том числе тех, что относятся к классу низкоразмерных материалов и структур, имеет огромный потенциал для изучения электро- и теплопроводных, диффузионных, каталитических, адсорбционных, поверхностных и механических явлений [185]. В свете текущих исследований анализ полных энергий полезен для определения энергий когезии и целого ряда энергий формирования – родственных характеристик, демонстрирующих возможность существования той или иной конденсированной системы.

3.1 Энергетический критерий устойчивости на основе анализа DFT-вычисленных полных энергий

3.1.1 Бездефектные системы

Существование устойчивых связей между атомами в твердых телах подразумевает, что полная энергия периодической ячейки E_{tot} должна быть меньше совокупности соответствующих энергий такого же количества невзаимодействующих атомов E_{free} [186]. Энергии E_{tot} и E_{free} , как показано выше, могут быть получены в результате расчетов основных энергетических состояний с помощью первопринципного DFT. Разработанный теоретический формализм, подкрепленный богатым экспериментальным материалом, оказывается особо плодотворным в вопросах анализа свойств прочности и стабильности молекулярных и конденсированных систем. Чтобы определить E_{tot} выполняется расчет полной энергии интересующей элементарной ячейки с учетом периодических

граничных условий после того, как будет найдено ее релаксированное состояние. А для определения полной энергии свободного атома E_{free} выполняется серия отдельных расчетов: для каждого атома химического элемента из прошлой ячейки вычисляются энергии основного состояния в ячейке большего размера, что позволяет избежать взаимодействия между его изображением и другими атомами. Если $E_{tot} < \sum_{i=1}^N E_i^{free}$, где N – количество атомов в элементарной ячейке рассматриваемого химического соединения, то в этом случае можно говорить о том, что обязательное условие энергетической устойчивости выполняется, а величина абсолютной разности между ними может охарактеризовать степень стабильности различных соединений. Количественно это представляется энергией когезии (или полной энергией связи) [187–189]. Отметим, что именно когезия обуславливает существование химических соединений веществ в конденсированном состоянии. Энергия когезии, определяемая как [190–194]

$$E_{coh} = - \left(\frac{E(\{R_0\})}{N} - \frac{E(\{R \rightarrow \infty\})}{N} \right) = \frac{\sum_{i=1}^N E_i^{free} - E_{tot}}{N}, \quad (3.1)$$

является мерой устойчивости взаимодействующей атомной конфигурации (внутри периодической ячейки) R_0 относительно состояния свободных частиц (R). Очевидно, что чем выше абсолютное значение E_{coh} , тем большую работу необходимо совершить, чтобы удалить атомы на бесконечное расстояние и тем выше силы сцепления между ними. Поскольку $E_{tot} < 0$ и $E_{free} < 0$, то E_{coh} является существенно положительной величиной. Значения E_{coh} твердых тел варьируются от нескольких мэВ/атом до десятка эВ/атом [186]. Обзорные сведения об энергии когезии графена приведены в [195; 196], где теоретические оценки E_{coh} находятся в диапазоне от 7.2 до 7.9 эВ/атом. Определение (3.1) показывает однозначность вычисления E_{coh} .

Случается, что определенная относительно состояния нейтральных частиц (атомов) энергия когезии не всегда информативна с точки зрения практической интерпретации, что происходит при расчете энергетических характеристик

атомов внедрения, замещающих атомов и (или) вакансий. Иногда более подходящим выбором могут стать состояния атомов в термодинамической фазе простого вещества (например, атом кислорода в молекуле кислорода, атом лития в твердом веществе, атом бора в α -ромбоэдрическом боре, атом углерода в графите и т.д.), что позволяет определить так называемую энергию образования (ее еще называют энергия формирования, энергия формации). Энергия образования в пересчете на один атом [188; 197–200] есть

$$E_f = \frac{E_{tot} - \sum_{i=1}^N E_i^s}{N}, \quad (3.2)$$

где E_i^s – приведенные (в расчете на один атом) энергии атомов химического элемента в простых соединениях или химические потенциалы таких атомов μ_i . Энергия образования характеризует фазовую устойчивость [201] и показывает вероятность формирования исследуемого (нового) соединения из простых веществ. Если $E_f < 0$, то такое соединение считается энергетически устойчивым и может быть синтезировано при определенных условиях. В качестве пробного примера возьмем арсенид галлия, для которого существует хорошо проверенная экспериментальная база. Арсенид галлия, как известно, образуется из двух твердых веществ. Выполнив несколько вычислений энергий электронных состояний с помощью DFT с разными псевдопотенциалами и базисными наборами для полупроводникового арсенида галлия (GaAs), металлического галлия (Ga) и полуметаллического мышьяка (As) были получены, соответственно, E_{tot}^{GaAs} , E^{Ga} и E^{As} . Далее, применяя формулу (3.2) к расчету энергии формирования арсенида галлия из галлия и мышьяка, были получены значения в диапазоне $E_f = -0.66... - 0.76$ эВ, что очень хорошо согласуется с экспериментальными данными ($E_f = -0.73$ эВ [202]). Знак «-» указывает на экзотермический характер формирования арсенида галлия. Вычисление энергий формирования новых соединений, существующих на «кончике пера», имеет важную предсказательную силу и помогает осуществить направленный экспериментальный поиск. Последнее обстоятельство было с успехом продемонстрировано, когда на основе

вычисленных энергий образования сначала были предсказаны [104], а впоследствии успешно синтезированы алмазы [203–205].

В случае, когда речь идет об образовании новых ДМ, в общем случае неоднородного химического состава и в особенности гетероструктур на их основе, вычисление энергии образования по формуле (3.2) затруднено, а ее физический смысл может измениться. Как упоминалось выше, это связано с тем, что энергия образования определяется по отношению к некоторым референтным (эталонным) системам, из которых может быть «изготовлен» новый материал. Как правило, именно такая референтная система является наиболее легко обнаруживаемой. Но выбор таких систем среди ДМ ограничен и поэтому зачастую своеволен. В большинстве расчетных задач, имеющих отношение к семейству углеродных ДМ (графен, графенилен и их производные), за референтную фазу углерода принимается графит, а в качестве E_i^s из формулы (3.2) берется химический потенциал атома углерода в графите.

Выбор для планарных наноматериалов, образованных из атомов бора, становится уже не столь очевидным. Это связано с тем, что бор не имеет слоистого наноматериала сродни графиту. В работах [206; 207] структурной единицей монослойных борофеновых материалов выступает трехмерный атомный кластер в форме икосаэдра B_{12} . Пространственно-периодическое расположение кластера B_{12} определяет ту или иную аллотропную форму простого бора [208], наиболее известной из которой является α -ромбоэдрический кристаллический бор (α -B). Химический потенциал атома бора μ_i в α -B использовался для вычисления энергий образования в двумерных борофенах [206; 207]. В работе [209] применяются другие эталоны – бездефектные уединенные монослои t -B, α -B и β -B борофенов, а за химический потенциал атома бора берутся приведенные энергии атома бора в таких структурах. В [210] для расчета энергий образования борофенов с большими порами используется энергия атома бора в двумерном t -B борофене. Такая же референтная система используется для вычисления энергий образования в целом семействе других борофенов, представленных в [211]. Встречаются также работы исключаящие всякое упоминание о выбранном эталоне [212; 213].

Отметим, что для объемных материалов [201] за химический потенциал бора принималась энергия, приходящаяся на один атом бора в кристаллической ромбоэдрической α -фазе.

Ситуация с анализом энергетической устойчивости наноматериалов может дополнительно усложниться, если ДМ будут образовывать вертикальные или латеральные гетероструктуры. Очевидно, что ограничений применять определение (3.1) для вычисления энергии когезии таких гетероструктур не существует за исключением того обстоятельства, что в них должны преобладать силы одной (химической) природы. В противном случае сравнение с другими материалами теряет всякий смысл. Поэтому данное определение должно применяться для анализа сил сцепления в многослойных двумерных гетероструктурах, удерживаемых ковалентными связями [104; 110; 117; 200; 214; 215].

Если в мультислойных ковалентно-связанных гетероструктурах силы химической природы действуют как внутри отдельных монослоев, так и между ними, то в слабосвязанных слоистых соединениях монослои удерживаются силами межатомного взаимодействия с энергией 10–20 кДж/моль [59; 64; 69; 216–221] и ковалентного связывания между слоями не происходит (см. Главу 1). В качестве эталонных систем в таких гетероструктурах чаще выбирают отдельные монослои [222–224], а выражение для энергии образования (в расчете на площадь взаимодействующего контакта между монослоями S) приобретает вид

$$E_f = \frac{E_{tot} - \sum_{i=2}^N E_N^{mono}}{S}, \quad (3.3)$$

где E_N^{mono} – полная энергия элементарной ячейки каждого монослоя в отдельности, N – количество монослоев в гетероструктуре, E_{tot} – полная энергия элементарной ячейки всей системы, а площадь взаимодействующего контакта между монослоями, как правило, является площадью элементарной ячейки. Получающиеся при этом значения E_f для группы халькогенидов переходных металлов слабо зависят от их электронной структуры и находятся вблизи 20 мэВ/Å². Другие значения энергии образования могут свидетельствовать о

преобладании в межслойных связях орбитальной гибридизации и (или) электростатических взаимодействий [59; 63; 64]. Группировка энергий разных ДМ вблизи некоторых значений дает основания к построению современных классификаций ДМ. Таким образом, вычисление энергии формирования с помощью формулы (3.3) позволяет судить о природе межслойного ВДВ взаимодействия, а также косвенно оценивать силы сцепления в слоистых соединениях. В этом случае вероятность образования мультивертикальной структуры подразумевается происходящей не из простых веществ, а из готовых монослоев.

Проблему выбора химического потенциала усугубляет путаница с зачастую вольным употреблением встречающихся в литературе терминов «энергия когезии», «энергия образования» и «энергия связи». Не всегда аккуратный подход к расчету этих величин искажает физический смысл и затрудняет понимание. Так, например, энергия когезии имеет отрицательный знак в работах [201; 225–229] вследствие перемены слагаемых в числителе формулы (3.1). В ряде работ говорится просто об энергии связи E_b . При этом в некоторых работах отрицательное значение этой энергии является признаком устойчивости соединения [70; 214; 230–236], а в других наоборот, соединения, демонстрирующие стабильность при определенных условиях, характеризуются положительными E_b [237–241]. Определяют энергию связи, чаще всего, как выражение для энергии когезии (3.1). (Используя E_b , пытаются показать, что тем выше ее значение по абсолютной величине, тем устойчивее рассматриваемая система). Если нулевой уровень энергии соответствует распаду системы, энергия связи E_b должна быть отрицательной для стабильных атомных конфигураций. Встречаются также параметрические модели для описания энергии связи [242; 243]. Они основаны на представлении об энергии связи как о величине, складываемой из энергий составляющих материал атомов с разными координационными числами. Применение данного подхода к пористым двумерным борофенам приводит к таким же значениям энергий связи [243], что были получены в рамках перечисленных выше подходов.

Подход, используемый в валентно-орбитальном приближении и развитый в работах Харрисона [244–246], успешно перенесен на низкоразмерные системы Давыдовым [247; 248] и определяет смысл этой величины иначе и существенным образом отличает ее от энергии когезии. В действительности энергия когезии отличается от энергии связи на величину, отображающую перевод электрона из s - в p -состояние для возникновения sp^2 и sp^3 гибридизированных орбиталей. В работе [248] подчеркивается, что энергия когезии зависит от энергии изолированного атома.

3.1.2 Системы с точечными дефектами

Концепция расчетов электронной структуры и детерминированная энергия образования могут давать плодотворные результаты в нахождении закономерностей распределения точечных дефектов в обсуждаемых материалах. В обзоре [249] конституировано, что для известной в ходе DFT расчетов полной энергии суперячейки исследуемого материала с дефектом типа вакансии (или типа внедрение) E_{tot}^{def} , а также известной полной энергией той же бездефектной суперячейки E_{tot} и химических потенциалов удаленных (или внедренных) атомов μ_i , выражение для энергии образования E_f^{def} таких точечных дефектов имеет вид

$$E_f^{def} = E_{tot}^{def} - E_{tot} \pm \sum_{i=1}^N \mu_i, \quad (3.4)$$

где N – число удаленных (или внедренных) атомов одного и того же типа, создающих точечные вакансионные дефекты. Для дефекта типа вакансии перед суммой ставится знак «плюс», а для типа внедрение знак «минус». Далее, если речь идет о вакансионном дефекте будет использован индекс vac вместо def , а для обозначения дефекта внедрения применяется индекс imp .

Выражение (3.4) широко используется для описания вероятностей образования незаряженных вакансий в объемных и двумерных материалах [188; 197; 201; 202; 209; 250; 251]. На основе сравнения энергий образования вакансий, образованных поочередным удалением разных атомов в многокомпонентных системах, можно сделать вывод о наиболее вероятных путях образования вакансионных дефектов. Вероятность формирования вакансий будет выше у той подрешетки, для которой величина E_f^{vac} будет отрицательна и выше по абсолютному значению. Отрицательные значения E_f^{vac} могут свидетельствовать о том, что содержать вакансию атома рассматриваемого типа энергетически более выгодно, чем находится с этим атомом в связи, и наоборот:

$$E_f^{vac} > 0 \Leftrightarrow |E_{tot}^{vac} + \mu_i| < |E_{tot}|, E_f^{vac} < 0 \Leftrightarrow |E_{tot}^{vac} + \mu_i| > |E_{tot}|. \quad (3.5)$$

Вычисленные значения энергии формирования одиночной вакансии в графене варьируются от 7.5 до 8.1 эВ [185] в зависимости от выбора атомистического подхода. Это означает, что для создания одиночной вакансии в бездефектном графене необходимо сообщить соответствующую порцию энергии. При удалении (внедрении) более одного атома есть смысл указывать энергию образования вакансий в приведенном виде, т.е. отнесенную на атом.

Развивая рассуждение дальше легко показать, что в случае занятия вакансионного места чужеродным атомом полная энергия системы E_{tot}^{rep} , вообще говоря, может измениться как в большую, так и в меньшую сторону, что в свою очередь, позволяет говорить об энергии образования примеси замещения или кратко энергии замещения E_f^{rep} . По физическому смыслу вклад в эту величину, помимо E_{tot}^{rep} и E_{tot} , должны давать также состояния нейтральных замещенного *vac* и замещающего *imp* атомов [252], т.е. [195; 249]

$$E_f^{rep} = E_{tot}^{rep} - E_{tot} + \sum_{i=1}^N \mu_i^{vac} - \sum_{j=1}^M \mu_j^{imp}. \quad (3.6)$$

Но и для систем с точечными дефектами встречаются случаи вольной трактовки энергии образования дефекта и энергии замещения, отличающиеся

от описанного выше подхода. В ряде работ [253–255], вообще, не применяются химические потенциалы, а в [256] в качестве референтной системы для серы используют изолированный атом. Та величина, которая названа энергией образования вакансии на самом деле не является таковой, поскольку не соответствует определению (3.4), где должны применяться состояния атомов в простых соединениях. Чаще всего такие грубые приближения используются для двумерных многокомпонентных систем, как-то дихалькогениды переходных металлов, h -BN и др., где установлению химических потенциалов удаленных (или внедренных) атомов не уделяется должного внимания. Чтобы преодолеть данную нелогичность следует использовать более точный подход. Рассмотрим его на примере h -MoS₂ [257; 258]. Его химический потенциал μ_{MoS_2} зависит от химических потенциалов молибдена μ_{Mo} и серы μ_S и удовлетворяет соотношению (на одну элементарную ячейку)

$$\mu_{MoS_2} = \mu_{Mo} + 2\mu_S. \quad (3.7)$$

Минимально возможный химический потенциал μ_S^{min} определяют с использованием предыдущего соотношения (3.7):

$$2\mu_S^{min} = \mu_{MoS_2} - \mu_{Mo}^{max}, \quad (3.8)$$

где μ_{Mo}^{max} – приведенная на атом полная энергия молибдена, формирующего простую объемноцентрированную кубическую решетку. Аналогично максимальное значение химического потенциала серы μ_S^{max} соответствует приведенной полной энергии серы в форме орторомбического кристалла. Обе эти энергии, как отмечалось выше, доступны для получения в рамках DFT концепции электронной структуры. Таким образом становится известным интервал, внутри которого находится значение химического потенциала определенного атома при рассмотрении конкретной двумерной двухкомпонентной системы. Похожие схемы для отыскания химических потенциалов, но приложенных к другим материалам, можно встретить, например, в [259] или [201].

3.2 Динамический критерий устойчивости

Несмотря на преобладающую роль низкотемпературной когезии в существовании конденсированного состояния вещества, величина ее энергии не дает представлений о температурных, энтропийных и колебательных вкладах. Колебательную задачу в большинстве случаев удастся решить при условии, что максимальные смещения атомов из положений равновесия малы по сравнению с межатомным расстоянием. Например, для кристалла нитрида галлия при комнатной температуре среднеквадратичное смещение атомов, по данным рентгеноструктурного анализа, не превышает 5 % [260]. Тогда исследуемое конденсированное вещество, кристалл, можно рассматривать как систему точечных масс, что связаны между собой некоторыми квазиупругими силами. Ее гамильтониан складывается из потенциальных энергий взаимодействия выделенной частицы l массой m со всеми остальными и кинетических энергий этих частиц. Первая легко раскладывается в ряд Тейлора по степеням смещений u_α^l

$$U = U_0 + \sum_{l,\alpha} c_\alpha^l u_\alpha^l + \frac{1}{2} \sum_{l',\alpha\beta} c_{\alpha\beta}^{l''} u_\alpha^l u_\beta^{l'} + O(u^3), \quad (3.9)$$

где U_0 – потенциальная энергия кристалла в отсутствии смещений частиц, c_α^l – силовые постоянные первого порядка ($-c_\alpha^l$ есть α -компонента силы, действующей на выделенный атом), $c_{\alpha\beta}^{l''}$ – силовые постоянные второго порядка. В гармоническом приближении членами третьего и более высоких порядков пренебрегают. Анализ показывает, что в данном разложении только второй член остается ненулевым. Получающийся при этом гармонический гамильтониан

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{l',\alpha\beta} c_{\alpha\beta}^{l''} u_\alpha^l u_\beta^{l'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} m^l \dot{u}_\alpha^l \dot{u}_\alpha^l \quad (3.10)$$

из-за наличия перекрестных членов требует перехода к нормальным координатам. Дифференцирование гамильтониана (3.10) по компонентам импульса и смещений частицы дает закон движения в следующей форме:

$$m_l \ddot{u}_\alpha^l = - \sum_{l', \beta} \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} u_\beta^{l'} = F_\beta^{l'}, \quad (3.11)$$

где $F_\beta^{l'}$ – компонента силы, действующей на атом l' в направлении β и возникающей вследствие смещения атома l в направлении α ; $\frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}}$ есть расчетное выражение для силовых постоянных второго порядка.

Решение уравнения движения (3.11) ищется в форме проходящей через решетку плоской волны с амплитудой u_α^0

$$u_\alpha^l = u_\alpha^0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}^l)}. \quad (3.12)$$

Временная зависимость подчиняется простому экспоненциальному закону $e^{i\omega t}$, а смещения атомов во всем кристалле должны соответствовать смещениям атомов в одной элементарной ячейке (вектор \mathbf{k} пробегает значения первой зоны Бриллюэна). Подстановка решения в виде (3.12) в уравнение движения (3.11) дает уравнение на собственные значения

$$\omega^2 u_\alpha^0 = D_{\alpha\beta}^{ll'} u_\beta^0, \quad (3.13)$$

где

$$D_{\alpha\beta}^{ll'} = \frac{1}{\sqrt{m^l m^{l'}}} \sum_{ll'} \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}^{l'} - \mathbf{r}^l)} \quad (3.14)$$

есть динамическая матрица твердого тела.

Ключевой вопрос динамики решетки – определение силовых констант $c_{\alpha\beta}^{ll'}$ как вторых производных от энергии взаимодействия (3.9) – может быть решен с помощью нахождения вторых производных от «квантово-механической» энергии электронной подсистемы E_e (2.16) (или (2.18) в приближении DFT) по отношению к двум атомным смещениям. Ниже записаны условие достижения равновесной геометрии и выражение для нахождения силовых констант $c_{\alpha\beta}^{ll'}$ из первопринципных расчетов

$$\mathbf{F}^l = -\frac{\partial E_e}{\partial \mathbf{R}^l} = -\left\langle \psi_i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}^l} \right| \psi_i \right\rangle = \left(-\int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{\partial V_{en}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{R}^l} d\mathbf{r}_1 \right) \rightarrow 0, \quad (3.15a)$$

$$\frac{\partial^2 E_e}{\partial \mathbf{R}^l \partial \mathbf{R}^{l'}} = -\frac{\partial \mathbf{F}^l}{\partial \mathbf{R}^{l'}} = \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}^{l'}} \frac{\partial V_{en}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}^l} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{en}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}^l \partial \mathbf{R}^{l'}} d\mathbf{r}. \quad (3.15b)$$

В отличие от первого уравнения (3.15a) члены, включающие производные волновых функций в (3.15b), не обращаются в нуль, поэтому помимо вычислений зарядовой плотности основного состояния $\rho(\mathbf{r}_1)$ необходимо вычислить линейный отклик системы на смещение положения атомов (ядер). Это достигается путем сообщения атомам малых смещений из положений равновесия или же с помощью теории возмущений волновой функции. Наконец, секулярное уравнение динамической матрицы позволяет находить частоты собственных мод рассматриваемой системы ω^2 , соответствующие данному волновому вектору \mathbf{k} . Таким образом, динамические свойства системы в гармоническом приближении можно вывести путем решения задачи на собственные значения динамической матрицы.

Для известных устойчивых кристаллов, находящихся в отсутствие внешних воздействий, потенциальная энергия при любых смещениях составляющих ее частиц всегда возрастает. В гармоническом приближении это эквивалентно условию, что энергии всех мод колебаний имеют действительные положительные значения [261]. Однако в ходе фазовых переходов или при моделировании принципиально новых соединений, в решении уравнения на собственные значения динамической матрицы могут появиться мнимые частоты или отрицательные собственные значения. Если обойти тривиальный случай низкой точности вычислений, приводящий к численным артефактам и просто исправляемый усилением соответствующих расчетных критериев, то наличие мнимой моды должно свидетельствовать о динамической неустойчивости системы. В этом случае атомные смещения вблизи равновесных положений уменьшают потенциальную энергию.

Частоты собственных колебаний, выведенные в рамках первопринципных расчетов в приближении нулевой температуры, дают важные сведения

о тепловых процессах системы в широком температурном диапазоне. Термодинамические соотношения связывают свободную энергию Гельмгольца F , энтропию S и объемную теплоемкость C_V с вычисленными частотами собственных колебаний (как функцию температуры) в гармоническом приближении следующим образом [262]:

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega(\mathbf{k}) + k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - \exp(-\hbar \omega(\mathbf{k}) / k_B T)), \quad (3.16a)$$

$$S = -k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - \exp(-\hbar \omega(\mathbf{k}) / k_B T)) - \frac{1}{T} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{\exp(\hbar \omega(\mathbf{k}) / k_B T) - 1}, \quad (3.16b)$$

$$C_V = \sum_{\mathbf{k}} k_B \left(\frac{\hbar \omega(\mathbf{k})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega(\mathbf{k}) / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega(\mathbf{k}) / k_B T) - 1)^2}. \quad (3.16b)$$

3.3 Механический критерий устойчивости

Механический критерий устойчивости налагает на компоненты тензора модулей упругости определенные численные взаимосвязанные условия. Установленные впервые для объемных кристаллов, способных к упругому отклику на однородные деформации, они вновь приобретают актуальность в связи с необходимостью (и возможностью) создания материалов с заданными свойствами. Формально задача отыскания набора условий для упругих постоянных объемных кристаллов является решенной для всех классов симметрии. В классических работах, как-то [263] или [264], механически устойчивое состояние кристалла сопоставляется тому обстоятельству, что матрица упругих постоянных

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

должна быть положительно-определенной, симметричной и вещественной матрицей. Например, для кубической кристаллической системы требуется, чтобы $c_{11} - c_{12} > 0$, $c_{11} + 2c_{12} > 0$ и $c_{44} > 0$. Если хотя бы одно из этих неравенств не выполняется, то кристалл считается механически неустойчивым.

Как определять значения упругих постоянных ДМ и ВГ с учетом их ограниченной толщины с помощью оригинальных и известных модифицированных подходов, чтобы можно было впоследствии сопоставить их величины с выводами, полученными в работах [263] или [264], будет показано в следующей Главе.

Выводы по главе 3

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [34; 117; 215; 221; 233; 265—273] и сводятся к следующему:

- энергия когезии твердого тела и энергии формирования новых структур и дефектов в них могут быть выведены непосредственно из значений полных энергий, полученных, в свою очередь, из DFT расчетов электронной структуры; при этом абсолютные значения полной энергии, рассчитанные с использованием разных функционалов, разложений волновых функций, пакетов программ компьютерного моделирования сравнению не подлежат;
- употребление термина «энергия связи» для двумерных материалов и вертикальных гетероструктур на их основе не стандартизировано и в ряде случаев препятствует надежному сравнению результатов, полученных из разных источников;
- высокие значения энергии когезии и отрицательные значения энергии образования предсказанных материалов и структур, вычисленные с помощью формул (3.1) и (3.2), свидетельствуют о выполнении энергетического критерия устойчивости;
- отсутствие отрицательных собственных значений (частот собственных колебаний) секулярного уравнения динамической матрицы (3.14) предсказанных материалов и структур свидетельствует о выполнении динамического критерия устойчивости;
- выполнение условий механической стабильности Борна, накладывающего на компоненты тензора модулей упругости взаимозависимые условия [263] вкупе с двумерным представлением этих компонент, и удовлетворение энергетического и динамического критериев устойчивости представляется эффективным и надежным вариантом предска-

зания новых материалов, реализованным полностью с помощью DFT расчетов электронной структуры.

Глава 4. Классическое, современное и оригинальное представление упругих характеристик двумерных материалов и вертикальных гетероструктур

4.1 Особенности математического формализма при переходе от объемных кристаллических материалов к двумерным наноматериалам

Упругие и механические характеристики ДМ и ВГ на их основе, наравне с устойчивостью, представляют ключевой интерес для целей изучения ионного транспорта в наноканалах и нанопорах. Эти характеристики важны для гибкой наноэлектроники, а также при создании новых композитных материалов с улучшенными свойствами. Между тем, сведения об упругих характеристиках даже простых углеродных наносистем, как-то графенов и углеродных нанотрубок, крайне противоречивы. Не исследовано, в частности, как изменяются (и изменяются ли?) модули упругости нанолент при их сворачивании в нанотрубки. Относительно самих нанотрубок также не все ясно: одни авторы считают, что с увеличением диаметра нанотрубки при фиксированной длине модуль Юнга возрастает [274], другие утверждают прямо противоположное [275]. Некоторые, вообще, доказывают, что упругие свойства нанотрубок не зависят от их диаметра и хиральности [276]. Численные значения модуля Юнга как нанолент [277–279], так и нанотрубок [274–276; 280; 281], полученные экспериментально и с применением атомистических моделей различаются в разы. Причина указанных противоречий, на наш взгляд, состоит в том, что понятие площади поперечного сечения, на которую действует деформирующая сила растяжения/сжатия для однослойных нанолент и нанотрубок, в этом случае становится неопределенным. Понимание этого обстоятельства побуждает исследователей переходить от расчета модуля Юнга в классическом понимании к отысканию так называемого «псевдомодуля Юнга», рассчитываемого как отношение деформирующей силы растяжения/сжатия, действующей на ширину недеформированной струк-

туры, к относительному изменению ее длины [282; 283]. В цитируемых работах псевдомодули Юнга для нанолент и нанотрубок рассчитывались, исходя из предварительных расчетов энергии упругой деформации.

Отказ от некорректных объемных представлений о деформациях растяжения/сжатия в двумерных и однослойных тубулярных структурах помогает снять данные противоречия, но предполагает новое определение для основных упругих характеристик – модуля Юнга и коэффициента Пуассона. Последние могут быть определены по известным правилам кристаллофизики через упругие податливости [284]

$$E_{2D}(\mathbf{n}) = \frac{1}{s_{ijkl}n_i n_j n_k n_l}, \quad (4.1)$$

$$\sigma_{2D}(\mathbf{n}, \mathbf{m}) = -\frac{s_{ijkl}m_i m_j n_k n_l}{s_{pqrs}n_p n_q n_r n_s}, \quad (4.2)$$

где s_{ijkl} – компоненты тензора упругих податливостей (или постоянных гибкостей); n – компоненты единичного вектора \mathbf{n} , направленного вдоль оси растяжения/сжатия; m – компоненты единичного вектора \mathbf{m} , перпендикулярного направлению растяжению/сжатия.

В случае двумерных упругих сред компоненты s_{ijkl} должны описывать упругий отклик при действии деформирующей силы на единицу длины, при этом сам тензор упругих податливостей является двумерным тензором четвертого ранга. Форма матриц упругих податливостей ($s_{\alpha\beta}$) может быть легко получена путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [264; 285]. Для ДМ классов точечной симметрии $6/m\bar{3}m$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$, к которым относятся наиболее симметричные простейшие графены [286] и графенилен [287], они имеют следующий вид¹:

¹При переходе от тензорных обозначений к матричным латинские символы обычно заменяются на греческие. Приняты следующие правила перехода от тензорных обозначений к матричным путем свертки по парам симметричных индексов в следующем виде: $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; 12 и $21 \rightarrow 3$. Элементы матриц с индексами 4 и 5 в низкоразмерных планарных и тубулярных структурах отсутствуют, индекс 6 заменяется на 3. В этой (4.4) и других матрицах внизу справа в круглых скобках указано число независимых компонентов соответствующего тензора.

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}_{(2)} . \quad (4.3)$$

Исходя из классификации ДМ, основанной на том факте, что они являются прообразом сеток Кеплера [23; 265], следует определить еще несколько важных классов симметрии, охватывающих большой круг известных ДМ и ВН на их основе:

– класс $4mm$ (октаграфен [288] или двумерный кристалл в форме сетки Кеплера 48^2 в терминологии, используемой Р. Браже [23; 265])

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & s_{33} \end{pmatrix}_{(3)} ; \quad (4.4)$$

– класс 4 (двухкомпонентные ДМ со структурой октаграфена, но разными соседствующими атомами)

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{12} & s_{11} & -s_{13} \\ s_{13} & -s_{13} & s_{33} \end{pmatrix}_{(4)} ; \quad (4.5)$$

– классы mtt , $mt2$ (борофены [228])

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{22} & 0 \\ 0 & 0 & s_{33} \end{pmatrix}_{(4)} ; \quad (4.6)$$

– класс 1 (ДМ на основе сеток Кеплера 3^34^2 и 3^46 [23; 265])

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} \end{pmatrix}_{(6)} . \quad (4.7)$$

Матрица $s_{\alpha\beta}$ является неособенной. Обратная к ней матрица модулей упругости $c_{\alpha\beta}$ тоже имеет видимый физический смысл, а ее элементы чаще встречаются при описании механических свойств упругих сред по сравнению с податливостями (гибкостями). Связь упругих податливостей $s_{\alpha\beta}$ и модулей упругости $c_{\alpha\beta}$ задается формулой [284]

$$s_{\alpha\beta} = \frac{(-1)^{\alpha+\beta} \Delta c_{\alpha\beta}}{\Delta^c}, \quad (4.8)$$

где Δ^c – определитель из коэффициентов модулей упругости, а $\Delta c_{\alpha\beta}$ – минор, получающийся из этого определителя зачеркиванием α -й строки и β -го столбца. Ниже представлены матрицы, элементами которой являются свернутые компоненты модулей упругости $c_{\alpha\beta}$ материалов тех же классов симметрии:

– классы $6/m\bar{3}m$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)} ; \quad (4.9)$$

– класс $4mm$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)} ; \quad (4.10)$$

– класс 4

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{11} & -c_{13} \\ c_{13} & -c_{13} & c_{33} \end{pmatrix}_{(4)} ; \quad (4.11)$$

– классы mmm , $mm2$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix} \quad ; \quad (4.12)$$

(4)

– класс 1

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} \end{pmatrix} \quad . \quad (4.13)$$

(6)

Применение формулы (4.8) приводит к следующим выражениям связи для рассмотренных классов симметрий ДМ и ВГ на их основе:

– классы $6/mmm$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$

$$s_{11} = \frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad (4.14a)$$

$$s_{12} = -\frac{c_{12}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad (4.14b)$$

– класс $4mmm$

$$s_{11} = \frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad (4.15a)$$

$$s_{12} = -\frac{c_{12}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad (4.15b)$$

$$s_{33} = \frac{1}{c_{33}}; \quad (4.15b)$$

– класс 4

$$s_{11} = \frac{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}{(c_{11} + c_{12})((c_{11} - c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2)}, \quad (4.16a)$$

$$s_{12} = -\frac{c_{13}^2 + c_{12}c_{33}}{(c_{11} + c_{12})((c_{11} - c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2)}, \quad (4.16b)$$

$$s_{13} = \frac{c_{13}}{2c_{13}^2 + (c_{12} - c_{11})c_{33}}, \quad (4.16b)$$

$$s_{33} = \frac{c_{11} - c_{12}}{(c_{11} - c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}; \quad (4.16g)$$

– классы mmm , $mm2$

$$s_{11} = \frac{c_{22}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}, \quad (4.17a)$$

$$s_{12} = -\frac{c_{12}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}, \quad (4.17б)$$

$$s_{22} = \frac{c_{11}}{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}, \quad (4.17в)$$

$$s_{33} = \frac{1}{c_{33}}; \quad (4.17г)$$

– класс 1

$$s_{11} = \frac{c_{23}^2 - c_{22}c_{33}}{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}, \quad (4.18a)$$

$$s_{12} = -\frac{c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33}}{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}, \quad (4.18б)$$

$$s_{13} = \frac{c_{13}c_{22} - c_{12}c_{23}}{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}, \quad (4.18в)$$

$$s_{22} = \frac{c_{13}^2 - c_{11}c_{33}}{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}, \quad (4.18г)$$

$$s_{23} = -\frac{c_{12}c_{13} - c_{11}c_{23}}{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}, \quad (4.18д)$$

$$s_{33} = \frac{c_{12}^2 - c_{11}c_{22}}{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}; \quad (4.18е)$$

Далее прямое использование формул (4.1) и (4.2) позволяет получить двумерные $2D$ модули Юнга и коэффициенты Пуассона в направлении интересующего вектора \mathbf{n} . На рис. 4.1 изображен порядок установки кристаллических решеток некоторых ДМ относительно выбранных кристаллографических направлений и кристаллофизических осей x_1 и x_2 . Направления $[01]$ и $[0\bar{1}]$ эквивалентны и могут быть обозначены как $\langle 01 \rangle$. Аналогичным образом эквивалентные направления $[10]$ и $[\bar{1}0]$ могут быть обозначены как $\langle 10 \rangle$, а группа направлений $[11]$, $[\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1]$ и $[1\bar{1}]$ как $\langle 11 \rangle$. Для графена, например, направления $\langle 01 \rangle$ и $\langle 10 \rangle$ являются общепринятыми для него ориентациями «зигзаг» и «кресло», соответственно. Поскольку для других ДМ форма краев отличается

от зигзагообразной и кресельной, данные названия не применяются и удобно пользоваться именно выбранными кристаллографическими обозначениями направлений. Указанные на рис. 4.1 особые направления, как правило, являются предельными для анализа степени анизотропии упругих свойств. Для некоторых наиболее симметричных материалов механические свойства характеризуются упругой изотропией и достаточно одного значения 2D модуля Юнга (в любом направлении), чтобы дать полную характеристику эластичному отклику.

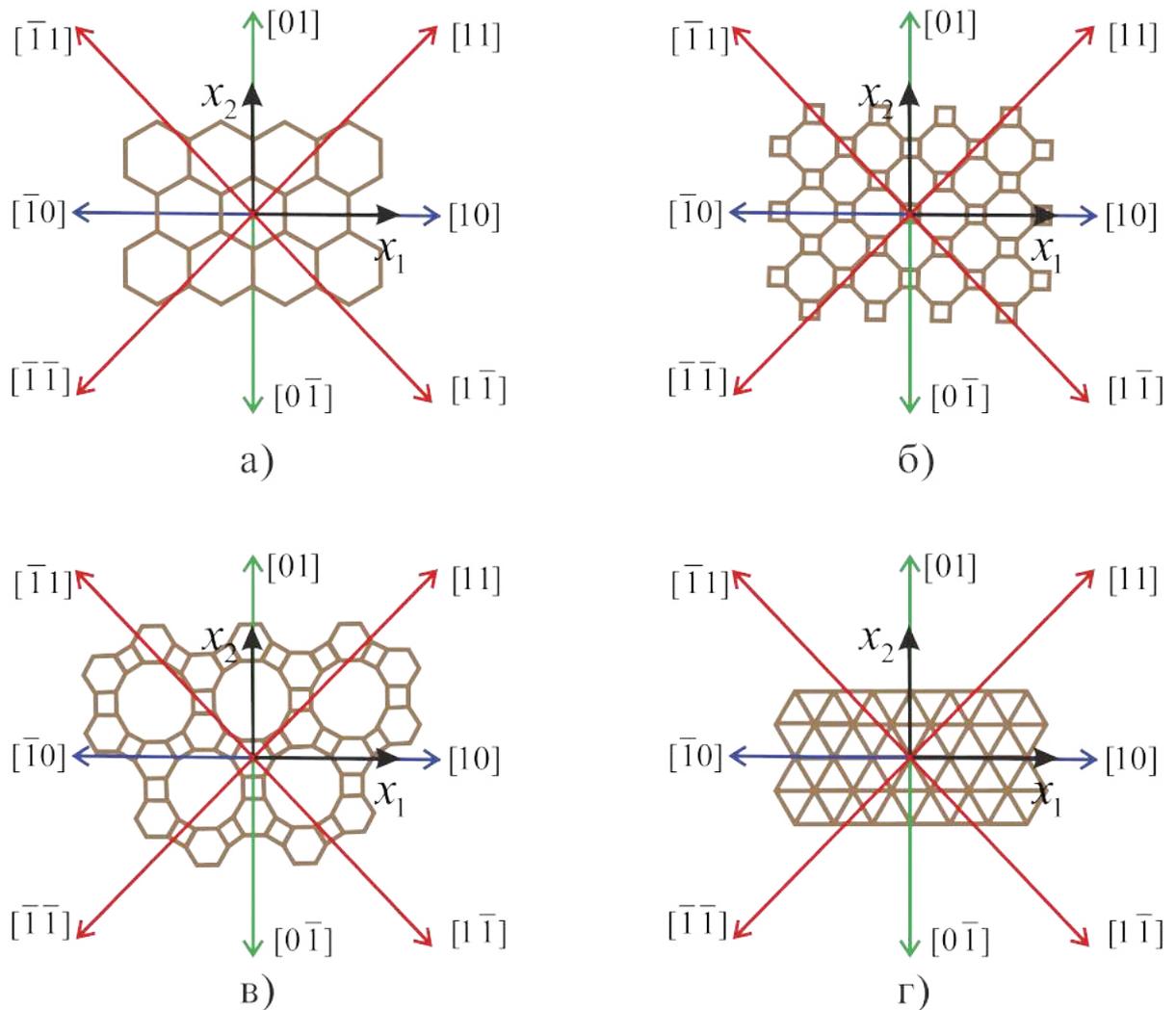


Рисунок 4.1 — Схема установки кристаллических решеток графена (а), октаграфена (б), графенилена (в) и полоскового борофена (г) относительно особых кристаллографических направлений $[01]$, $[0\bar{1}]$, $[10]$, $[\bar{1}0]$, $[11]$, $[\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1]$, $[1\bar{1}]$ и кристаллофизических осей x_1 и x_2 .

ДМ классов симметрий $6/mmm$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$, как-то простейшие графены, обладают упругой изотропией в направлениях $\langle 01 \rangle$ и $\langle 10 \rangle$. Для

них подстановка s_{11} , s_{12} из (4.14а), (4.14б) в формулы (4.1) и (4.2) приводит к следующим выражениям для 2D модуля Юнга

$$E_{2D}^{(10)} = E_{2D}^{(01)} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}} \quad (4.19)$$

и коэффициента Пуассона

$$\sigma_{2D}^{(10)} = \sigma_{2D}^{(01)} = \frac{c_{12}}{c_{11}}. \quad (4.20)$$

ДМ типа октаграфена принадлежат к классу симметрии $4mm$ и отличаются упругой анизотропией вдоль направлений $\langle 01 \rangle$ (или $\langle 10 \rangle$) и $\langle 11 \rangle$. Их установка относительно кристаллофизических осей показана на рис. 4.1 (б). Для характерных кристаллографических направлений подстановка s_{11} , s_{12} , s_{33} из (4.15а), (4.15б), (4.15в) в формулы (4.1) и (4.2) в этом случае приводит к следующим выражениям:

$$E_{2D}^{(10)} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad (4.21а)$$

$$E_{2D}^{(11)} = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33}}{4(c_{11} + c_{12}) + 2c_{33}}; \quad (4.21б)$$

$$\sigma_{2D}^{(10)} = \frac{c_{12}}{c_{11}}, \quad (4.22а)$$

$$\sigma_{2D}^{(11)} = \frac{2(c_{11} + c_{12}) - c_{33}}{2(c_{11} + c_{12}) + c_{33}}. \quad (4.22б)$$

Этими выражениями может быть описан упругий отклик октаграфена и сродных ему материалов. Если же подобный тип атомной компоновки будет положен в основу ДМ, содержащих несколько различных атомов, то симметрия структуры будет понижена. Для класса симметрии 4, описывающей двухкомпонентную структуру октаграфена, 2D модули Юнга и коэффициенты Пуассона принимают вид:

$$E_{2D}^{\langle 10 \rangle} = \frac{(c_{11} + c_{12}) ((c_{11} - c_{12}) c_{33} - 2c_{13}^2)}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}, \quad (4.23a)$$

$$E_{2D}^{\langle 11 \rangle} = \frac{(c_{11} + c_{12}) ((c_{11} - c_{12}) c_{33} - 2c_{13}^2)}{4c_{11}^2 + 2c_{33}c_{11} - 2(2c_{12}^2 + c_{33}c_{12} + 2c_{13}^2)}; \quad (4.23b)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 10 \rangle} = \frac{c_{13}^2 + c_{12}c_{33}}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}, \quad (4.24a)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 11 \rangle} = \frac{2c_{11}^2 - c_{33}c_{11} - 2c_{12}^2 + 2c_{13}^2 + c_{12}c_{33}}{2c_{11}^2 + c_{33}c_{11} - 2c_{12}^2 - 2c_{13}^2 - c_{12}c_{33}}. \quad (4.24b)$$

Ниже представлены результаты еще для двух наименее симметричных классов орторомбической и триклинной систем. Получаем для класса mmm

$$E_{2D}^{\langle 10 \rangle} = \frac{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}{c_{22}}, \quad (4.25a)$$

$$E_{2D}^{\langle 01 \rangle} = \frac{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}{c_{12}}, \quad (4.25b)$$

$$E_{2D}^{\langle 11 \rangle} = \frac{(c_{12}^2 - c_{11}c_{22}) c_{33}}{4c_{12}^2 + 2c_{33}c_{12} - c_{22}c_{33} - c_{11}(4c_{22} + c_{33})}; \quad (4.25b)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 10 \rangle} = \frac{c_{12}}{c_{11}}, \quad (4.26a)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 01 \rangle} = \frac{c_{12}}{c_{22}}, \quad (4.26b)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 11 \rangle} = \frac{4c_{12}^2 - 2c_{33}c_{12} + c_{22}c_{33} + c_{11}(c_{33} - 4c_{22})}{4c_{12}^2 + 2c_{33}c_{12} - c_{22}c_{33} - c_{11}(4c_{22} + c_{33})}. \quad (4.26b)$$

и для класса 1

$$E_{2D}^{\langle 10 \rangle} = \frac{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}{c_{23}^2 - c_{22}c_{33}}, \quad (4.27a)$$

$$E_{2D}^{\langle 01 \rangle} = \frac{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}{c_{13}^2 - c_{11}c_{33}}, \quad (4.27b)$$

$$E_{2D}^{\langle 11 \rangle} = \frac{c_{33}c_{12}^2 - 2c_{13}c_{23}c_{12} + c_{13}^2c_{22} + c_{11}(c_{23}^2 - c_{22}c_{33})}{4c_{12}^2 - Ac_{12} + c_{13}^2 + c_{23}^2 - 4c_{11}c_{22} + 4c_{11}c_{23} + Bc_{13} - c_{11}c_{33} - c_{22}c_{33}}; \quad (4.27b)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 10 \rangle} = \frac{c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33}}{c_{23}^2 - c_{22}c_{33}}, \quad (4.28a)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 01 \rangle} = \frac{c_{13}c_{23} - c_{12}c_{33}}{c_{13}^2 - c_{11}c_{33}}, \quad (4.28б)$$

$$\sigma_{2D}^{\langle 11 \rangle} = \frac{-4c_{12}^2 + 2c_{33}c_{12} + c_{13}^2 + c_{23}^2 + 4c_{11}c_{22} - 2c_{13}c_{23} - c_{11}c_{33} - c_{22}c_{33}}{-4c_{12}^2 + Ac_{12} - c_{13}^2 - c_{23}^2 + 4c_{11}c_{22} - 4c_{11}c_{23} - Bc_{13} + c_{11}c_{33} + c_{22}c_{33}}. \quad (4.28в)$$

В выражениях (4.27в) и (4.28в) $A = 4c_{13} + 4c_{23} - 2c_{33}$ и $B = 4c_{22} - 2c_{23}$. Справедливо, что по мере понижения симметрии, выражения для 2D модулей Юнга и коэффициентов Пуассона в выбранных направлениях усложняются и включают все больше независимых компонент. В случае отыскания этих упругих характеристик вдоль некоторого произвольного направления, необходимо аналогичным образом применить формулы (4.1) и (4.2), указав интересующее направление с помощью векторов \mathbf{n} и \mathbf{m} . Такой подход весьма полезен при сопоставлении двумерных пленок, выращенных на разных подложках и произвольно на них ориентированных.

Таким образом, как следует из содержания данного пункта, отыскание 2D модулей Юнга и коэффициентов Пуассона наноразмерных структур сводится к нахождению компонентов тензора модулей упругости или упругих податливостей. Для нахождения последних используют прецизионные первопринципные методы, параметрические методы сильной связи, акустические подходы. Каждый из них при исследовании того или иного типа наноматериала имеет свои сильные и слабые стороны. Далее представлены методики вычисления характеристик упругости, примененные для свободных планарных и тубулярных структур. Отдельное внимание уделено оригинальным подходами, основанным на обобщении и совмещении достоинств некоторых из названных.

4.2 Упругие постоянные, выведенные прямо из DFT расчетов

В методе решеточной динамики, основные положения которого кратко изложены в п. 3.2, разложение потенциальной энергии в ряд происходит по степеням смещений атомов. Если же аналогичное разложение провести по деформациям ячейки, то матрица вторых производных полных энергий по ним будет содержать информацию о компонентах тензора упругих модулей [289]. В вычислительном смысле численное дифференцирование полной энергии или напряжений в зависимости от прикладываемой деформации имеют одинаковую результативность. Полная энергия ячейки есть

$$E = E_0 + V_0 \sum_{\alpha=1}^6 c_{\alpha} \eta_{\alpha} + \frac{V_0}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \eta_{\alpha} \eta_{\beta} + O(\eta^3), \quad (4.29)$$

где использовано разложение по степеням тензора деформаций Лагранжа η (для расчета упругих констант программными методами удобно использовать лагранжеские тензоры деформаций и напряжений вместо соответствующих физических тензоров [290]), V_0 – объем ячейки. В условиях равновесия ячейки, как и в случае разложения (3.9), первые два члена равны нулю. Согласно выражению (4.29) упругие постоянные $c_{\alpha\beta}$ есть $\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{\alpha} \partial \eta_{\beta}}$. Ячейки, содержащие искусственно введенные искажения от $-\eta_{min}$ до η_{max} с заданным шагом, релаксируются в пределах упругого отклика; формируется последовательная зависимость конечного числа энергий ячеек от величины и знака приложенной деформации. Полагая, что дискретный ряд принадлежит полиномиальной функции вида

$$E(\eta) = \sum_{i=1}^6 A_i \eta^i, \quad (4.30)$$

независимые упругие постоянные $c_{\alpha\beta}$ находятся из решения линейной системы уравнений методом наименьших квадратов с учетом симметрии кристалла.

Точность подхода, таким образом, пропорциональна количеству вычислений: она растет как с уменьшением шага дискретизации деформаций, так и с увеличением порядка полиномиальной аппроксимации.

4.3 Комбинация методов DFT и сильной связи в приближении связывающих орбиталей

Методичное построение теории упругих свойств простейших графенов, не использующее подгонку упругих постоянных и фононных частот к экспериментальным значениям и затратных DFT моделей, а опирающееся на приближение сильно связанных электронов в представлении связывающих орбиталей Харрисона [244] и феноменологической модели Китинга [291], можно найти в цикле работ [197; 248; 292–298]. В отличие от целиком DFT расчетов, развитая Давыдовым теория является экономичной, доступной и массовой расчетной схемой, позволяющей выявить функциональные зависимости интересующих физических величин. Основу подхода составляет нахождение двух типов силовых постоянных взаимодействия соседствующих атомов, центральной k_0 и нецентральной k_1 , определяемых как отклик связи на изменение ее длины l и поворот в пространстве на угол ϑ , соответственно:

$$k_0 = \left(\frac{\partial^2 E_b}{\partial l^2} \right), \quad (4.31a)$$

$$k_1 = \frac{1}{l^2} \left(\frac{\partial^2 E_b}{\partial \vartheta^2} \right), \quad (4.31b)$$

где E_b – приведенная на один атом энергия связи атома в рассматриваемом двумерном слое. Продолжим рассуждение для графена. Для нахождения E_b необходимо знать (i) энергию образования трех σ -связей E_{BF} , (ii) энергию отталкивания атомов в связанной паре E_{rep} и (iii) энергию металлизации E_{met} . Тогда

$$E_b = E_{BF} + E_{rep} + E_{met}. \quad (4.32)$$

Нахождение энергетических вкладов с помощью их выражения через матричные элементы ковалентной и металлической энергий (выражаемых, в свою очередь, через длины связей и значения атомных термов) и интеграла перекрытий атомных облаков для простейших графенов с помощью метода связывающих орбиталей Харрисона делает, таким образом, теорию отыскания силовых констант k_0 и k_1 замкнутой. Чем лучше будет вычислена энергия связи E_b , тем точнее будут вычислены и силовые постоянные. Далее силовыми постоянными в модели Харрисона (k_0 и k_1) ставятся в соответствие силовые постоянные модели Китинга (α и β). Поскольку силовые постоянные центрального α и нецентрального β взаимодействий входят в выражение для плотности упругой энергии по определению [299], они однозначно определяют (или определяются сами) с помощью упругих постоянных, составляющих тензор модулей упругости. Выражения связи между силовыми постоянными и модулями упругости для интересующих классов материалов встречаются как в работах Китинга [291], так и в работах Давыдова [294].

Разработанный адаптированный подход к упругим свойствам графена и ряда других родственных ему в конфигурационном смысле двумерных материалов, становится затруднительным при приложении к структурам с иным типом кристаллической решетки и неоднородным химическим составом и терпит неудачу в случае материалов, имеющих сложные типы вертикальных или латеральных контактов. Наша идея состоит в том, чтобы, используя данный адаптированный подход, не отказываться от DFT расчетов полностью. Дело в том, что из-за более сложного характера гибридизации атомных орбиталей (например, в полосковом борофене [300] между атомами бора образуются двухэлектронные трёхцентровые связи), наиболее важные параметры могут быть выведены напрямую из расчетов электронной структуры. При этом, конечно, недостаток DFT расчетов упругих свойств в виде большого числа вычислительных задач не должен быть перенесен. Так, например, предлагается не вычислять энергию металлизации по

методу Харрисона–Давыдова, а использовать ее значение из квантово-механических расчетов с использованием DFT [230]. Однако, для разумного согласования подходов нужно учесть тот факт, что DFT-вычисленная энергия связи является, по сути, энергией когезии (3.1) E_{coh} . Выражение типа

$$- E_{coh} = E_{pro} + E_b \quad (4.33)$$

уравнивает энергию когезии E_{coh} и энергию связи E_b с помощью члена E_{pro} , характеризующего энергию перевода электрона из s - в p -состояние [248].

4.4 Связь упругих и акустических характеристик двумерных материалов и гетероструктур на их основе

4.4.1 Продольные и поперечные акустические волны

Кристаллическая природа ДМ позволяет использовать еще один метод нахождения упругих постоянных, напрямую связанный с измерением их акустических характеристик. Замысел подхода сводится к нахождению компонентов тензора модулей упругости по измеренным значениям фазовых скоростей акустических волн, могущих распространяться в ДМ. Справедливости ради отметим, что этот способ является по сути *обратной* задачей теории акустических волн в кристаллах, когда по известным смещениям и фазовым скоростям всех плоских волн, имеющих одно и то же направление волновой нормали, находятся упругие свойства кристалла [264]. Для объемных кристаллических сред прямая задача поставлена сравнительно давно и основывается на решении уравнения Грина–Кристоффеля [301], описывающего распространение плоских акустических волны в неограниченной анизотропной непроводящей непьезоэлектрической среде и связывающего материальные константы, направления

векторов смещения среды и соответствующие фазовые скорости акустических волн:

$$(\lambda_{ijkl}n_jn_k - v^2\delta_{il})u_l = 0, \quad (4.34)$$

где λ_{ijkl} – приведенный тензор упругости, компоненты которого равны соответствующим компонентам тензора c_{ijkl} , поделенным на плотность ρ рассматриваемого материала; n – компоненты единичного вектора нормали к поверхности (плоскости) равных фаз; u – компоненты вектора смещения частиц; v – фазовая скорость акустических волн и δ_{il} – символ Кронекера. Конструкции типа $\lambda_{ijkl}n_jn_k$ образуют тензор второго ранга, элементы которого могут быть обозначены как λ'_{ijkl} .

Система уравнений (4.34) при $i, j, k, l = 1, 2$ и 3 обуславливает существование, в общем случае, трех плоских изонормальных волн с различными фазовыми скоростями, векторы смещения которых взаимно ортогональны. Эти волны распространяются вдоль одной и той же волновой нормали. В частном случае, если две волны распространяются с одинаковыми фазовыми скоростями, то векторы смещений (или поляризации) при этом могут быть выбраны произвольным образом в плоскости, перпендикулярной вектору смещения третьей волны. Такой случай реализуется, например, в изотропной среде. Для нее характерно то, что вектор смещения совершает колебания точно вдоль волновой нормали, поэтому соответствующая волна будет продольной, а две оставшиеся, с одинаковыми скоростями, – сдвиговыми. В более общем случае объемных кристаллических сред ни одна из трех изонормальных волн не является ни чисто продольной, ни чисто сдвиговой по отношению к волновой нормали. Тем не менее, всегда одна из трех волн будет иметь поляризацию наиболее близкую к направлению волновой нормали по сравнению с двумя другими и являться квазипродольной, две другие при этом будут квазисдвиговыми [264]. Отметим, что вектор групповой скорости также не совпадает с вектором фазовой скорости для таких типов волн. Таким образом, уравнение (4.34) призвано определять направления век-

торов смещения и соответствующие фазовые скорости трех акустических волн: одной квазипродольной и двух квазисдвиговых перпендикулярной поляризации.

Однако прямое использование теории Грина–Кристоффеля требует корректировки по ряду причин. Во-первых, удобство практического использования в акустоэлектронике и акустооптике имеют чистые моды акустических волн и с помощью измерения их характеристик можно впоследствии получить необходимые нам упругие свойства [302]. Продольные и поперечные нормали в кристаллах являются направлениями распространения таких мод. Во-вторых, уравнение (4.34) следует расширить включением пьезоэлектрических членов, ответственных за возбуждение упругих колебаний. Это связано с тем, что большинство экспериментальных методов определения упругих характеристик работают именно с пьезоэлектрическими кристаллами. Кроме того, многие ДМ и низкоразмерные гетероструктуры обладают собственным пьезоэффектом, игнорирование которого приведет к большим вычислительным погрешностям. Включение пьезоэлектрических членов унифицирует и обобщит предлагаемый метод определения упругих характеристик на большой класс ДМ и ВГ на их основе. Наконец, толщина ДМ в несколько атомов приводит к *трансформации* одной из сдвиговых волн в изгибную, которая не может быть описана в рамках формализма Грина–Кристоффеля.

Постановка задачи начинается с перечисления принятых допущений. Предполагаем, что продольные и сдвиговые гармонические волны распространяются в протяженно-континуальной анизотропной пьезоэлектрической среде без затухания. Магнитными явлениями пренебрегаем. Кристалл электрически разомкнут. Уравнение движения упруго-деформированной среды в отсутствие силы тяжести, связывающее компоненты вектора смещений и компоненты тензора напряжений σ_{ij} ,

$$\rho \ddot{u}_j = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i}, \quad (4.35)$$

уравнения состояния пьезоэлектрической среды [303], объединяющие компоненты тензоров модулей упругости, деформаций γ_{kl} , пьезоэлектрических констант e_{kij} с тремя нижними индексами, показывающими, что соответствующий тензор является тензором третьего ранга, и компоненты векторов электрической напряженности E_k и индукции D_i

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\gamma_{kl} - e_{kij}E_k, \quad (4.36a)$$

$$D_i = \varepsilon_{ij}E_j + 4\pi e_{ikl}\gamma_{kl}, \quad (4.36b)$$

а также условия квазистатичности электромеханических полей $\nabla \mathbf{D} = \nabla \times \mathbf{E} = 0$ позволяют получить уравнение², определяющее скорость звука в пьезоэлектрической среде [304]:

$$\left(\lambda_{ijkl}n_jn_k - 4\pi \frac{(e_{jkl}n_jn_k)(e_{pql}n_pn_q)}{\varepsilon_{rs}n_rn_s} - v^2\delta_{il} \right) u_l = 0. \quad (4.37)$$

Для сохранения общности не будем пока исключать третье измерение из дальнейшего рассуждения. Возникающие при распространении акустической волны за счет пьезоэлектрической связи периодические электрические поля проявляются в увеличении модуля упругости, т.е. в пьезоэлектрическом «ужестчении» [305; 306]. Этот факт описывается добавкой в виде второго члена уравнения (4.37). Для эффективных («ужестченных») компонентов тензора модулей упругости будет использовано обозначение $\bar{\lambda}_{ijkl}$, а для компонент нового тензора Грина–Кристоффеля – $\bar{\lambda}'_{ijkl}$. В отсутствии пьезоэффекта (для центрально-симметричных кристаллов), когда пьезоэлектрические константы e_{jkl} и e_{pql} обращаются в нуль, $\bar{\lambda}_{ijkl} = \lambda_{ijkl}$.

Условие распространения чистых продольных волн имеет простой вид: $\mathbf{u} = \mathbf{n}$ или $\mathbf{u} \times \mathbf{n} = 0$. В покомпонентной записи это условие приводит к трем уравнениям:

²Здесь упругие постоянные, пьезоэлектрические модули и диэлектрическая проницаемость взяты при постоянной энтропии.

$$\begin{aligned}
& - n_1 n_2 (n_1^2 (\bar{c}_{14} + 2\bar{c}_{56}) + n_2^2 \bar{c}_{24} + n_3^2 (3\bar{c}_{34} - 2\bar{c}_{14} - 4\bar{c}_{56})) + \\
& + n_1 n_3 (n_1^2 (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{13} - 2\bar{c}_{55}) + n_2^2 (\bar{c}_{12} - \bar{c}_{23} - 2\bar{c}_{44} + 2\bar{c}_{66}) + n_3^2 (\bar{c}_{13} - \bar{c}_{33} + 2\bar{c}_{55})) + \\
& \quad + n_2 n_3 (n_1^2 (3\bar{c}_{16} - 2\bar{c}_{36} - 4\bar{c}_{45}) + n_2^2 \bar{c}_{26} + n_3^2 (\bar{c}_{36} + 2\bar{c}_{45})) + \\
& + n_1^2 (3n_{13}^2 - a_{11}^2) \bar{c}_{15} - n_2^2 (\bar{c}_{25} + 2\bar{c}_{46}) (n_1^2 - n_3^2) - n_3^2 (3n_1^2 - n_3^2) \bar{c}_{35} = 0,
\end{aligned} \tag{4.38a}$$

$$\begin{aligned}
& n_1 n_2 (n_1^2 \bar{c}_{15} + n_2^2 (\bar{c}_{25} + 2\bar{c}_{46}) + n_3^2 (3\bar{c}_{35} - 2\bar{c}_{25} - 4\bar{c}_{46})) - \\
& \quad - n_1 n_3 (n_1^2 \bar{c}_{16} + n_2^2 (3\bar{c}_{26} - 4\bar{c}_{45} - 2\bar{c}_{36}) + n_3^2 (\bar{c}_{36} + 2\bar{c}_{45})) - \\
& - n_2 n_3 (n_1^2 (\bar{c}_{12} - \bar{c}_{13} - 2\bar{c}_{55} + 2\bar{c}_{66}) + n_2^2 (\bar{c}_{22} - \bar{c}_{23} - 2\bar{c}_{44}) - n_3^2 (\bar{c}_{33} - \bar{c}_{23} - 2\bar{c}_{44})) + \\
& + a_{11}^2 (\bar{c}_{14} + 2\bar{c}_{56}) (n_2^2 - n_3^2) - n_2^2 (a_{12}^2 - 3n_3^2) \bar{c}_{24} + a_{13}^2 (3n_2^2 - n_3^2) \bar{c}_{34} = 0,
\end{aligned} \tag{4.38б}$$

$$\begin{aligned}
& n_1 n_2 ((n_1^2 (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{66} - \bar{c}_{11}) + n_2^2 (\bar{c}_{22} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{66}) + n_3^2 (\bar{c}_{32} + 2\bar{c}_{44} - \bar{c}_{31} - 2\bar{c}_{55})) + \\
& \quad + n_1 n_3 (n_1^2 (\bar{c}_{14} + 2\bar{c}_{56}) + n_2^2 (3\bar{c}_{24} - 2\bar{c}_{14} - 4\bar{c}_{56}) + n_3^2 \bar{c}_{34}) - \\
& \quad - n_2 n_3 (n_1^2 (3\bar{c}_{15} - 4\bar{c}_{46} - 2\bar{c}_{25}) + n_2^2 (\bar{c}_{25} + 2\bar{c}_{46}) + n_3^2 \bar{c}_{35}) + \\
& + n_1^2 (n_1^2 - 3n_2^2) \bar{c}_{16} + n_2^2 (3n_1^2 - n_2^2) \bar{c}_{26} + n_3^2 (n_1^2 - n_2^2) (\bar{c}_{36} + 2\bar{c}_{45}) = 0.
\end{aligned} \tag{4.38в}$$

Система уравнений (4.38) в упрощенном виде, без добавочной «жесткости» за счет пьезоэлектрических явлений, встречается в работе [83], а также в [307]. Она однозначно определяет направления чисто продольных акустических волн с помощью нахождения компонентов вектора волновой нормали. Понижение размерности, как показано выше, редуцирует некоторые члены, поэтому при переходе к двумерным системам существование продольных нормалей будет определяться следующим условием

$$n_1 n_3 (n_1^2 \bar{c}_{11} + n_2^2 (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})) + n_2 n_3 (3n_1^2 \bar{c}_{13} + n_2^2 \bar{c}_{23}) = 0, \quad (4.39a)$$

$$- n_1 n_3 (n_1^2 \bar{c}_{13} + 3n_2^2 \bar{c}_{23}) - n_2 n_3 (n_1^2 (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}) + n_2^2 \bar{c}_{22}) = 0, \quad (4.39б)$$

$$\begin{aligned} n_1 n_2 (n_1^2 (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33} - \bar{c}_{11}) + n_2^2 (\bar{c}_{22} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33})) + \\ + n_1^2 (n_1^2 - 3n_2^2) \bar{c}_{13} + n_2^2 (3n_1^2 - n_2^2) \bar{c}_{23} = 0. \end{aligned} \quad (4.39в)$$

В силу симметрии система уравнений (4.39) будет дополнительно упрощаться. Поскольку вектора \mathbf{u} и \mathbf{n} являются единичными векторами, направленными вдоль направлений поляризации и распространения волн, то компоненты u_l и n_i являются, соответственно, направляющими косинусами этих векторов. При переходе к ДМ матрица направляющих косинусов для вектора \mathbf{n} принимает вид

$$n_i = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.40)$$

Рис. 4.2 наглядно отображает связь между углом φ и направляющими косинусами n_1 , n_2 и n_3 . Плоскость $x_1 O x_2$ параллельна плоскости, на которой размещаются ДМ. Ось x_3 направлена к читателю.

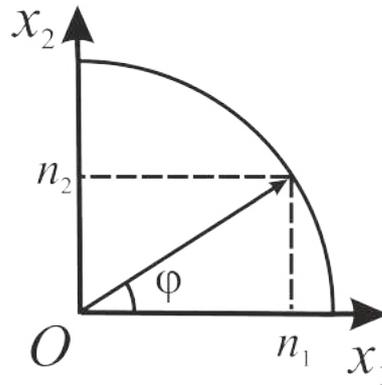


Рисунок 4.2 — Переход к полярному углу φ , однозначно характеризующему компоненты n_1 и n_2 . Ось x_3 (не изображена на рисунке) направлена к читателю.

Рассмотрим решения данной системы для некоторых классов симметрии ДМ, памятуя о том, что для пьезоэлектрических планарных кристаллов $\bar{c}_{ijkl} \neq$

c_{ijkl} . Для наиболее симметричных классов $6/m\bar{3}m$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$ система (4.39) допускает любые решения, т.е. кристаллические материалы этих классов акустически изотропны. Для класса $4mm$ в поле вещественных чисел обнаруживаются следующие решения: $n\frac{\pi}{4}$, $n \in \mathbb{Z}$, а для классов mmm и $mm2$ чистые продольные акустические волны могут распространяться вдоль направлений, определяемых углами $n\frac{\pi}{2}$, $n \in \mathbb{Z}$. Кроме того, если одновременно выполняются три условия $\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33} > 0$, $\bar{c}_{22} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33} > 0$ и $\bar{c}_{11} - 2\bar{c}_{12} + \bar{c}_{22} - 4\bar{c}_{33} > 0$, то чисто продольные волны в кристаллах классов mmm и $mm2$ будут распространяться также вдоль направлений: $\varphi = \arctan\left(\sqrt{\frac{\bar{c}_{11}-\bar{c}_{12}-2\bar{c}_{33}}{\bar{c}_{22}-\bar{c}_{12}-2\bar{c}_{33}}}\right) + 2\pi k$, $k \in \mathbb{Z}$. Воспользовавшись третьим уравнением системы (4.39в) получим направления для класса 4, определяемые независимыми модулями упругости материалов таких классов: $\varphi = \frac{1}{4} \arctan\left(\frac{4\bar{c}_{13}}{\bar{c}_{11}-\bar{c}_{12}-2\bar{c}_{33}}\right) + k\frac{\pi}{4}$, $k \in \mathbb{Z}$. Аналитическое решение для класса 4 приведено в Приложении А. Решения для класса 1 слишком громоздки и не пригодны для анализа в общем виде. В дальнейшем обсуждении они не представлены. Далее для определения скоростей акустических волн и направлений поляризации следует находить собственные значения уравнения (4.34) для всех чистых направлений \mathbf{n} непьезоактивных сред и собственные значения уравнения (4.37), где пьезоэлектрическим эффектом пренебрегать нельзя. Метод диагонализации коэффициентов волнового уравнения предлагает простое выражение для фазовой скорости продольной акустической волны v_L и сонаправленной с ней поперечной v_T волны [308; 309]:

$$v_L = \sqrt{\frac{\bar{c}_{1111}^d}{\rho_{2D}}}, \quad (4.41)$$

$$v_T = \sqrt{\frac{\bar{c}_{2121}^d}{\rho_{2D}}}, \quad (4.42)$$

где \bar{c}_{1111}^d и \bar{c}_{2121}^d – элементы матрицы эффективных модулей упругости, выражения для которых воспроизведены в Приложении А, ρ_{2D} – двумерная (2D) плотность ДМ (величина, обратная удельной поверхности $s_{2D} = \frac{1}{\rho_{2D}}$).

Значения 2D плотностей ρ_{2D} некоторых двумерных соединений выведены из определения (как отношение массы частиц к занимаемой ими площади элементарной ячейки) и сведены в Таблицу 1.

Таблица 1 — 2D плотности ρ_{2D} некоторых двумерных материалов и соединений на их основе.

2D материал	Формула	ρ_{2D} , мг/м ²
Графен	$\frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{M_C}{N_A} \frac{1}{\langle l_{C-C} \rangle^2}$	0.774
<i>h</i> -BN	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{M_B+M_N}{N_A} \frac{1}{\langle l_{B-N} \rangle^2}$	0.789
<i>h</i> -AlN	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{M_{Al}+M_N}{N_A} \frac{1}{\langle l_{Al-N} \rangle^2}$	0.794
<i>h</i> -GaN	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{M_{Ga}+M_N}{N_A} \frac{1}{\langle l_{Ga-N} \rangle^2}$	1.383
<i>h</i> -AlP	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{M_{Al}+M_P}{N_A} \frac{1}{\langle l_{Al-P} \rangle^2}$	0.657
<i>h</i> -GaP	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{M_{Ga}+M_P}{N_A} \frac{1}{\langle l_{Ga-P} \rangle^2}$	1.344
Графенилен	$\frac{12}{\sqrt{3}(3+\sqrt{3})^2} \frac{M_C}{N_A} \frac{1}{\langle l_{C-C} \rangle^2}$	0.298
Октаграфен	$\frac{2}{(1+\sqrt{2})^2} \frac{M_C}{N_A} \frac{1}{\langle l_{C-C} \rangle^2}$	0.342
Полосковый борофен ($\eta = 0$)	$\frac{2}{\sqrt{3}} \frac{M_B}{N_A} \frac{1}{\langle l_{B-B} \rangle^2}$	0.779
β_{12} борофен ($\eta = 1/6$)	$\frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{M_B}{N_A} \frac{1}{\langle l_{B-B} \rangle^2}$	0.605
χ_3 борофен ($\eta = 1/5$)	$\frac{2}{5\sqrt{3}} \frac{M_B}{N_A} \frac{1}{\langle l_{B-B} \rangle^2}$	0.590

В Таблице 1 обозначения «*h*-» используются для двумерных бинарных материалов с кристаллической решеткой как у графена. В качестве $\langle l \rangle$ берутся средние значения соответствующих длин связей. Вычисленные 2D плотности занимают довольно широкий диапазон, что является следствием противоборствующих факторов в формулах из таблицы. С одной стороны с увеличением номера химического элемента в периодической таблице возрастает и молярная масса, а с другой стороны межатомное связеобразование подчиняется более сложным квантово-механическим закономерностям, и оно является основной причиной разброса значений длин связей. В итоге 2D плотности графеновых,

бор-нитридных и борных ($\eta = 0$) ДМ имеют очень близкие значения, а двумерные нитриды и фосфаты галлия оказываются тяжелее остальных.

Значения элементов матрицы эффективных модулей упругости для ДМ рассматриваемых классов симметрии принимают указанный ниже вид:

– класс $6/m\bar{m}2$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$

$$\bar{c}_{1111}^d = \bar{c}_{11}, \quad (4.43a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \frac{1}{2} (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12}); \quad (4.43b)$$

– класс $4mm$

$$\bar{c}_{1111}^d = \frac{1}{4} (3\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33} + (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}) \cos(4\varphi)), \quad (4.44a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \frac{1}{4} (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33} - (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}) \cos(4\varphi)); \quad (4.44b)$$

– класс 4

$$\bar{c}_{1111}^d = \frac{1}{4} (3\bar{c}_{11} + 2\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33} + (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}) \cos(4\varphi) + 4\bar{c}_{13} \sin(4\varphi)), \quad (4.45a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \frac{1}{4} (\bar{c}_{11} - 2\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33} - (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}) \cos(4\varphi) - 4\bar{c}_{13} \sin(4\varphi)); \quad (4.45b)$$

– класс mmm

$$\bar{c}_{1111}^d = \bar{c}_{11} \cos^4 \varphi + 2\bar{c}_{12} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \bar{c}_{22} \sin^4 \varphi + \bar{c}_{33} \sin^2(2\varphi), \quad (4.46a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \frac{1}{8} (\bar{c}_{11} - 2\bar{c}_{12} + \bar{c}_{22} + 4\bar{c}_{33} - (\bar{c}_{11} - 2\bar{c}_{12} + \bar{c}_{22} - 4\bar{c}_{33}) \cos(4\varphi)). \quad (4.46b)$$

Подставляя в выражения (4.43)–(4.46) найденные ранее направления чистых мод продольных акустических волн, можно получить формулы, выражающие взаимосвязь скоростей распространения чисто продольных v_L и чисто сдвиговых v_T акустических волн, 2D плотностей ρ_{2D} и модулей упругости $\bar{c}_{\alpha\beta}$, «ужестченных», в общем случае, из-за пьезоэффекта. Любопытно,

что для ДМ классов $6/mmm$, $6mm$, $\bar{6}m2$, 6 , $3m$ и $\bar{3}m$ выражения (4.43) не содержат угла φ , поэтому не возникает необходимости их размещения специальным образом относительно сигнал прием–передающих устройств; материалы этих классов акустически изотропны. Ввод продольной акустической волны можно осуществить с помощью ультразвукового генератора. Ультразвуковые генераторы–дефектоскопы способны измерить время, необходимое волне для прохождения образца в прямом и обратном (после отражения от края) направлениях [310]. Таким образом, упругая постоянная \bar{c}_{11} однозначно определяется как произведение $\rho_{2D}v_L^2$. Определив \bar{c}_{11} и измерив скорость сдвиговой волны v_T , распространяющейся в том же направлении, что и чисто продольная волна, можно определить постоянную \bar{c}_{12} как $\bar{c}_{11} - 2\rho_{2D}v_T^2$. Для centrosymmetric классов $6/mmm$ и $\bar{3}m$ $\bar{c}_{11} = c_{11}$.

В оставшихся случаях, как показывают полученные решения, скорость чисто продольной волны не может быть легко сопоставима с упругими постоянными при произвольном размещении двумерной пленки: необходимо вырезать ориентированную соответствующим образом (с помощью найденного угла φ) наноленту. Для класса $4mm$ таковыми углами являются, как установлено выше, решения вида $k\frac{\pi}{4}$, $k \in \mathbb{Z}$. При их подстановке в (4.44) получим:

– для четных k :

$$\bar{c}_{1111}^d = \bar{c}_{11}, \quad (4.47a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \bar{c}_{33}; \quad (4.47b)$$

– для нечетных k :

$$\bar{c}_{1111}^d = \frac{1}{2}(\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12}) + \bar{c}_{33}, \quad (4.48a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \frac{1}{2}(\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12}); \quad (4.48b)$$

Как видно из (4.47) и (4.48), ориентируя двумерный кристалл класса симметрии $4mm$ особым образом, можно получить все три независимых модуля

упругости: $\bar{c}_{11} = \rho_{2D} v_L^2$, $\bar{c}_{33} = \rho_{2D} v_T^2$ (k принимает целые четные значения);
 $\bar{c}_{12} = \bar{c}_{11} - 2\rho_{2D} v_T^2$ (k – нечетные).

Для класса 4 соответствующая подстановка дает:

– $k = 0$:

$$\begin{aligned} \bar{c}_{1111}^d &= \frac{1}{4} \bar{c}_{11} \left(\sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} + 3 \right) - \\ &- \frac{1}{4} (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}) \left(\sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} - 1 \right), \end{aligned} \quad (4.49a)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{2121}^d &= \frac{1}{4} \bar{c}_{11} \left(-\sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} \right) + \\ &+ \frac{1}{4} (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}) \sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} + \bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}; \end{aligned} \quad (4.49b)$$

– $k = 1$ и 7 :

$$\begin{aligned} \bar{c}_{1111}^d &= \frac{1}{4} 4\bar{c}_{13} \sin \left(\arctan \left(\frac{4\bar{c}_{13}}{\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}} \right) + \frac{\pi}{4} \right) + \\ &+ \frac{1}{4} (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}) \cos \left(\arctan \left(\frac{4\bar{c}_{13}}{\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}} \right) + \frac{\pi}{4} \right) + 3\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}, \end{aligned} \quad (4.50a)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{2121}^d &= \frac{1}{8} - \bar{c}_{11} \left(\sqrt{\frac{32\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 2} - 2 \right) + \\ &+ \frac{1}{8} (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}) \sqrt{\frac{32\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 2} - 2\bar{c}_{12} + 4\bar{c}_{33}; \end{aligned} \quad (4.50b)$$

– $k = 2$ и 6 :

$$\bar{c}_{1111}^d = \frac{1}{4} (3\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}), \quad (4.51a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \frac{1}{4} (\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}); \quad (4.51b)$$

– $k = 3$ и 5:

$$\begin{aligned} \bar{c}_{1111}^d &= \frac{1}{4}4\bar{c}_{13} \cos \left(\arctan \left(\frac{4\bar{c}_{13}}{\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}} \right) + \frac{\pi}{4} \right) - \\ &- \frac{1}{4}(\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}) \sin \left(\arctan \left(\frac{4\bar{c}_{13}}{\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} - 2\bar{c}_{33}} \right) + \frac{\pi}{4} \right) + 3\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}, \end{aligned} \quad (4.52a)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{2121}^d &= \frac{1}{8}\bar{c}_{11} \left(\sqrt{\frac{32\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 2} + 2 \right) - \\ &- \frac{1}{8}(\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}) \sqrt{\frac{32\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 2} - 2\bar{c}_{12} + 4\bar{c}_{33}; \end{aligned} \quad (4.52b)$$

– $k = 4$:

$$\begin{aligned} \bar{c}_{1111}^d &= \frac{1}{4} - \bar{c}_{11} \left(\sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} - 3 \right) + \\ &+ \frac{1}{4}(\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33}) \left(\sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} + 1 \right), \end{aligned} \quad (4.53a)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_{2121}^d &= \frac{1}{4}\bar{c}_{11} \left(\sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1} + 1 \right) - \\ &- \frac{1}{4}(\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33} - (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})) \sqrt{\frac{16\bar{c}_{13}^2}{(-\bar{c}_{11} + \bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{33})^2} + 1}; \end{aligned} \quad (4.53b)$$

Как видно из выражений (4.49)–(4.53) понижение симметрии осложняет нахождение модулей упругости и является основным недостатком данного подхода. В данном случае наиболее простыми являются выражения (4.51a)–(4.51b), но даже они не дают определенности в нахождении модулей упругости ДМ классов симметрии 4. Кроме того, угол установки наноленты из таких ДМ зависит, как показано выше, от значений модулей упругости.

Повторение процедуры для классов mmm и $mm2$ ведет к следующим результатам:

– для четных k :

$$\bar{c}_{1111}^d = \bar{c}_{11}, \quad (4.54a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \bar{c}_{33}; \quad (4.54б)$$

– для нечетных k :

$$\bar{c}_{1111}^d = \bar{c}_{22}, \quad (4.55a)$$

$$\bar{c}_{2121}^d = \bar{c}_{33}; \quad (4.55б)$$

Как видно из (4.54) и (4.55), ориентируя двумерный кристалл классов симметрий mmm и $mm2$ сначала вдоль x_1 ($k = 0, 2, 4$), а потом вдоль x_2 ($k = 1, 3, 5$), можно получить значения трех независимых компонентов тензора модулей упругости: $\bar{c}_{11} = \rho_{2D}v_L^2$, $\bar{c}_{33} = \rho_{2D}v_T^2$ и $\bar{c}_{22} = \rho_{2D}v_L^2$. Для нахождения \bar{c}_{12} можно использовать третье уравнение системы (4.39), вставив в него найденные модули упругости \bar{c}_{11} , \bar{c}_{22} и \bar{c}_{33} , а вместо угла φ найденное ранее общее решение $\arctan\left(\sqrt{\frac{\bar{c}_{11}-\bar{c}_{12}-2\bar{c}_{33}}{\bar{c}_{22}-\bar{c}_{12}-2\bar{c}_{33}}}\right) + 2\pi k$, $k \in \mathbb{Z}$. Далее решая получившееся уравнение относительно одной неизвестной \bar{c}_{12} , легко получить его значение в области вещественных чисел. Таким образом, акустический подход гарантированно применяется к материалам данного класса симметрии.

Итак, процедура нахождения компонентов тензора модулей упругости сводится к формулировке условий продольных нормалей, вдоль которых могут распространяться акустические волны двух типов, имеющие важные особенности, связанные с одноатомной толщиной ДМ и с необходимостью возбуждения в них упругих колебаний с помощью пьезоэффекта. Эти специфические направления для большинства рассмотренных классов симметрии позволили получить простые выражения связи между измеряемой фазовой скоростью «чистой» волны и компонентами тензора модулей упругости. Кроме того, полученный результат представляют самостоятельный практический интерес для целей наноакустоэлектроники, поскольку для найденных направлений вектора фазовой и

групповой скорости совпадают. Для ДМ пониженной симметрии данный метод имеет ограничения (из-за сложности получающихся уравнений можно идентифицировать лишь некоторые модули упругости) или не пригоден совсем. Напротив, материалы ряда классов тригональной и гексагональной кристаллографических систем оказываются акустически изотропными, что упрощает измерения скоростей распространения акустических волн в них и их последующее сопоставление с упругими постоянными.

4.4.2 Изгибные волны

Расширим акустический подход к определению компонентов тензора модулей упругости перейдя к изгибным волнам. При исключении смещений в направлении, перпендикулярном плоскости двумерного листа, могут распространяться, в общем случае, одна квазипродольная и одна квазисдвиговая акустические волны, описываемые уравнением Грина–Кристоффеля в форме (4.34) или (4.37). Третья мода, являющаяся в спектре мод обычного объемного кристалла сдвиговой волной вертикальной поляризации, в ДМ *трансформируется* в изгибную волну. Закон распространения изгибных акустических волн в двумерных кристаллах может быть получен в рамках континуальной теории упругости, предполагающей замену ДМ на пластину конечной толщины. В рамках этой концепции толщина пластины может приниматься довольно тонкой, но имеющей все-таки макроскопические размеры. Условие равновесия этой пластины, испытывающей внешнее воздействие с силой F , имеет вид [299]:

$$D_{2D} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right)^2 u = \frac{F}{S}, \quad (4.56)$$

где D_{2D} – жесткость пластины при изгибе, $\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right)$ – двумерный оператор Лапласа, S – площадь пластины. Вводя в (4.56) вместо отношения $\frac{F}{S}$ выражение

для сил инерции, отнесенных к единице площади, $-\rho_{2D} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$, получаем искомое волновое уравнение:

$$\rho_{2D} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + D_{2D} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) u = 0. \quad (4.57)$$

Представим решение данного волнового уравнения в виде монохроматической акустической волны, выражение для вектора смещения которой может быть записано в виде:

$$u = A e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (4.58)$$

где A – амплитуда волны, ω – круговая частота, \mathbf{k} – волновой вектор, для которого справедливо $\mathbf{k} = \mathbf{i}k_1 + \mathbf{j}k_2$. Подставляя (4.58) в (4.57) и учитывая, что $\frac{\partial}{\partial x_1} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial x_1} e^{ik_1 r_1} = ik_1 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ и $\frac{\partial}{\partial x_2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial x_2} e^{ik_2 r_2} = ik_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, получаем дисперсионное уравнение для изгибных волн в пластинах одноатомной толщины:

$$\omega = k^2 \sqrt{\frac{D_{2D}}{\rho_{2D}}}. \quad (4.59)$$

По определению с помощью (4.59) легко получить фазовую скорость изгибной волны

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \sqrt[4]{\frac{D_{2D}}{\rho_{2D}}} \omega^2 \quad (4.60)$$

и групповую скорость

$$U_f = \frac{d\omega}{dk} = 2 \sqrt{\frac{D_{2D}}{\rho_{2D}}} k. \quad (4.61)$$

Из представленных выше соотношений следует, что распространение изгибных акустических волн в ДМ, описанное в рамках континуального подхода, характеризуется аномальным законом дисперсии $\omega \propto k^2$. Для классической теории тонких пластин этот результат вполне естественен [299]. Основная претензия к такому описанию наглядно сформулирована в [311], где отмечается, дословно процитируем, что «атомы графена «не знают», что должны

подчиняться макроскопическим уравнениям теории упругости». Тем не менее, экспериментальное наблюдение рассеяния рентгеновских лучей в графите [312] и ряд более поздних работ подтвердили правомочность нашего подхода [313; 314]. В этом смысле изгибные волны в планарных структурах отличаются от продольных и поперечных акустических волн, рассмотренных в предыдущем пункте, скорость распространения которых не зависела от частоты.

Проанализируем физический смысл коэффициента D_{2D} в левой части уравнения (4.56) и найдем его запись через введенные ранее двумерные упругие характеристики. В континуальной теории упругости он характеризует жесткость пластины при изгибе. Для наших «пластинчатых» ДМ он тоже может определяться стандартным образом [315]:

$$D_{2D} = \frac{dM}{d\kappa}, \quad (4.62)$$

где M – изгибающий момент силы F , перпендикулярно приложенной к единице длины изгибаемого слоя w и κ – кривизна изгиба. Обратимся к рис. 4.3, наглядно демонстрирующему положение двумерной пластины в определенный момент времени.

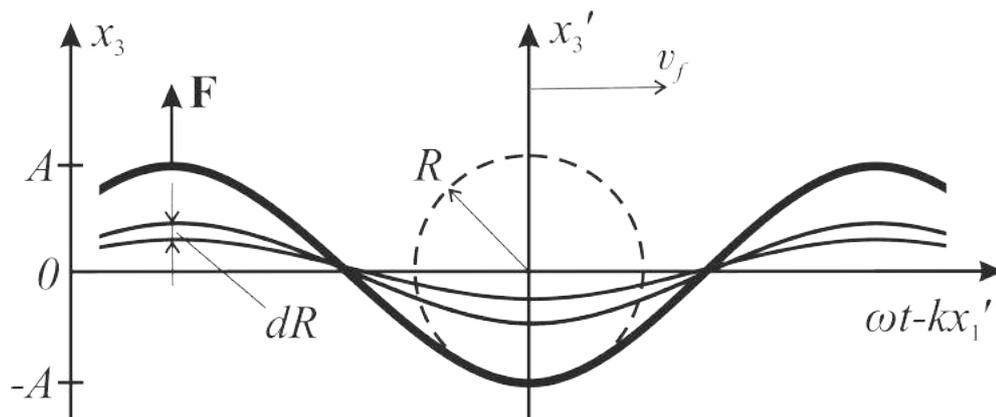


Рисунок 4.3 – Мгновенный снимок-схема деформации двумерной пластины в изгибной волне.

С его помощью можно установить, что $dM = \frac{F}{w} dR$ и $\kappa = \frac{1}{R}$, где R – радиус инерции пластины относительно оси, перпендикулярной плоскости изгиба. Поэтому (4.62) запишется в виде

$$D_{2D} = \frac{FR^2}{w} = E_{2D} \frac{\Delta l}{l} R^2, \quad (4.63)$$

где $E_{2D} = \frac{F}{w} \frac{l}{\Delta l}$ – введенный в п. 4.1 для описания упругого отклика двумерных сред 2D модуль Юнга, а $\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta R}{R}$ – относительное удлинение, детерминированное неразрывно сосуществующими с изгибом искажениями типа растяжений и сжатий.

Подобно круговой траектории движения приповерхностных молекул воды частицы ДМ при распространении в них изгибных волн тоже в своем движении описывают окружности (рис. 4.3). А это означает, что радиусы окружностей R равны амплитуде волны A . Абсолютная величина изменения радиуса $\Delta R = \int_0^R dr = R$ и, поэтому, для изгибных волн в ДМ D_{2D} является двумерным (2D) модулем изгиба, который выражается через двумерные упругие характеристики естественным образом как

$$D_{2D} = E_{2D} R^2 = E_{2D} A^2. \quad (4.64)$$

Выражения для скоростей v_f и U_f с учетом последнего обстоятельства принимают вид:

$$v_f = \sqrt[4]{\frac{E_{2D}}{\rho_{2D}}} \sqrt{2\pi f A} \quad (4.65)$$

и

$$U_f = 2 \sqrt{\frac{E_{2D}}{\rho_{2D}}} k A. \quad (4.66)$$

Значения 2D модуля Юнга E_{2D} , удельной поверхности s_{2D} , а также величины $v_f / \sqrt{2\pi f A}$ для углеродных ДМ (графена, октаграфена и графенилена) приведены в таблице 2. Для октаграфена указана пара значений, относящихся к ориентациям $\langle 11 \rangle$ и $\langle 10 \rangle$, соответственно.

На рис. 4.4 представлены результаты вычислений скорости изгибной волны v_f в графене как функции частоты f и амплитуды A .

Таблица 2 — Характеристики изгибных волн в графене и графеноподобных ДМ

	Графен	Октаграфен	Графенилен
E_{2D} , Н/м	327	187; 63.0	220
s_{2D} , 10^6 м ² /кг	2.63	2.99	3.94
$v_f/\sqrt{2\pi f A}$, м ^{1/2} с ^{-1/2}	171	152; 117	172

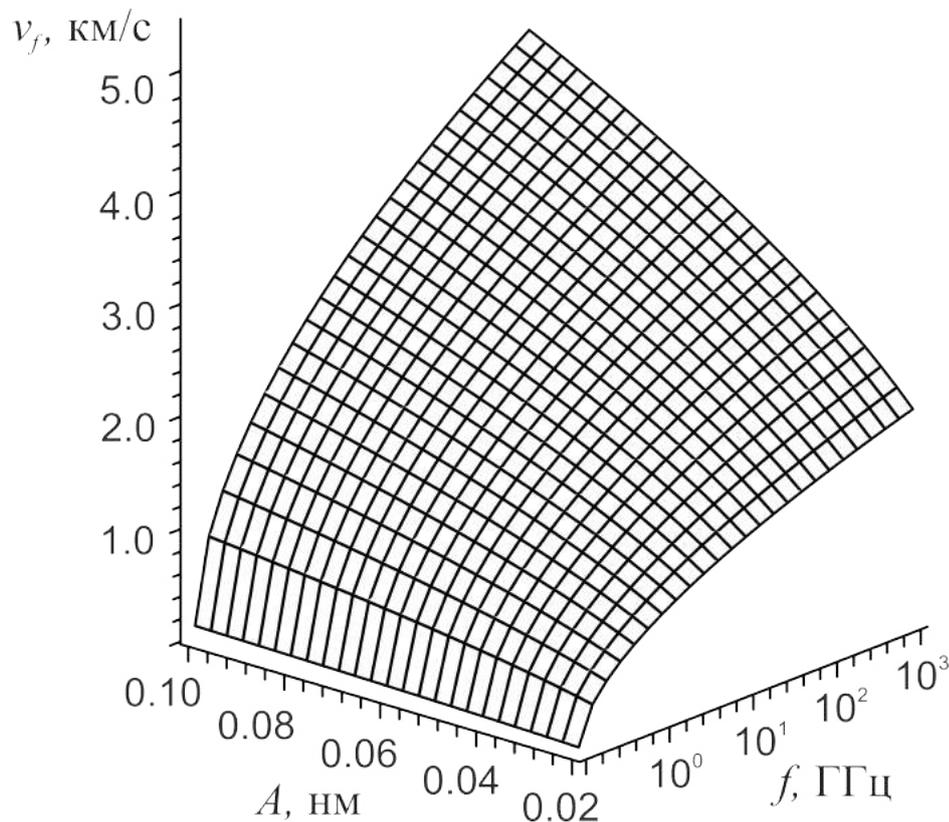


Рисунок 4.4 — Зависимость скорости изгибной волны в графене от ее частоты и амплитуды.

Способные к неразрушаемому изгибу ДМ имеют дополнительную степень свободы. Эта дополнительная степень свободы не доступна в объемных кристаллах. Помимо предложенной выше связи между 2D модулем Юнга и 2D модулем изгиба в литературе встречаются иные способы их согласования [279; 281; 315]. Главным образом, они основаны на несколько непрочных попытках перенесения результатов атомистического моделирования на континуальные модели и ряд авторов прямо на это указывают [248; 316]. При таком подходе сначала предполагается формальное соответствие между параметрами макроскопических оболочек и результатами, полученными при решении квантово-химических

задач DFT методами, а затем с помощью классического выражения для модуля изгиба тонкой пластины D

$$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \sigma^2)} \quad (4.67)$$

находится его значение. Формально толщине пластины h ставится в соответствие диаметр атома углерода (если речь идет о графене), а в качестве E – значение классического модуля Юнга; для коэффициента Пуассона σ дополнительных замечаний не требуется. Основную проблему вызывает как раз понимание толщины ДМ. Однако несмотря на кажущуюся непрочность исходных предпосылок и именно на это обращает внимание С. Давыдов в работе [248], расчет по формуле (4.67) дает тот же порядок величины модуля изгиба графена, что и определяется экспериментально.

Таким образом, представленная выше математическая модель распространения изгибных волн на основе введения 2D модуля изгиба D_{2D} через 2D модуль Юнга E_{2D} позволяет по измеренным значениям фазовой скорости изгибной волны находить истинные двумерные характеристики упругого отклика на растяжение, сжатие и изгиб в планарных материалах. При этом нам не приходится прибегать к сомнительному понятию «эффективной толщины» ДМ [17]. Данная модель также демонстрирует самостоятельный интерес и может быть использована для анализа колебаний частиц в одностенных нанотубулярных структурах достаточно большого диаметра, когда взаимодействием атомов, расположенных на противоположных по диаметру сторонах нанотрубки, можно пренебречь. Эти колебания совершаются в том же перпендикулярном к поверхности (внеплоскостном) направлении, но приводят к волновым процессам иной природы. К таковым можно отнести и радиально-дышащие моды. Как известно [317–319], они легко фиксируются в рамановской спектроскопии и позволяют активно обнаруживать новые химические соединения.

Выводы по главе 4

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [230; 232; 234; 302; 308; 309; 320—328] и сводятся к следующему:

- минимально-возможная толщина двумерных материалов и вертикальных гетероструктур на их основе требует отказа от объемных представлений о растягивающих и сжимающих деформациях; упругий отклик двумерных материалов и гетероструктур следует описывать упругими постоянными, нормированными на единицу длины (Н/м), а не площади; компоненты тензора, описывающие упругий отклик в перпендикулярном по отношению к нанолисту направлении, зануляются и редуцируют вид матрицы модулей упругости; выражения для вычисления двумерного модуля Юнга двумерных материалов и тонких вертикальных гетероструктур с учетом анизотропии могут быть получены с помощью упругих податливостей;
- нахождение компонентов тензора модулей упругости и зависимых от них других двумерных упругих постоянных с помощью DFT расчета электронной структуры дает хорошее согласие с экспериментальными данными, однако приемлимая скорость их вычисления достигается для небольших периодических ячеек (до 100 атомов);
- предложен комбинированный метод вычисления компонентов тензора модулей упругости, сочетающий в себе DFT расчеты энергий связи атомов в двумерных материалах и параметрический квантово-механический подход связывающих орбиталей; для графенов, в которых гибридизация орбиталей соответствует простейшим типам sp , sp^2 и sp^3 , метод дает хорошее согласие с расчетами из первых принципов;
- двумерные упругие постоянные двумерных материалов и вертикальных гетероструктур на их основе можно отыскать, решив обратную задачу теории упругих волн в кристаллах, когда по известным смещениям

и фазовым скоростям плоских волн, имеющих одно и то же направление волновой нормали, находятся зависимые от них компоненты тензора модулей упругости; получены выражения, связывающие компоненты тензора модулей упругости, двумерные плотности и скорости распространения продольных и поперечных упругих волн в двумерных материалах и вертикальных гетероструктурах; по измеренным значениям скорости изгибной волны в таких материалах находятся двумерные модули Юнга и двумерные модули изгиба; предлагаемый акустический подход эффективен для нахождения модулей упругости наиболее симметричных двумерных материалов и вертикальных гетероструктур.

Глава 5. Двухслойные вертикальные бор-углеродные гетероструктуры с ковалентным типом межслойной связи

5.1 Борофен-графеновая вертикальная гетероструктура

На рис. 5.1 показано, каким образом меняются атомные конфигурации уединенных слоев полоскового борофена ($\eta=0$) и графена после того, как они были размещены АА-стеком на расстояние, при котором начинают «чувствовать» друг друга [329]. В результате релаксации такой сборки образовалось новое кристаллическое соединение двумерного борофена с двумерным графеном с соответствующей равновесной атомной конфигурацией.

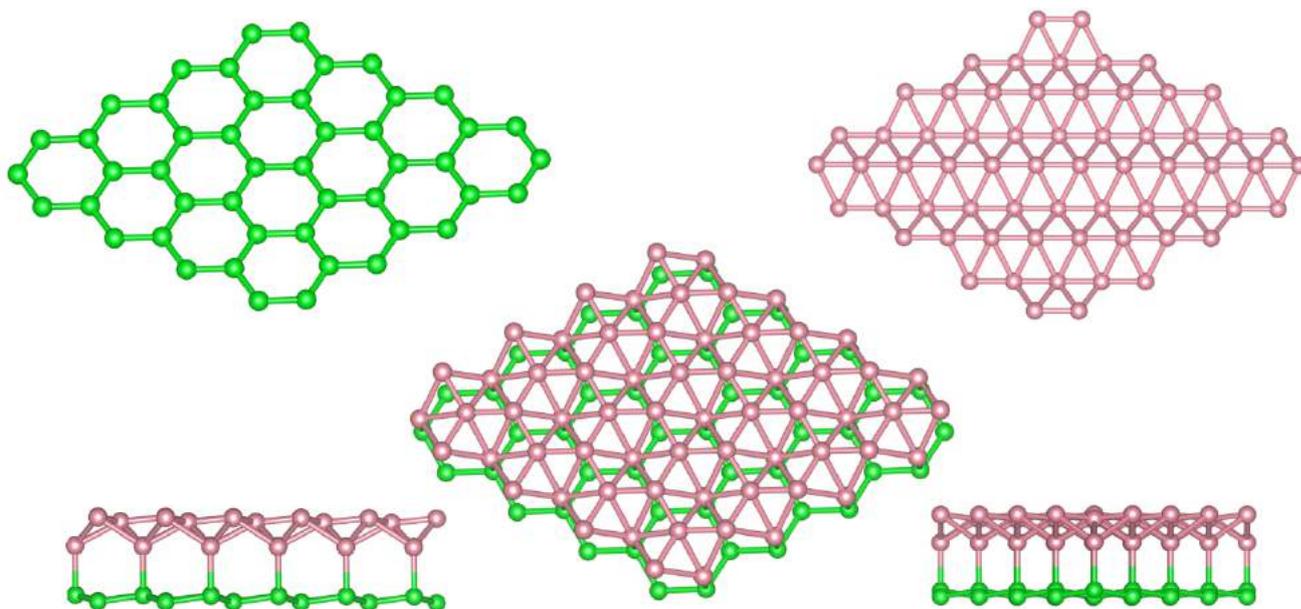


Рисунок 5.1 — Атомная конфигурация и геометрия решетки планарного бор-углеродного соединения, состоящего из однослойных графена и полоскового борофена. Связи между слоями, показанные вертикальными розово-зелеными линиями, являются результатом характерного для кристаллов обобществления электронов. Зеленые шары обозначают атомы углерода, розовые – атомы бора.

Получившееся связывание между слоями является результатом обобществления электронов, характерного для объемных кристаллов и для атомов в плоскости наноллистов ДМ. «Выходящие» из двумерной плоскости атомные p_z -орбитали бора и углерода при их сближении начинают взаимодействовать

между собой и участвовать в образовании связей. Эта связь, в общем случае, необязательно должна носить ВдВ характер, как это, например, происходит в графите (см. Глава 1). Наши DFT вычисления показали, что наименьшее расстояние между некоторыми атомами на противоположных сторонах этой двухслойной ВГ составляет $z_{min} = 1.72 \text{ \AA}$, что вполне укладывается в сумму ковалентных радиусов атомов углерода и бора. Соответствующая связь показана на рис. 5.1 (снизу слева и справа) вертикальными линиями разного цвета, соединяющими некоторые (не все) атомы бора и углерода. Сводная таблица структурных параметров равновесной атомарной конфигурации борофен-графеновой ВГ в сравнении с графеном и полосковым борофеном приведена ниже (таблица 3).

Таблица 3 — Постоянная решетки d , базисные вектора \mathbf{a} и \mathbf{b} , длины связей l_{C-C} , l_{B-B} и межслойное расстояние z (или длины связей l_{C-B}) для борофен-графеновой ВГ в сравнении с графеном и полосковым борофеном. Все значения даны в \AA .

	Графен	Полосковый борофен	Борофен-графен
d	2.46	1.61	2.71
\mathbf{a}	$(1; 0) d$	$(1; 0) d$	$(1; 0) d$
\mathbf{b}	$\left(\frac{1}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}\right) d$	$\left(0; \frac{3+3\sqrt{2}+2\sqrt{3}}{6}\right) d$	$\left(\frac{1}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}\right) d$
l_{C-C}	1.42 1.42 [330]		1.58
l_{B-B}		1.61; 1.88 1.62; 1.87 [331]	1.57; 1.78; 1.86
z_{min}			1.72
z_{max}			2.95

Из таблицы 3 следует, что в новом планарном соединении графен оказывается довольно сильно растянутым. Кристаллическая решетка графена как бы «подстраивается» под решетку полоскового борофена как материала, имеющего более высокий 2D модуль Юнга. Среднее значение несоответствия решетки графена в борофен-графеновой ВГ составляет около 10 %, что больше, чем в графен-станеновой гетероструктуре и в ряде других ВдВ гетерострук-

турах. Борофен, в свою очередь, оказывается сжатым всего на 0.5 %. Если принять во внимание высокое значение упругого ответа борных наноматериалов разных типов (борофенов, борных нанотрубок) [234], то такой результат видится вполне оправданным. Наноразмерные аллотропы бора сами по себе обладают высоким упругим откликом и преимущество их упругих свойств над графеновыми материалами неоднократно обсуждалось [300; 332; 333]. В нашем случае напряженное (растянутое) состояние графеновой структуры достигается за счет образования кристаллической связи с борофеном, при которой необходимость упаковки большого количества атомов в упорядоченную периодическую структуру приводит к смещению равновесного положения. Строго говоря, точное значение предела разрушения графена до сих пор остается неясным. Оно зависит как от пространственной ориентации углеродных связей, так и от типа сообщаемой деформации. В теории [334] предсказанный предел разрушения графена может достигать 27 %. Рассматриваемая ВГ – это далеко не первое устойчивое соединение, в котором связи между атомами углерода могут быть сильно растянутыми. С помощью дифракции рентгеновских лучей были зафиксированы удлиненные центральные углеродные связи С–С в димере диамантила [335] и производных гексафенилэтана [336], величина которых составляет, соответственно, ≈ 1.63 и ≈ 1.80 Å. Атомы углерода в борофен-графеновой ВГ не лежат в одной плоскости (рис. 5.1), и графен оказывается несколько рипплированным [337] с характерной высотой кривизны $h_b = 0.23$ Å. В противоположность сказанному, в ВдВ гетероструктурах графеновый слой, как правило, не имеет кривизны.

Чтобы проверить чувствительность полученной атомной конфигурации борофен-графеновой ВГ к начальным условиям (относительному пространственному расположению монослоев), были протестированы все начальные межслоевые расстояния z из диапазона от 1.4 до 4.4 Å с шагом 0.1 Å, а также различные способы стекирования. В ходе релаксации множества таких структур были получены идентичные указанным в таблице 3 параметры решетки структуры.

Энергия когезии полученного соединения, вычисленная по формуле (3.1), составляет 6.37 эВ/атом, что меньше, чем для графена (7.83 эВ/атом [338]), и очень близко к полосковому борофену (6.10 эВ/атом [228]) или (6.45 эВ/атом [234]). Это значение вычислено с учетом ВдВ вклада во взаимодействие атомов бора и углерода, которые не связаны ковалентно. На рис. 5.2 показано сравнение энергии когезии борофен-графеновой ВГ, вычисленной с учетом и без учета поправки на ВдВ взаимодействие при сближении и отдалении двух монослоев относительно друг друга. Как видно из рисунка, вклад ВдВ сил, действующих между несвязанными ковалентными связями атомами бора и углерода, составляет примерно 3 %.

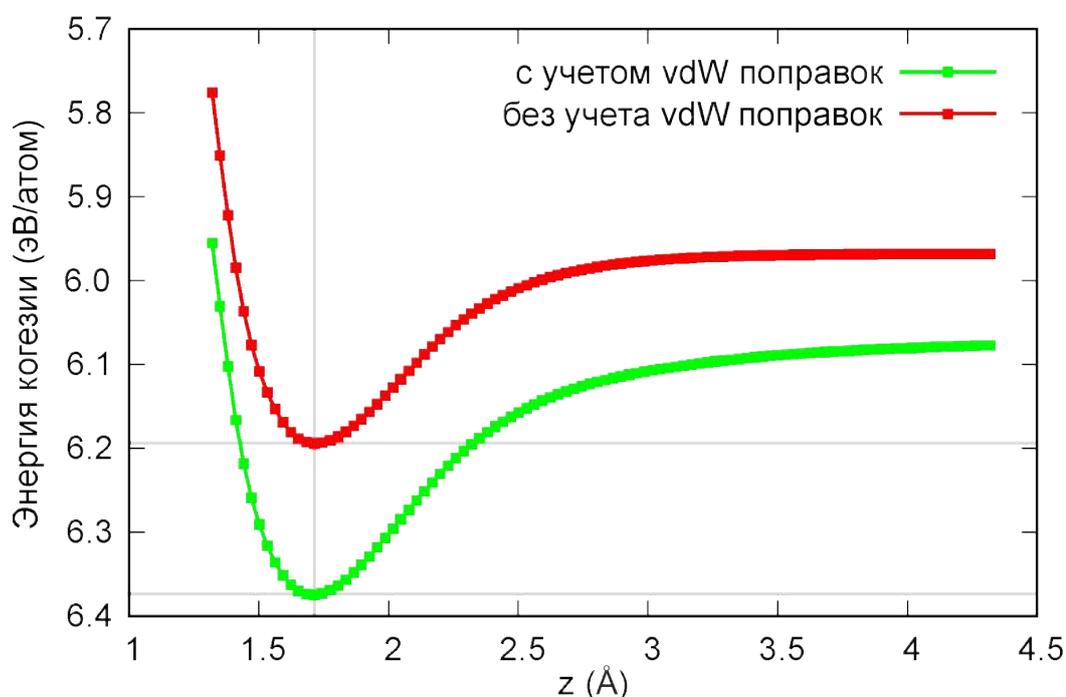


Рисунок 5.2 — Энергия когезии как функция межслойного расстояния z для борофен-графеновой ВГ, вычисленная с учетом и без учета вклада ВдВ взаимодействия при сближении и отдалении двух монослоев относительно друг друга.

Обсудим электронные свойства борофен-графеновой ВГ. Оба исходных материала в чистом виде являются проводниками электрического тока; ожидается, что и созданная на их основе вертикальная сборка тоже будет являться проводником. Структура электронного энергетического спектра, вычисленная вдоль точек высокой симметрии Γ – M – K – Γ зоны Бриллюэна и изображенная на рис. 5.3, подтверждает данное предположение.

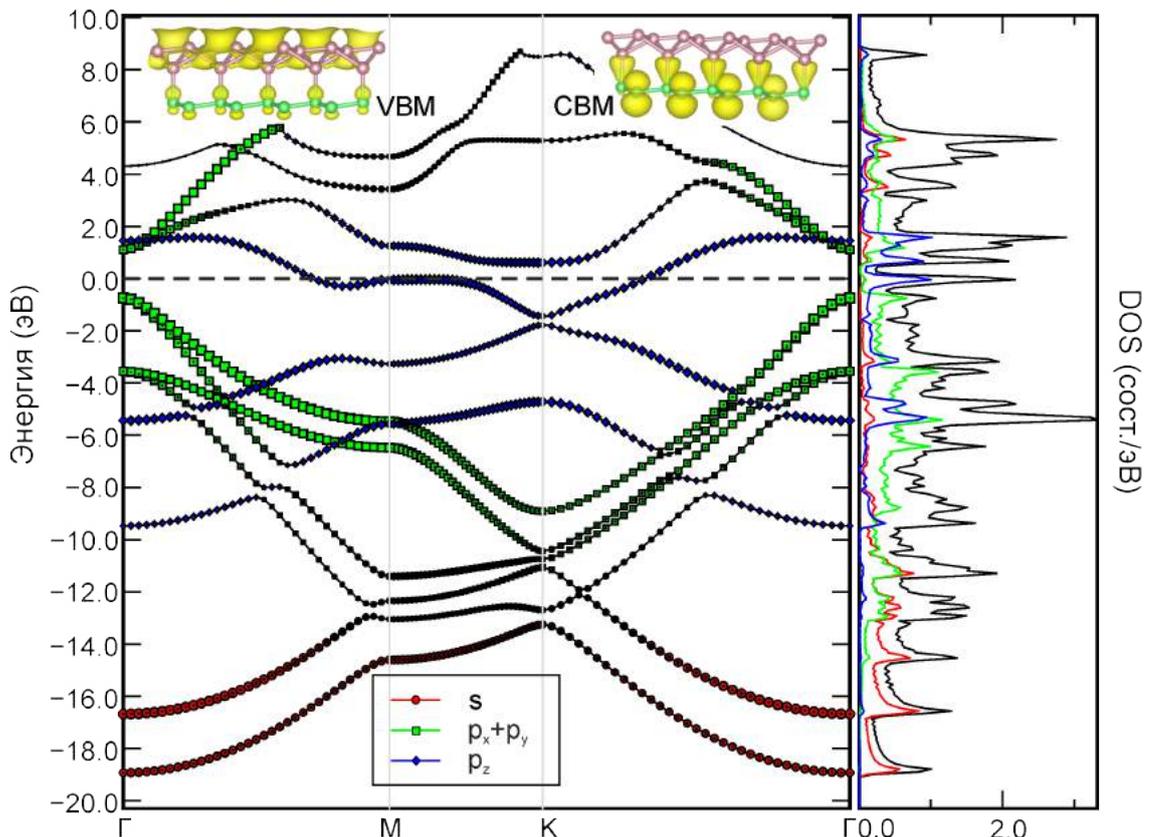


Рисунок 5.3 — Электронная зонная структура и плотность электронных состояний борофен-графеновой ВГ, рассчитанные методом функционала плотности. Размер символов пропорционален вкладу орбиталей в соответствующие состояния. На вставках изображены изометрические поверхности зонно-разложенной плотности заряда максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости.

Уровень Ферми оказывается сдвинутым в зону проводимости и отрицательный заряд перенесен от борофена к графену. Подобное поведение наблюдалось в работе [339] при интеркаляции двухслойного силицена атомами калия. Борофен-графеновую ВГ можно сопоставить сильнолегированному графену, проявляющему свойства вырожденного полупроводника. Сильная анизотропия электронных свойств, присущая отдельно взятому полосковому борофену [228], снизилась. Плотность электронных состояний борофен-графеновой ВГ показывает, что энергетические полосы вблизи уровня Ферми образованы в основном p_z -орбиталями атомов бора и углерода. Однако в отличие от графита или мультислойного графена, образовавшиеся связи являются химическими как те, что действуют в плоскости монослоев. На рис. 5.3 также показаны изометрические поверхности зонно-разложенной плотности заряда, демонстрирующие, что состояния максимума валентной зоны распределены, в

основном, в области борофена, а состояния минимума зоны проводимости локализованы обычно в графене и между борофеном и графеном.

В отличие от октаграфена [340] уровень Ферми не пересекает одновременно зону проводимости и валентную зону. Вдоль точек М и К дно зоны проводимости располагается достаточно близко и протяженно по отношению к уровню Ферми. Ниже этого уровня, в точке К, наблюдается расхождение зон с щелью 0.27 эВ. Эта величина получена в приближении обобщенно-градиентного функционала PBE, получившем описание в разделе 2.3.2. При выполнении вычислений с гибридным функционалом HSE [175] величина расхождения составляет всего 0.17 эВ. По нашему мнению, ситуация с расхождением зон в точке К отражает тот факт, что в рассматриваемой структуре графен оказывается изрядно растянутым, а запрещенная зона в точке Дирака графена должна открываться после приложения одноосной деформации [341]. Покажем, как изменяются электронная зонная структура и плотности электронных состояний борофен-графеновой ВГ при определенных деформациях. На рис. 5.4 показана структура зон при двухосных деформациях растяжения γ_{xy} , действующих в плоскости структуры (рис. 5.4, а) и при двухосных деформациях сжатия γ_z , действующих перпендикулярно плоскости структуры (рис. 5.4, б). Видно, что при деформации борофен-графеновой ВГ расхождение ветвей хоть и увеличивается, но запрещенная зона все же не появляется.

Изготовление лент из протяженных участков ДМ, использование подложек, внесение дефектов и (или) примесей способно привести к открытию запрещенной зоны в однослойном борофене [229; 235]. Использование таких манипуляций повышает вероятность появления запрещенной зоны в борофен-графеновой ВГ. В следующем разделе некоторые из предложенных техник будут подробно рассмотрены.

Особенности строения борофен-графеновой ВГ, а также своеобразие ее электронных зон могут быть дополнены исследованиями зарядовых состояний. Для двух- и многослойных гетероструктур, если речь идет о ВдВ гетероструктурах, решение подобной задачи становится рутинным [342]. По мере

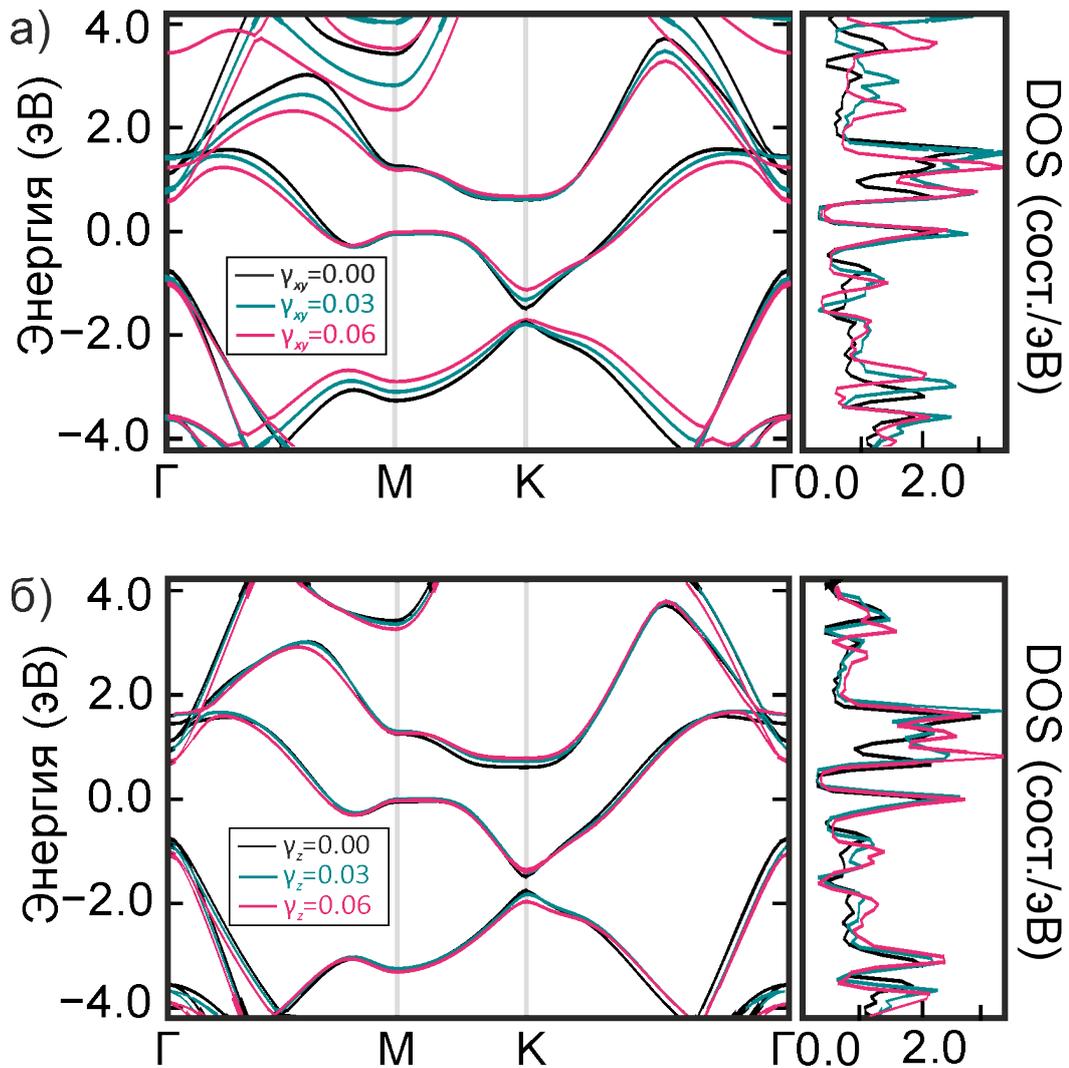


Рисунок 5.4 — Сравнительная картина зонных структур и плотностей электронных состояний свободной ($\gamma_{xy} = \gamma_z = 0.00$) и деформированных борофен-графеновых ВГ: а) под действием двухосной деформации растяжения в плоскости структуры $\gamma_{xy} = 0.03$ и 0.06 ; б) под действием двухосной деформации сжатия перпендикулярно плоскости структуры $\gamma_z = 0.03$ и 0.06 .

продвижения по толщине таких гетероструктур значения электростатического потенциала сильно меняются, в том числе и по знаку, что тождественно чередованию областей, где отрицательный заряд имеет склонность к накоплению и, наоборот, убытию [221]. Нахождение областей, где отрицательный заряд накапливается или обедняется, также может быть выполнено в рамках DFT подхода, а именно на представлении об описанной в разделе 2.3.1 функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_1)$. Строго говоря, следует ввести функцию распределения разности электронных плотностей $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$. Если $\rho_{\text{бор-гр.}}(\mathbf{r}_1)$ — это функция распределения электронной плотности, построенная для равновесной конфигу-

рации борофен-графеновой ВГ, а $\rho_{\text{бор.}}(\mathbf{r}_1)$ и $\rho_{\text{гр.}}(\mathbf{r}_1)$ – есть те же самые функции, но построенные для равновесных состояний борофена и графена в отдельности, то $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$ определяется тривиально:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_{\text{бор.-гр.}}(\mathbf{r}_1) - \rho_{\text{бор.}}(\mathbf{r}_1) - \rho_{\text{гр.}}(\mathbf{r}_1). \quad (5.1)$$

Построенные с помощью выражения (5.1) поверхности функций распределения разности электронных плотностей борофен-графеновой ВГ изображены на рис. 5.5: красным цветом подсвечены участки, где происходит накопление отрицательного заряда; синим цветом – обедненные электронами области. Из рисунка хорошо видно, что графен, неимеющий в уединенном состоянии областей с неоднородным накоплением (обеднением) заряда, в соединении с борофеном, преимущественно, становится заряженным отрицательно. В достаточно небольшом приграфеновом слое образуются области, где сосредотачиваются электроны. И наоборот – из областей, подсвеченных синим цветом, следует наличие обедненных зарядом участков, главным образом, над атомами бора в борофене.

Доказано [228; 322], что графен и борофен обладают исключительно высоким упругим ответом. 2D модуль Юнга E_{2D} графена составляет 342 Н/м [322; 343], а борофена даже больше – 398 Н/м [228; 333] (здесь указаны максимальные значения, достигаемые вдоль конкретных направлений). Для исследования механических свойств борофен-графеновой ВГ были вычислены компоненты тензора модулей упругости c_{ijkl} с помощью расчета вторых производных полной энергии по деформации (подход описан в разделе 4.2). Компоненты тензора модулей упругости (вычисленные в Н/м) борофен-графеновой ВГ, заданные матричным представлением

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} 451 & 61 & 0 \\ 61 & 449 & 0 \\ 0 & 0 & 194 \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

позволяют определить 2D модуль Юнга E_{2D} борофен-графеновой ВГ с помощью найденного нами выражения (4.19). Из элементов матрицы следует, что борофен-

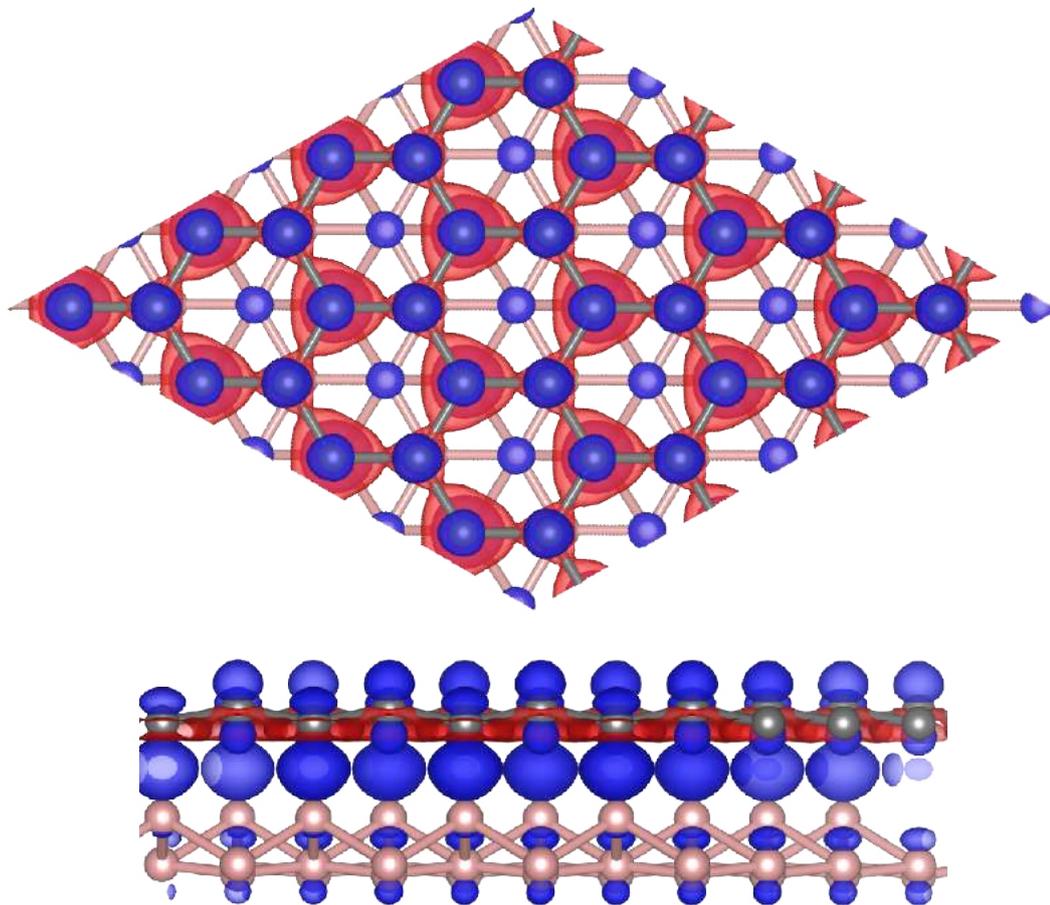


Рисунок 5.5 — Изометрические поверхности функции распределения разности электронных плотностей $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$, показывающие красным цветом области накопления заряда и синим цветом области истощения заряда в чистой борофен-графеновой ВГ. Изображенные изоповерхности построены для значения $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$, равного $0.005 e/\text{\AA}^{-3}$.

графеновая ВГ унаследовала от графена изотропные упругие свойства в X и Y направлениях (рис. 5.6); в то же время, в тех же самых направлениях упругий отклик уединенного полоскового борофена сильно анизотропен: $E_{2D}^X/E_{2D}^Y = 2.3$. В отличие от него борофен-графеновая ВГ имеет почти одинаковое значение в двух взаимно ортогональных направлениях. Он равен 440 Н/м.

Кроме того, полученные упругие характеристики позволяют утверждать, что механический критерий устойчивости Борна выполнен [263], т.е. исследуемая ВГ механически устойчива. Вычисленный 2D модуль Юнга E_{2D} является максимальной, недостижимой пока ни для каких-либо известных ДМ и ВГ, величиной. Это открывает новые возможности для разработки наноэлектромеханических и изгибных наноакустоэлектронных устройств. С таким высоким

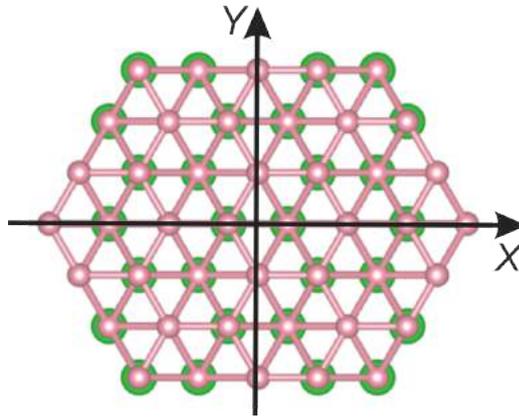


Рисунок 5.6 — Выбранные направления (X и Y), вдоль которых определен 2D модуль Юнга борофен-графеновой ВГ. Для чистого полоскового борофена значения $E_{2D}^X = 398$ Н/м и $E_{2D}^Y = 170$ Н/м рассчитаны в [228].

показателем упругости борофен-графеновая ВГ может стать подходящим материалом для перспективных харвестеров [344]. Элементы матрицы (5.2), как показано в разделе 4.4.1, дают представление о скоростях распространения упругих волн. В борофен-графеновой ВГ они не превышают соответствующих значений в графене и полосковом борофене. Простой расчет по формуле $v_L = \sqrt{c_{11}/\rho_2}$, где c_{11} — компонента тензора упругости, а ρ_2 — 2D плотность борофен-графеновой ВГ, дает скорость продольной упругой волны, распространяющейся в направлении X , 18 км/с. Это меньше, чем у графена и полоскового борофена, поскольку высокое значение E_{2D} борофен-графеновой ВГ компенсируется ее же высокой двумерной плотностью $\rho_{2D} = 1.34$ мг/м².

Колебательные свойства частиц борофен-графеновой ВГ можно проанализировать с помощью расчета энергетического спектра ее фононов. Результаты вычислений фононного спектра вдоль направлений Γ –М–К– Γ и плотности фононных состояний представлены на рис. 5.7

Элементарная ячейка борофен-графеновой ВГ содержит два атома углерода и три атома бора. Это обстоятельство приводит к наличию пятнадцати независимых ветвей в фононном спектре. Из рис. 5.7 видно, что три акустические ветви (LA, TA и ZA), начинающиеся в точке Γ в длинноволновой зоне, относятся, соответственно, к продольным, поперечным и изгибным упругим волнам, которые могут распространяться в любых ДМ [323]. Для слоистых

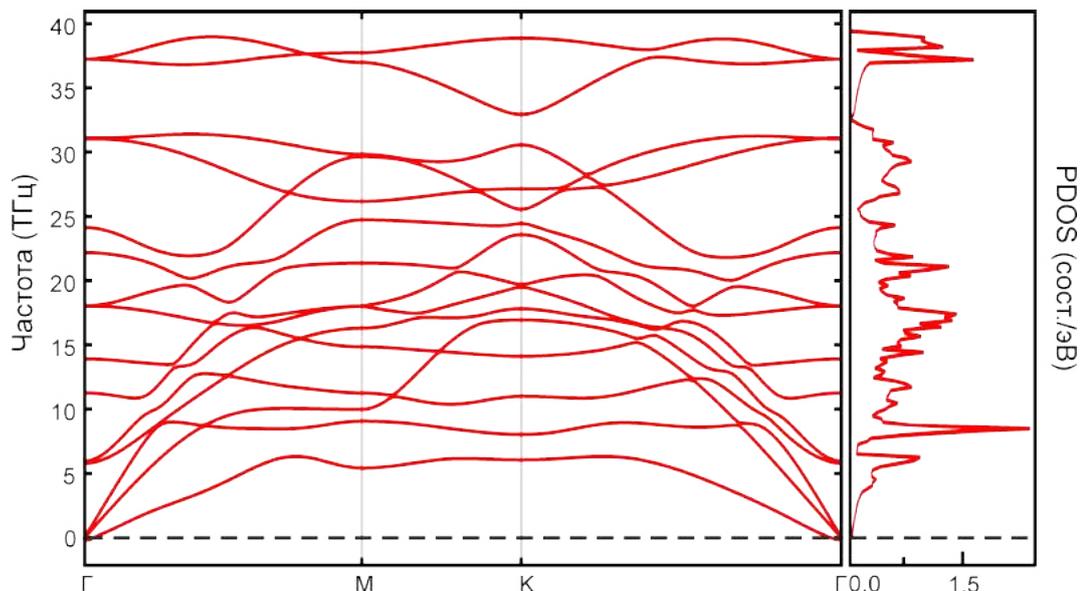


Рисунок 5.7 — Фононный спектр и плотность фононных состояний (PDOS) борофен-графеновой ВГ, полученные с использованием методики функционала возмущенной плотности.

структур, в которых взаимодействие между слоями осуществляется ВдВ силами, количество акустических ветвей вблизи Γ может превышать три. В ВГ графена с h -BN имеется шесть акустических ветвей (рис. 3 в [217]). Известно [345], что ZA-фононная мода графена демонстрирует квадратичную зависимость от волнового вектора вблизи точки Γ . Но наличие рипплов на некоторых ДМ (силицине, фосфорене и других схожих по структуре ДМ) приводит к тому, что все три акустические ветви будут характеризоваться линейной зависимостью. Этот переход, очевидно, относится и к борофен-графеновой ВГ.

Как следует из рис. 5.7, потолок колебательных частот в борофен-графеновой ВГ достигает 40 ТГц, что также наблюдалось и в фононном спектре полоскового борофена [346]. Диапазон частот для акустических ветвей занимает примерно 20 ТГц, что свидетельствует о вкладе акустических колебаний в общий теплоперенос. Поскольку массы составляющих элементарную ячейку атомов близки, ширина запрещенной зоны в фононном спектре не столь велика ($\Delta E \approx 5$ THz). Для борофен-графеновой ВГ не наблюдается режима отрицательных частот, а значит, она динамически устойчива. Полосковый борофен, как известно [228], характеризуется динамической неустойчивостью к

длинноволновым акустическим колебаниям и его соединение с графеном можно рассматривать как способ стабилизации.

Несмотря на то, что борофен и графен сильно отличаются с точки зрения геометрии и симметрии решеток, они могут образовывать стабильное двухслойное соединение с новыми электронными свойствами [347].

5.2 Пассивированные борофен-графеновые вертикальные гетероструктуры

Функционализация наноразмерных материалов рассматривается в настоящее время как один из эффективных способов модуляции реакционной способности и тонкой настройки электронных свойств [348–350]. Очевидно, что пассивация одними и теми же атомами (даже в одном и том же количестве), но с разных сторон двухслойной структуры может действовать неодинаковым образом. Принимая во внимание двухслойный характер сборки, образованной, в общем случае, двумя различными ДМ, встает вопрос – какое воздействие окажут пассивированные атомы на вертикальную структуру в целом, если они будут покрывать, скажем, только одну из двух возможных поверхностей (любую) или сразу обе? Будут ли они приводить к растяжению и ослаблению удерживаемых сборку связей? В связи с этим, физика пассивации ковалентно-связанных материалов требует отдельного рассмотрения и анализа, что и составляет предмет дальнейшего исследования.

Водород, кислород, щелочные металлы и галогены являются типичными пассиваторами ДМ, которые обуславливают изменение их свойств в широком диапазоне. Пассивация поверхности графена водородом (гидрирование) открывает запрещенную зону в зонной структуре [351], изменяет оптическое поглощение [352] и даже ведет к появлению магнитного момента [353]. Фторированный графен обладает преимуществом перед h -BN в перспективных изоляторах для гибкой электроники [354]. Полностью гидрированный полос-

ковый борофен (борофан) демонстрирует лучшую динамическую устойчивость по сравнению с обычным полосковым борофеном, не подвергшимся модификации поверхности [355].

В качестве испытываемой пассивированной структуры была выбрана двухслойная гетероструктура, состоящая из ковалентно-связанных между собой монослоев борофена (как и в рассмотренном выше случае со сборкой «борофен-графен», здесь и далее подразумевается полосковый борофен) и графена, а в качестве допантов (атомов-пассиваторов) – водород и фтор. Ими можно пассивировать «графеновую» и «борофеновую» стороны структуры по-отдельности, а можно покрывать противоположные стороны одновременно. Рассмотрим ситуацию максимально-возможного охвата поверхностей пассиваторами, когда непокрытыми остаются только те атомы бора и углерода, между которыми как раз действуют химические связи. Атомы-пассиваторы были расположены строго над атомами чистого материала. Таким образом формируются известные атомные конфигурации *chair* [352] или AA стекирование [356]. Относительные расстояния между допантами и атомами бора и углерода были выбраны исходя из типичных значений длин ковалентных связей водород–углерод (H–C), водород–бор (H–B), фтор–углерод (F–C) и фтор–бор (F–B) в известных молекулах и твердых телах; так, например, длины водородных связей были взяты, равными 1.2 Å. Это позволило уменьшить количество шагов оптимизации и сократить общее время вычислений. Полученные атомные конфигурации пассивированной водородом и фтором борофен-графеновой ВГ после выполнения оптимизационных процедур представлены на рис. 5.8. Применим следующие короткие обозначения: H–B–G–F для борофен-графеновой ВГ, пассивированной со стороны борофенового слоя водородом и со стороны углеродного слоя фтором; F–B–G–H для борофен-графеновой ВГ, пассивированной со стороны борофенового слоя фтором и со стороны углеродного слоя водородом; B–G–H для борофен-графеновой ВГ, пассивированной водородом только со стороны графенового слоя; B–G–F для борофен-графеновой ВГ, пассивированной фтором только со стороны графенового слоя; H–B–G для борофен-графеновой ВГ,

пассивированной водородом только со стороны борофенового слоя; F–B–G для борофен-графеновой ВГ, пассивированной фтором только со стороны борофенового слоя.

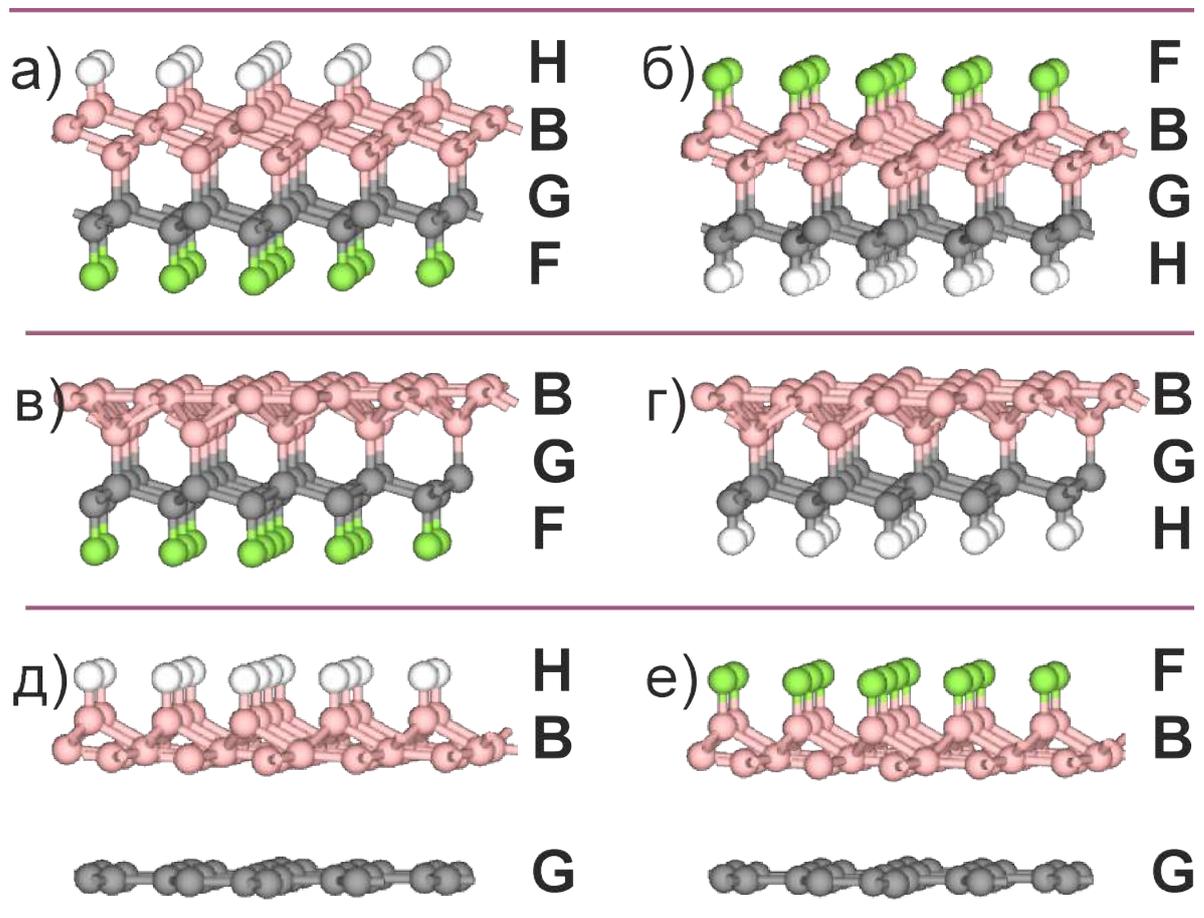


Рисунок 5.8 — Предсказанные равновесные геометрии решеток борофен-графеновой ВГ, пассивированной атомами водорода и фтора после процедуры геометрической оптимизации: а) двусторонняя пассивация (графена фтором и борофена водородом); б) двусторонняя пассивация (графена водородом и борофена фтором); в) односторонняя пассивация графена фтором; г) односторонняя пассивация графена водородом; д) односторонняя пассивация борофена водородом; е) односторонняя пассивация борофена фтором.

Анализ полученных конфигураций показывает, что при одновременной пассивации атомами водорода и фтора противоположных сторон борофен-графеновой ВГ обе получившиеся конфигурации (H–B–G–F и F–B–G–H) представляют собой слоистый кристалл с ковалентными межплоскостными связями (рис. 5.8, а, б). При размещении атомов водорода и фтора только со стороны графена было обнаружено, что и эти две новые конфигурации (B–G–F

и В–G–H) образуются за счет сильных химических связей (рис. 5.8, в, з). Наконец, при пассивации атомов водорода и фтора со стороны борофена было установлено, что ковалентная связь между борофеном и графеном в этом случае разрушается, а образовавшиеся конфигурации (H–B–G и F–B–G) можно отнести к классу гетероструктур, в которых взаимодействие между слоями обусловлено ВдВ силами (рис. 5.8, д, е). Несмотря на равные условия на старте процедуры оптимизации, только четыре из шести рассмотренных структур имеют минимум потенциальной энергии взаимодействия в пределах суммы ковалентных радиусов атомов углерода, бора, фтора и водорода. В таблице 4 приведены вычисленные энергетические и геометрические параметры пассивированных борофен-графеновых структур в сравнении с графеном, борофеном и борофен-графеном. Для всех материалов базисный вектор $\mathbf{a} = (1; 0) d$, где d – постоянная решетки. Базисный вектор $\mathbf{b} = \left(\frac{1}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}\right) d$ для всех материалов за исключением полоскового борофена. Для него \mathbf{b} можно представить как $\left(0; \frac{3+3\sqrt{2}+2\sqrt{3}}{6}\right) d$. Поскольку расстояние между различными парами атомов бора и углерода в рассматриваемых структурах неодинаково, величина межслойного расстояния z в таблице 4 приведена с индексами *min* для указания наименьшей дистанции между этими атомами и *max* для указания наибольшей. Это обстоятельство отражает тот факт, что в указанных случаях всегда один из двух соседних атомов углерода оказывается ближе только к одному атому бора.

Значения геометрических и энергетических характеристик пассивированных борофен-графеновых ВГ вычислены с использованием дисперсионных поправок Гримме [52] для атомов углерода и бора, которые не связаны химическими связями [357]. Как следует из данных таблицы 4, длины углеродных связей l_{C-C} новых соединений больше, чем в графене. В то же время, длины связей между атомами бора l_{B-B} стали несколько короче, чем в уединенном полосковом борофене. Удлинение углеродных связей, в среднем, составило 14 % по сравнению с чистым графеном, а укорочение связей между атомами бора – 4 % по сравнению с борофеном. Причины этого подробно обсуждены в разделе 5.1.

Таблица 4 — Постоянная решетки d , длины межатомных связей l_{C-C} и l_{B-B} , межслойное расстояние z , средние значения энергий когезии E_{coh} и энергий формирования E_f рассматриваемых борофен-графеновых структур в сравнении с графеном [338], полосковым борофеном [228] и борофен-графеном. d , l и z даны в Å.

	Бор.-граф.	H-B-G-F	F-B-G-H	B-G-F	B-G-H	H-B-G	F-B-G
d	2.71	2.76	2.72	2.75	2.74	2.67	2.68
l_{C-C}	1.58	1.67	1.64	1.67	1.65	1.54	1.55
l_{B-B}	1.57	1.68	1.65	1.59	1.58	1.55	1.55
	1.78	1.71	1.74	1.83	1.81	1.77	1.79
$z_{min} (l_{C-B})$	1.72	1.63	1.68	1.60	1.60	3.39	3.34
z_{max}	2.95	3.27	3.38	3.07	3.08	4.38	4.35
E_{coh} (эВ/атом)	6.37	5.57	5.18	6.00	6.03		
E_f (мэВ/Å ²)						-35	-34
E_f^* (эВ/атом)		2.18	2.56	0.79	1.07	1.18	0.65

Длины бор–углеродных связей в структурах H–B–G–F, F–B–G–H, B–G–F и B–G–H находятся в диапазоне от 1.60 до 1.68 Å, что указывает на образование характерных химических связей между борофеном и графеном. Однако, как отмечено выше, H–B–G и F–B–G являются вертикальными гетероструктурами со слабыми химическими связями между борофеном и графеном. В этих случаях межслойное расстояние больше 3.33 Å, а графен не имеет выраженных рипплов как в случае с другими сборками из рис. 5.8.

В таблице 4 также приведены значения энергий когезии ковалентно-связанных соединений, вычисленных по формуле (3.1) и энергий межплоскостных связей для остальных структур, вычисленных по формуле (3.3). Они дают представление о термодинамической стабильности. Отметим, что для химических соединений борофен-графеновой ВГ и структур H–B–G–F, F–B–G–H, B–G–F и B–G–H используемое в данной диссертационной работе понятие энергии когезии связи на атом не является полностью строгим. Дело в том, что используемая DFT модель обеспечивает вычисление полных энергий элементарных ячеек рассматриваемых химических соединений. Энергия взаимодействия разных пар атомов, например, углерод–углерод в графеновом монослое, бор–бор в борофеном, углерод–допант и бор–допант, конечно, неодинакова, поэтому здесь и

далее для рассматриваемых структур подразумеваются средние значения энергии когезии, приходящейся на один (произвольный) атом. Тем не менее, такой упрощенный подход не мешает использовать данную величину для оценки выполнения энергетического критерия устойчивости. Из таблицы 4 следует, что все рассмотренные пассивированные бислои борофен-графена являются термодинамически стабильными. Максимальные значения энергии когезии принадлежат пассивированным со стороны углеродного слоя структурам В–G–F и В–G–Н, которые очень близки к E_{coh} борофена. Что касается пассивированных гетеро-структур Н–В–G и F–В–G, то в них получившиеся функционализированными борофены (рис. 5.8) связаны с графеном теперь небольшими силами, значения которых $E_f = -35$ и -34 мэВ/Å², соответственно. Эти материалы, оптимально расположившиеся относительно друг друга, взаимодействуют с энергиями, немного превышающими порог действия ВдВ сил из работы [36]. Как замечено в [63], орбитальная гибридизация или электростатическое взаимодействие могут давать большой вклад в их взаимное связывание. Вычисленные в [59; 64] энергии связи станена с графеном и *h*-BN также выше порога энергий ВдВ меж-слойного взаимодействия из работы [36].

Чтобы получить сравнительную характеристику вероятности обнаружения той или иной фазы из бездефектной борофен-графеновой ВГ [250], последний был выбран в качестве эталонной системы и относительно значения его полной энергии были вычислены энергии образования E_f^* всех рассматриваемых пассивированных структур. Меньшие значения E_f^* соответствуют структурам, для образования которых требуются меньшие порции энергии. Таким образом становится понятно (см. таблицу 4), что пассивированные структуры с одновременно покрытыми обеими поверхностями имеют наименьшую вероятность быть образованными из пленки свободно-висящей борофен-графеновой ВГ. Наиболее выгодными энергетически и, как правило, легче обнаруживаемыми в эксперименте должны быть структуры, пассивированные фтором со стороны графенового слоя. Любопытно, что для двухслойных покрытых фтором диамантов получен аналогичный результат [103].

Результаты оценки энергетической стабильности требуют дополнения исследованиями динамической устойчивости. Фононный спектр шести рассматриваемых в данном разделе структур вдоль линии Γ –M–K– Γ представлен на рис. 5.9.

Элементарные ячейки структур H–B–G–F и F–B–G–H содержат по два атома углерода, три атома бора, один атом водорода и один атом фтора, что приводит к наличию двадцать одной ветви в их фононном спектре. Для остальных структур их количество равно восемнадцати. Из рис. 5.9, а – 5.9, г легко увидеть три акустической ветви (LA, TA и ZA), берущие начало в точке Γ и соответствующие продольным, поперечным и изгибным упругим волнам [309], что свободно могут распространяться в структурах H–B–G–F, F–B–G–H, B–G–F и B–G–H. Для структур, в которых межслойное взаимодействие образуется за счет ВдВ сил, количество фононных ветвей вблизи нуля может значительно превышать три (рис. 5.9, д и 5.9, е). Высокая пространственная анизотропия сил связей, выражающаяся в том, что в плоскости отдельных монослоев действуют химические силы, а между слоями – силы дисперсионной природы, объясняет существование низкочастотных мод, ответственных за смещение слоев друг относительно друга [358]. В фононном спектре вертикальной гетероструктуры графена с *h*-BN обнаруживаются шесть таких ветвей (рис. 3 в [217]). Что касается рассматриваемых здесь структур H–B–G и F–B–G, то вблизи точки Γ можно также найти шесть ветвей (рис. 5.9 д и 5.9 е). Три ветви, соответствующие смещениям центра масс элементарной ячейки, являются чисто акустическими с энергией колебаний 0 эВ в начале координат, а три другие – описывают процессы, в которых функционализированные борофены и графен колеблются относительно друг друга в противофазе. Вычисленные энергии колебаний таких мод в точке Γ действительно малы и составляют: 3.71, 3.84 и 8.48 мэВ для структуры F–B–G и 4.12, 4.31 и 9.97 мэВ для структуры H–B–G.

В фононных спектрах структур H–B–G–F и B–G–H присутствует широкая запрещенная зона ($\Delta E \approx 175$ мэВ), обусловленная наличием легкого атома водорода в элементарных ячейках. Как видно из рис. 5.9, энергии фононов боро-

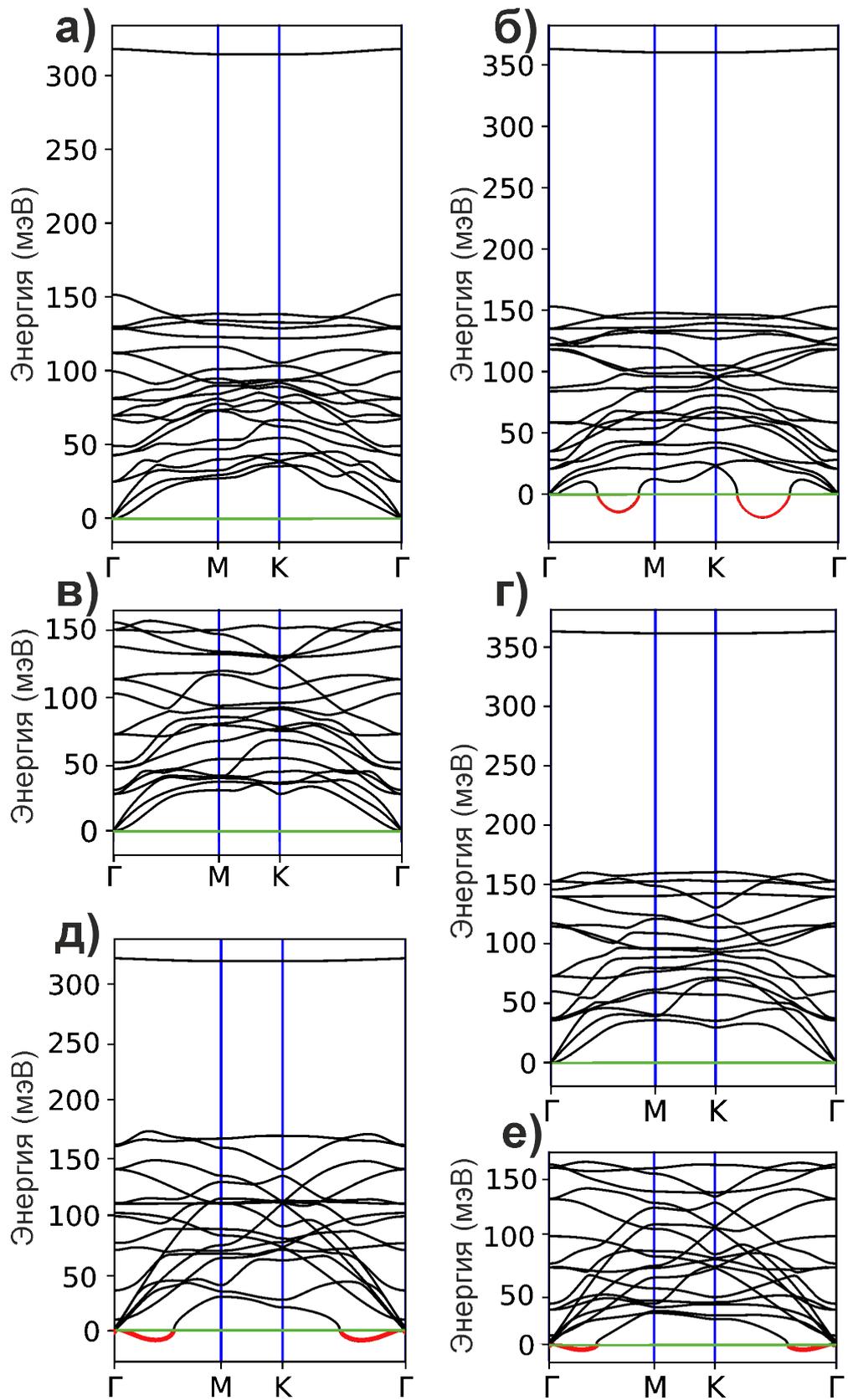


Рисунок 5.9 — Фононный спектр пассивированных борофен-графеновых ВГ: Н-В-Г-Ф (а), Ф-В-Г-Н (б), В-Г-Ф (в), В-Г-Н (г), Н-В-Г (д) и Ф-В-Г (е). Зеленые линии отделяют положительную частотную область от отрицательной.

Красные линии находятся за пределами положительного диапазона частот.

фон-графеновых ВГ достигают 150 мэВ для материалов, в которых нет водорода, и 360 мэВ для всех остальных.

Отрицательных частот в фононном спектре структур Н–В–G–F, В–G–F и В–G–Н не обнаружено, соответственно, колебания решетки не должны приводить к разрушению существующей атомной конфигурации. В то же время акустическая мода ZA в структурах F–В–G–Н, Н–В–G и F–В–G имеет явно выраженные отрицательные полосы. Однако для двух последних они соответствуют длинноволновой области и могут быть реверсированы с помощью того или иного способа упрочнения [359; 360]. В отличие от них пассивированная структура F–В–G–Н демонстрирует более сильную фононную нестабильность и вряд ли может быть стабилизирована. По ряду причин ее можно соотнести с неупругой неустойчивостью [361; 362]. Отметим, что отрицательные частоты в представленных спектрах остаются даже при использовании более надежной и затратной в вычислительном смысле расчетной сетки (в частности, при использовании суперячейки размером $11 \times 11 \times 1$). Таким образом, несмотря на то, что моделирование пассивации осуществлялось одинаковыми атомами, только три из шести структур продемонстрировали динамическую устойчивость во всей зоне Бриллюэна.

Для понимания полученных результатов были исследованы характеристики связей в рассматриваемых структурах: рассчитана функция электронной локализации F_{el} и по-элементная плотность электронных состояний. В квантовой химии функция электронной локализации F_{el} показывает вероятность нахождения электрона в окрестности эталонного электрона с таким же спином и вычисляется следующим образом [363]:

$$F_{el} = \frac{1}{1 + \left(\frac{D}{D_h}\right)^2}, \quad (5.3a)$$

$$D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i^{KS}|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}_1)|^2}{\rho(\mathbf{r}_1)}, \quad (5.3b)$$

$$D_h = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\mathbf{r}_1)^{\frac{5}{3}}, \quad (5.3b)$$

где φ_i – орбитали Кона–Шэма, $\rho(\mathbf{r}_1)$ – функция распределения электронной плотности.

По сути, функция электронной локализации обеспечивает картирование вероятности создания электронной пары и ее применение к анализу характера связей в многоэлектронных системах оказалось довольно плодотворным [364]. Одним из первых и наиболее прямых применений F_{el} является объяснение отталкивания электронных пар валентных оболочек в модели Р. Гиллеспи [365]. Функция электронной локализации дает не только качественное понимание поведения электронов в ядерной подсистеме, с ее помощью достигается однозначное междисциплинарное понимание типов химической связи – от самой стандартной ковалентной до металлической. Она не зависит от метода расчета и (или) используемого базисного набора, а непротиворечивость принципу запрета Паули была тщательно обоснована [366]. На рис. 5.10 показаны результаты вычисления функции электронной локализации F_{el} для всех рассматриваемых пассивированных структур.

Из определения (5.3) понятно, что функция электронной локализации принимает значение 0 в областях пространства, где электроны совершенно делокализованы и принимает значение 1 в местах, где локализация абсолютна. При достижении высокой локализации электронов межатомная связь, как правило, считается ковалентной [359]. Как видно из рис. 5.10, между атомами углерода и бора F_{el} принимает довольно высокое значение, что обуславливает ковалентный характер связей между ними. В то же время, между функционализированным борофеном и графеном в структурах H–B–G и F–B–G прочных химических связей не образуется. Проекция функции электронной локализации структуры F–B–G–H (рис. 5.10, б) более анизотропна по сравнению со структурой H–B–G–F (рис. 5.10, а): центральные, свободные от электронов, области (показаны синим цветом) структуры F–B–G–H имеют коническую форму и сильнее вытянуты в вертикальном направлении. А как показано в [228], ярко выраженная однонаправленность контуров вычисленной F_{el} может явиться причиной

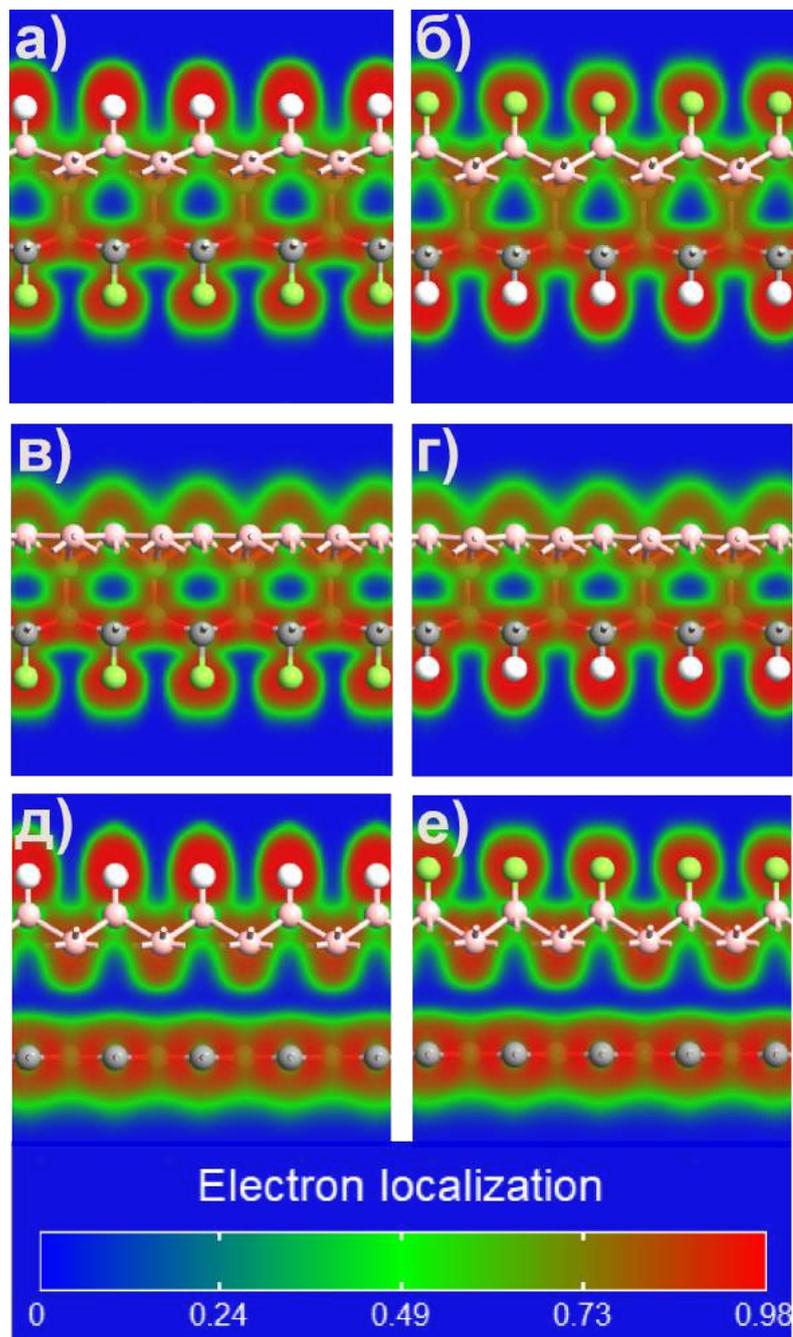


Рисунок 5.10 — Проекция функции электронной локализации F_{el} , построенные для пассивированных борофен-графеновых ВГ: Н–В–Г–F (а), F–В–Г–Н (б), В–Г–F (в), В–Г–Н (г), Н–В–Г (д) и F–В–Г (е).

нестабильности полоскового борофена. Атомы бора, связанные с электроотрицательными атомами фтора, окружены областью, характеризующейся тем, что значение F_{el} в ней составляет примерно 0.5.

Проецируемая на химический элемент (по-элементная) плотность электронных состояний определяет относительный вклад выделенного атома в общую плотность состояний. Связанная с данной проекцией M по-элементная

плотность электронных состояний может быть вычислена следующим образом:

$$D_M(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \langle \psi_n | \hat{P}_M | \psi_n \rangle, \quad (5.4)$$

где ψ_n – собственные функции состояний, \hat{P}_M – оператор проецирования [367], n включает все квантовые числа системы. На рис. 5.11 показаны результаты вычислений по-элементной плотности состояний для всех рассматриваемых в настоящем пункте структур с проекциями на каждый элемент в сравнении с чистой борофен-графеновой ВГ.

Как следует из рис. 5.11, для борофен-графеновой ВГ характерно то, что энергетические зоны вблизи уровня Ферми связаны, главным образом, с p_z орбиталями атомов углерода и бора, которые в данном случае образуют прочные ковалентные связи. В борофен-графеновой ВГ состояния потолка валентной зоны распределены в области борофена, в то время как состояния дна зоны проводимости локализованы, в основном, между борофеном и графеном. Несмотря на одинаковые пассиваторы в структурах Н–В–G–F и F–B–G–H, их плотности состояний сильно различаются. По-элементные плотности состояний структуры F–B–G–H характеризуется тем, что p_x и p_y состояния электронов бора вносят основной вклад в плотность состояний в диапазоне от -2.2 до -0.3 эВ, в то время как состояния валентной зоны в структуре Н–В–G–F являются, в большей степени, смешанными. В потолке валентной зоны односторонне-пассивированных структур B–G–F и B–G–H преобладают все p орбитали бора и углерода, а вклад в дно зоны проводимости обусловлен, главным образом, p электронами бора. Оба уровня пассиваторов (как примесей) находятся в соответствующих валентных зонах. Что касается структур Н–B–G и F–B–G, то в потолке валентной зоны и на дне зоны проводимости преобладают p_z орбитали электронов бора и углерода. Уровни примесей также находятся в валентных зонах.

Чтобы стабилизировать те структуры, которые продемонстрировали динамическую неустойчивость, следует изменять характеристики связей. Так, например, графеноподобный борофен может быть стабилизирован за счет сообщения ему определенного количества электронов и (или) возмущая его

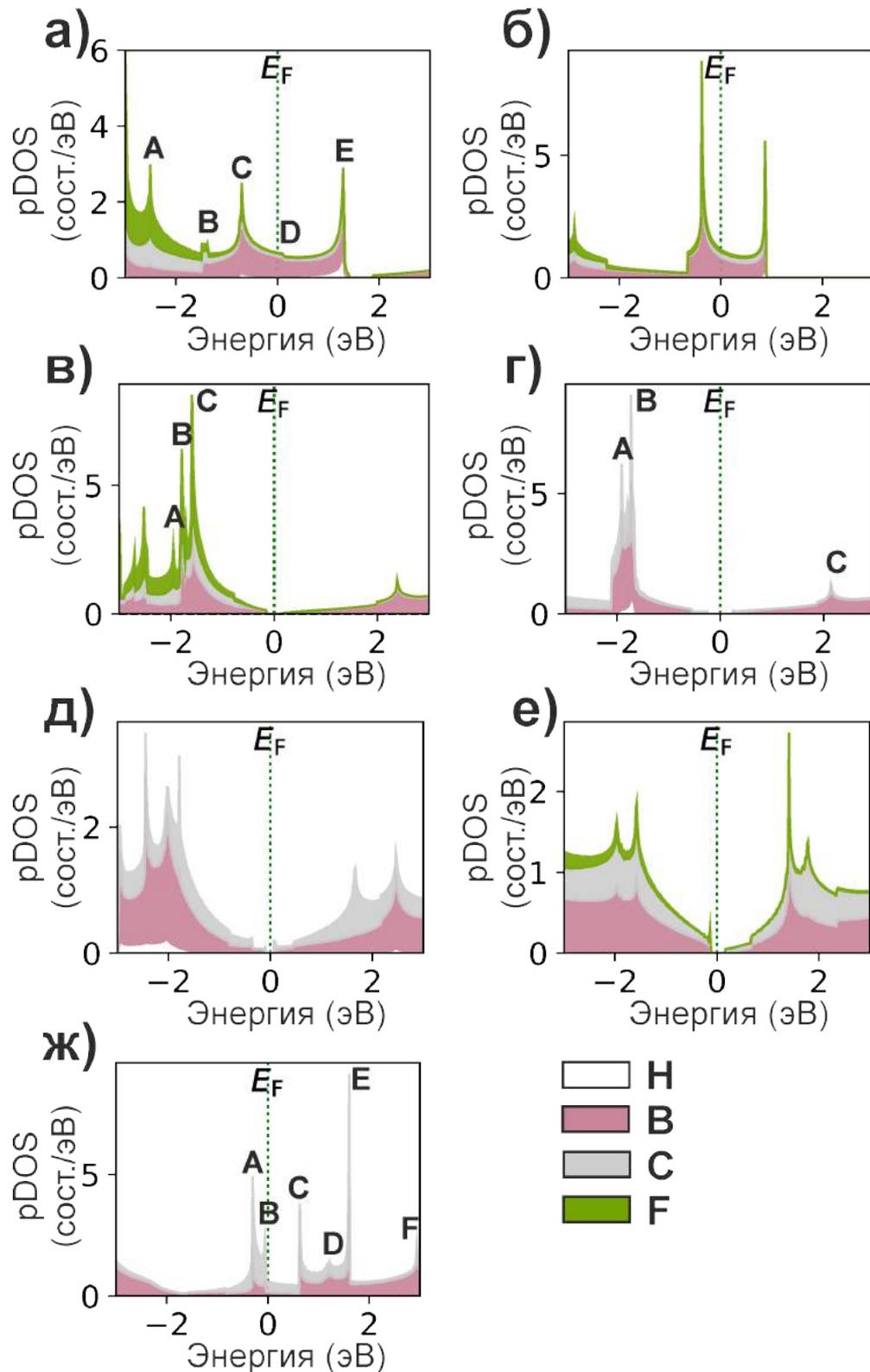


Рисунок 5.11 — По-элементные плотности состояний (pDOS) пассивированных борофен-графеновых ВГ: H–B–G–F (а), F–B–G–H (б), B–G–F (в), B–G–H (г), H–B–G (д), F–B–G (е) и чистой борофен-графеновой ВГ (ж) с проекциями на каждый элемент. Цвет заливки соответствует вкладу элемента в общую плотность состояний. Характерные пики обозначены символами А, В, С, D, Е и F.

равновесную геометрию с помощью деформации растяжения [359]. При выборе подходящих условий рассматриваемые нестабильные в динамическом смысле материалы тоже могут стать пригодными для экспериментальной реализации и крупномасштабного производства.

5.2.1 Электронные и оптические свойства

Как отмечено в разделе 5.1, создание нанолент и контролируемых дефектов, использование подложек и подходящих пассиваторов должно приводить к открытию запрещенной зоны в электронном энергетическом спектре в тех ДМ и ВГ, в которых ее изначально не было. Ниже будет показано, что выполненное специфическим образом пассивирование борофен-графеновой ВГ способно приводить к появлению запрещенной зоны. На рис. 5.12 представлены электронные зонные структуры пассивированных водородом и фтором борофен-графеновых ВГ вдоль точек высокой симметрии Γ –M–K– Γ .

Как хорошо видно на представленных рисунках (рис. 5.12, *a* – 5.12, *e*), электронные свойства всех рассмотренных борофен-графеновых ВГ, в основном, определяются состояниями атомов бора в борофене. Это видно как по положению дна зоны проводимости, так и по положению потолка валентной зоны. Электронное легирование способно не только улучшить фононную стабильность материалов [359], но и привести к открытию запрещенной зоны в электронном спектре. Как утверждается в [368], односторонняя пассивация графена атомами фтора или водорода приводит к нарушению симметрии решетки и открытию запрещенной зоны. Рассмотрим случай односторонней пассивации. Пассивирующие атомы во всех рассмотренных случаях прикрепляются к двухслойной борофен-графеновой структуре с помощью ковалентных связей, обусловленных p_z состояниями электронов бора или углерода. Это подтверждается как расчетами геометрических параметров, перечисленных в таблице 4, так

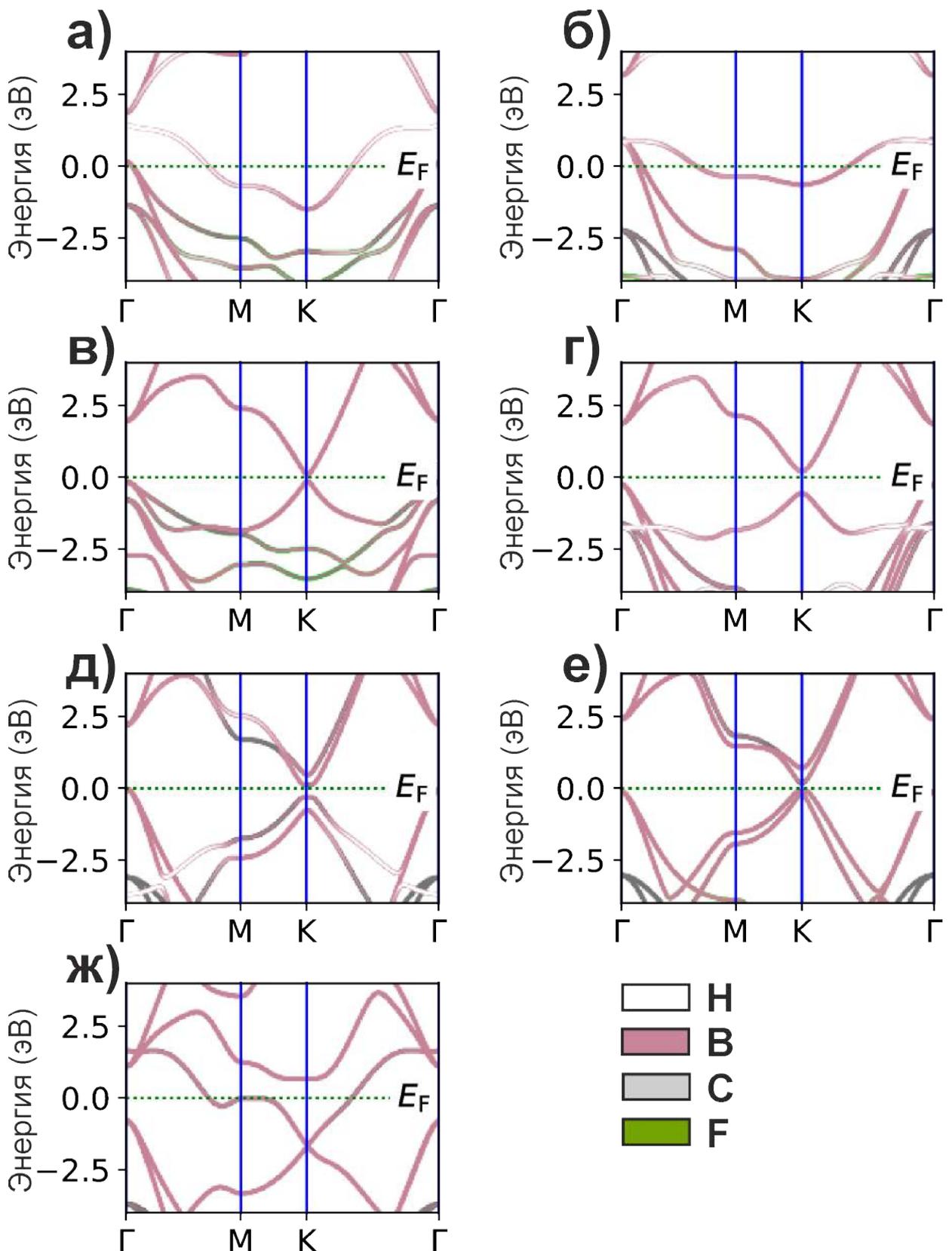


Рисунок 5.12 — Электронные зонные структуры пассивированных борофен-графеновых ВГ: H-B-G-F (а), F-B-G-H (б), B-G-F (в), B-G-H (г), H-B-G (д), F-B-G (е) и чистой борофен-графеновой ВГ (ж). Цвет линий соответствует вкладу каждого элемента в соответствующую зону.

и проекциями функции электронной локализации, изображенной на рис. 5.10. Таким образом, концентрация электронов проводимости уменьшается, а уровень Ферми смещается в запрещенную зону. В результате пассивации водородом уровень Ферми оказывается ближе ко дну зоны проводимости. Для образования ковалентной связи с одним атомом водорода в элементарной ячейке требуется всего один электрон в p_z состоянии, поэтому гидрированные структуры В–G–H и H–B–G являются полупроводниками (n -типа). Интересно отметить, что структуры В–G–F и В–G–H будучи полупроводниками обладают трехдолинной структурой зон проводимости в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна.

Двусторонняя пассивация борофен-графеновой ВГ еще больше нарушает симметрию структуры. Для соответствующих структур вклад атомов водорода находится выше уровня Ферми, а вклад атомов фтора – ниже. Дно зоны проводимости в точке высокой симметрии К и потолок валентной зоны в точке Г перекрываются и структуры H–B–G–F и F–B–G–H становятся полуметаллами. Эти особенности их электронных спектров свойственны и бездефектной борофен-графеновой ВГ. Когда два стекированных монослоя взаимодействуют с силами типа ВдВ, как в гидрированной структуре H–B–G, так и во фторированной F–B–G, то происходит расщепление зон и зонные структуры принимают вид, подобный тому, что показан на рис. 5.12, d – 5.12, e . Расщепление зон, вообще, является отличительным признаком мультислойных материалов [369]. Итак, четыре из шести рассмотренных пассивированных структур В–G–F, В–G–H, H–B–G и F–B–G обладают полупроводниковой природой. Значения их запрещенных зон для прямых E_{dg} и непрямых E_{ig} переходов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Величины прямых E_{dg} и непрямых переходов E_{ig} всех рассмотренных пассивированных борофен-графеновых ВГ, имеющих запрещенную зону в электронном энергетическом спектре.

	В–G–F	В–G–H	H–B–G	F–B–G
E_{dg} , эВ	0.23	0.76	0.41	0.28
E_{ig} , эВ	0.23	0.44	0.14	0.25

В отношении структур с ненулевой шириной запрещенной зоны из таблицы 5 можно ожидать, что среди них найдутся перспективные материалы для туннельных диодов [370] и лазеров с распределенной обратной связью [371].

Знание электронного энергетического спектра дает некоторые сведения об оптических свойствах рассмотренных структур [70; 244; 372; 373]. Оптическая проводимость σ_{opt} , комплексный показатель преломления и коэффициент поглощения α_a рассчитываются по следующим формулам:

$$\sigma_{opt} = -i\omega\varepsilon_0\chi(\omega), \quad (5.5a)$$

$$n + i\kappa = \sqrt{1 + i\frac{\sigma}{d_{eff}\varepsilon_0\omega}}, \quad (5.5b)$$

$$\alpha_a = 2\frac{\omega}{c}\kappa, \quad (5.5b)$$

где ω – частота электромагнитной волны, ε_0 – электрическая постоянная, $\chi(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ – коэффициенты восприимчивости и экстинкции, c – скорость света. Для определения эффективной толщины d_{eff} рассматриваемых материалов следует выбирать значения межслойных расстояний из таблицы 4. Для уединенного графенового слоя допускается использовать толщину межслоевого расстояния в мультислойных графеновых листах или многостенных углеродных нанотрубках, равное 3.4 \AA [17]. Диэлектрическая восприимчивость $\chi(\omega)$ определяется с помощью формализма Кубо–Гринвуда [374; 375] и выражается следующим образом:

$$\chi_{ij}(\omega) = -\frac{e^2\hbar^4}{m^2\varepsilon_0V\omega^2} \sum_{nm} \frac{f(E_m) - f(E_n)}{E_{nm} - \hbar\omega - i\Gamma_\Phi} \pi_{nm}^i \pi_{mn}^j, \quad (5.6)$$

где V – объем элементарной ячейки, f – функция распределения Ферми–Дирака, Γ_Φ – уширение уровня Ферми и π_{nm}^i – i -ый дипольный матричный элемент между состояниями n и m . На рис. 5.13 показаны зависимости коэффициентов поглощения α_a от энергии волны в пассивированных борофен-графеновых и чистой борофен-графеновой ВГ, вычисленные по формуле (5.5b).

Остановимся подробнее на оптических свойствах динамически устойчивых структур, а именно чистой борофен-графеновой ВГ, полностью покрытой допантами (Н–В–Г–F) и двух односторонне-пассивированных (В–Г–F и

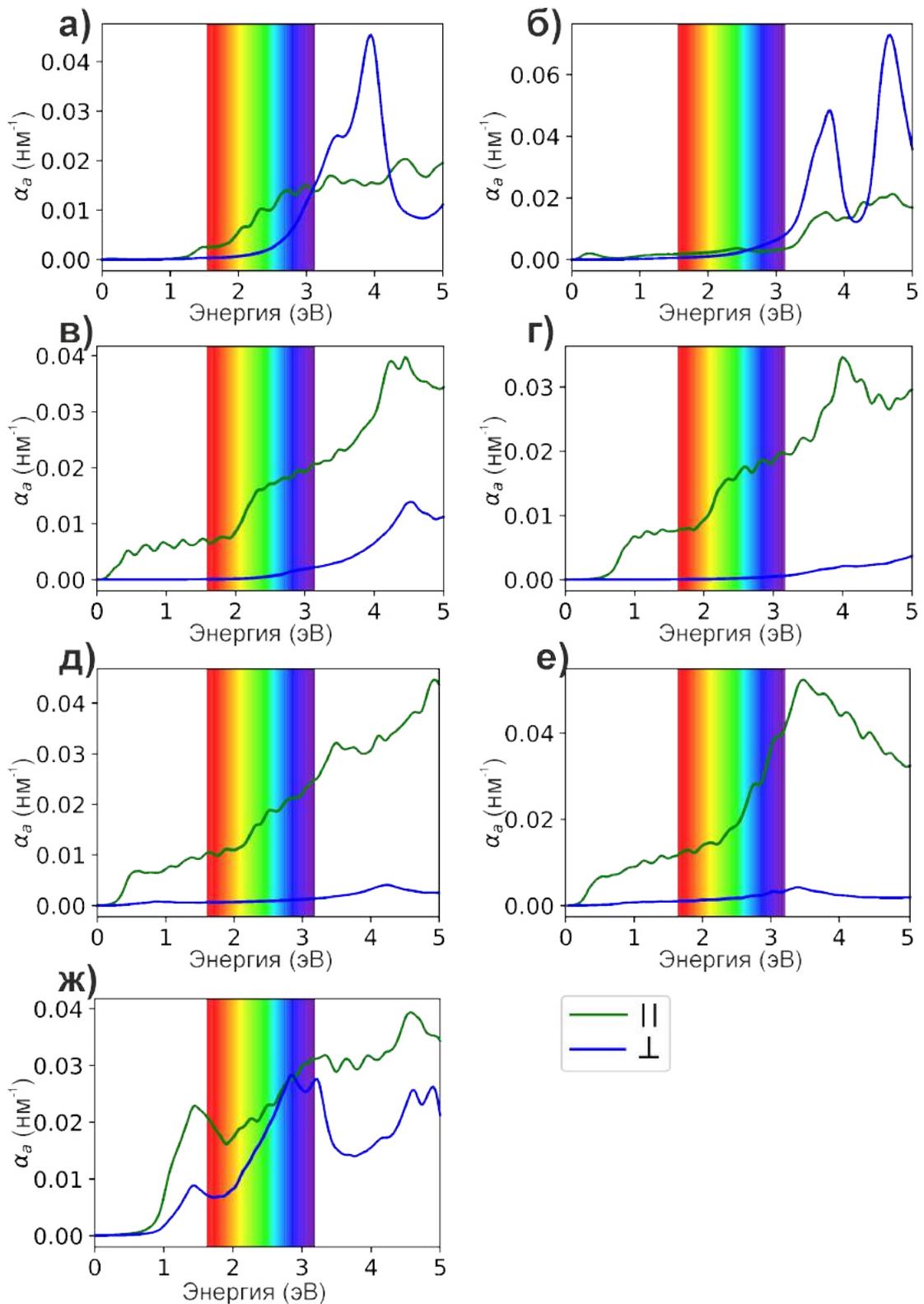


Рисунок 5.13 — Коэффициенты поглощения электромагнитного излучения α_a , вычисленные для пассивированных борофен-графеновых ВГ: H–B–G–F (а), F–B–G–H (б), B–G–F (в), B–G–H (г), H–B–G (д), F–B–G (е) и чистой борофен-графеновой ВГ (ж). Зеленая и синяя линии соответствуют поляризации волн, параллельной и перпендикулярной к планарной плоскости структур.

В–G–H). В спектре поглощения чистой борофен-графеновой ВГ имеются три пика вблизи краев оптического диапазона длин волн: пик поглощения вблизи 1.4 эВ, обусловленный переходом от В → D как для параллельной, так и для перпендикулярной компоненты волны; пики 2.8 эВ и 3.2 эВ, связанные с переходами В → F и А → F, соответственно. На рис. 5.11 символами А, В, С, D, E и F обозначены максимумы вычисленных по-элементных плотностей состояний, которые находятся в однозначном соответствии с указанными переходами. Таким образом, особенностью оптических свойств борофен-графеновой ВГ является ее способность к более сильному поглощению инфракрасного и ультрафиолетового излучения и возрастание коэффициента поглощения по мере продвижения по оптическому диапазону.

Появление щели в электронном энергетическом спектре борофен-графеновой ВГ происходит в результате пассивации фтором или водородом ее графеновой стороны. Поглощающая способность пассивированных структур В–G–F и В–G–H начинает наблюдаться при энергиях волн примерно 0.2 эВ. Это обстоятельство тоже находится в полном соответствии с электронным спектром представленных структур: значения ширины запрещенной зоны, перечисленные в таблице 5, отражают данный факт. Структура В–G–H слабо поглощает электромагнитные волны с перпендикулярной к плоскости структуры компонентой поляризации. Однако обе структуры В–G–F и В–G–H хорошо поглощают ультрафиолетовое излучение с параллельной компонентой поляризации. Максимумы поглощения легированной структуры В–G–F (4.2 и 4.4 эВ) для параллельной компоненты волны определяются переходами В → D и С → D, соответственно, а пик на 4.5 эВ для перпендикулярной компоненты относится к переходу А → D. Коэффициент поглощения легированной структуры В–G–H увеличивается с увеличением энергии волны и достигает максимума при 4.0 эВ, что соответствует переходу А → С. Дважды пассивированная борофен-графеновая ВГ H–B–G–F поглощает энергию, начиная с 1.2 эВ. Это соответствует переходам электронов в точке Г из валентной зоны, локализованной на борофене, в зону проводимости, локализованной на атомах водорода. Как следует из согла-

сованности данных коэффициентов поглощения (рис. 5.13, *a*) и по-элементной плотности состояний (рис. 5.11, *a*), пики при 3.4 и 3.9 эВ детерминируются переходами $V \rightarrow E$ и $A \rightarrow E$.

Полученные результаты в полной мере сопоставимы со значениями графеновых нанолент [70], h -MoS₂ [376; 377], ВдВ гетеропереходов на основе сборок селенида индия с селенидом германия и селенида индия с сульфидом олова [223], а также предсказанного полупроводникового материала на основе тиофена [378]. Такие материалы способны эффективно поглощать электромагнитные волны видимого и ультрафиолетового диапазонов, что смотрится весьма перспективно для создания ультрачувствительных датчиков электромагнитного излучения.

5.2.2 Упругий и пьезоэлектрический отклик

В настоящей диссертационной работе уже говорилось о том, что упругий отклик графена, полоскового борофена, а также их ВГ является рекордным среди прочих ДМ и гетероструктур на их основе [30; 233; 332; 379]. Однако пассивация их поверхностей чаще всего приводит к ухудшению упругих свойств, в частности, к уменьшению 2D модуля Юнга. Но есть и другие более интересные следствия. Так, например, гидрированный графен (графан) действительно уступает в 2D модуле Юнга обычному графену. Но что гораздо интереснее, С- и W-конфигурации графана обладают очень малым коэффициентом Пуассона, а В-графан, вообще, характеризуется аксиально-ауксетическим поведением [380]. Полосковый гидрированный борофен (борофан) обладает анизотропными механическими свойствами, как и чистый полосковый борофен. Однако пассивация борофена водородом снижает отношение 2D модулей Юнга в ортогональных направлениях с 2.33 для борофена до 1.56 для борофана [333]. В связи с этим, упругие свойства рассмотренных пассивированных борофен-графеновых ВГ

также представляют интерес. Но перед тем, как представить результаты расчета упругих характеристик стоит обратить внимание на тот факт, что борофен-графеновая ВГ и ее производные принадлежат к классу нецентросимметричных кристаллов, а отсутствие центра симметрии тождественно наличию пьезоэлектрического эффекта.

В связи с развитием нанотехнологий и переходом в область наномасштабов на смену классическим пьезоэлектрическим материалам (монокристаллическим и поликристаллическим, полимерным, керамическим пьезоэлектрикам) приходят наноразмерные ДМ и ВГ [381]. Поиск пьезоэлектриков среди них начался с графена. Однако, из соображений симметрии графен не способен к проявлению собственного пьезоэлектрического эффекта. В этой связи было предложено «наводить» пьезоэлектрические свойства путем нарушающей центросимметричность периодической перфорацией [382] или пассивированием чужеродными атомами [383]. Наблюдаемая величина достигаемого пьезоэффекта в случае модификации графена перфорацией или пассивацией вполне сопоставима с соответствующими значениями для кварца [384]. Развивая данную идею, можно предположить, что пьезоэффект может возникнуть и в других ДМ, в том числе подвергшихся видоизменению морфологии. Поиску низкоразмерных материалов с сильным пьезоэлектрическим эффектом и, как следствие, способных эффективно преобразовывать механическую энергию в электрическую, посвящены крупные работы последних десятилетий. Поскольку борофен-графеновая ВГ и ее производные лишены «недостатка» в виде наличия центра симметрии, для них не требуются дополнительные инженерные решения и пьезоэлектрический эффект должен существовать сам по себе.

Пьезоэлектрические постоянные тесно связаны с кристаллической структурой и определяют реакцию материала на внешнее давление и электрическое поле. Для расчета пьезоэлектрических постоянных с помощью методики функционала плотности удобно использовать законы прямого и обратного пьезоэлек-

трических эффектов [303]:

$$P_i = e_{ijk}\gamma_{jk}, \quad (5.7a)$$

$$\gamma_{lm} = d_{klm}E_k, \quad (5.7b)$$

а также связь пьезоэлектрических модулей (piezoelectric strain coefficients) d_{klm} с пьезоэлектрическими константами (piezoelectric stress coefficients) e_{kij}

$$d_{klm} = s_{ijlm}e_{kij}, \quad (5.8)$$

где P_i – компоненты поляризуемости и E_k – компоненты напряженности внешнего электрического поля. Пьезоэлектрические константы e_{kij} в классическом случае трехмерных кристаллов измеряются в Кл/м². При анализе пьезоэлектрических свойств планарных структур компоненты тензора механических напряжений σ_{ij} будут определять силу, действующая на единицу длины в перпендикулярном направлении и будут измеряться в Н/м, поэтому пьезоконстанты e_{kij} тоже «теряют» одно измерение и будут рассчитываться в Кл/м. Поскольку каждый из законов прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов связан с конкретными механическими и электрическими физическими условиями измерения, уравнения (5.7) становятся применимыми для ситуаций механически свободного и зажатого кристалла. Вычисленные упругие и пьезоэлектрические характеристики динамически устойчивых пассивированных борофен-графеновых ВГ в сравнении с чистым борофен-графеном перечислены в таблице 6.

В таблице 6 перечислены те пассивированные борофен-графеновые ВГ, для которых выполнен механический критерий устойчивости [263]. Чистая борофен-графеновая ВГ, по-прежнему, занимает лидерство в величине 2D модуля Юнга E_{2D} среди рассмотренных структур и в этом свете имеет место подтверждение факта ухудшения упругости при функционализации планарных структур. Одностороннее и двустороннее пассивирование приводят к уменьшению 2D модуля Юнга чистой борофен-графеновой ВГ. Что касается пьезоэлектрического отклика, то здесь наоборот, функционализация в большинстве

Таблица 6 — Компоненты тензора модулей упругости $c_{\alpha\beta}$ (Н/м), 2D модуль Юнга E_{2D} (Н/м) и компоненты тензора пьезоэлектрических констант $e_{k,\delta}$ (нКл/м) пассивированных борофен-графеновых ВГ в сравнении с чистым борофен-графеном. Все компоненты представлены в матричной форме.

	Бор.-гр.	Н–В–G–F	В–G–F	В–G–Н
c_{11}	451	333	404	414
c_{12}	61.0	73.1	56.0	48.7
E_{2D}	440	317	396	408
e_{15}	–0.075	0.181	–0.050	–0.040
e_{22}	0.302	–0.109	0.779	0.246
e_{31}	0.030	–0.069	–0.022	0.060
e_{33}	–0.003	–0.077	–0.074	–0.010

случаев усиливает его. Вообще, как видно из данных таблицы 6, практически все борофен-графеновые ВГ проявляют сильный пьезоэффект. Максимальное значение пьезоэлектрической константы, найденной среди всех рассмотренных структур, составляет $e_{22} = 0.779$ нКл/м. Как следует из обзора [385], охватывающем более девятиста наименований хорошо известных и новых пьезоэлектрических материалов, это число указывает на значительный пьезоэлектрический отклик. Обратим внимание, что важная с практической точки зрения (например, для возбуждения изгибных упругих волн) пьезоэлектрическая постоянная e_{33} структур Н–В–G–F и В–G–F принимает значения –0.077 и –0.074 нКл/м, соответственно. Эти значения соответствуют допированному графену [383], однако вклад в эти коэффициенты со стороны ионно-зажатого состояния (–0.255 и –0.287 нКл/м, соответственно) уже соотносится с более сильными двумерными пьезоэлектриками – монослойными диалкогенами переходных металлов [386]. Можно выполнить сравнительную оценку этой величины с трехмерными пьезокристаллами, перейдя от найденного значения e_{33} к его трехмерной интерпретации. Для этого найденный результат следует разделить на эффективную толщину листа фторографана, которую часто принимают [325] за расстояние между графеновыми слоями в графите (3.35 Å). Отвечающий этому подходу расчет дает для объемного материала

$\epsilon_{33} = 0.64 \div 0.81$ Кл/м². Видим, что полученные результаты свидетельствуют о том, что борофен-графеновая ВГ и ее производные можно использовать при проектировании и разработке планарных терагерцевых пьезопреобразователей для возбуждения и регистрации упругих волн в нанолентах и нанотрубках.

Итак, в этом разделе было показано, что чистые борофен и графен можно соединить в стабильную вертикальную ковалентную гетероструктуру – борофен-графеновую ВГ. Кроме того, физические и химические свойства борофен-графеновой ВГ можно широко разнообразить, дополняя ее поверхности водородом и фтором. В результате пассивации появляются соединения как с ковалентной связью (рис. 5.8, *a* – 5.8, *z*), так и с молекулярными связями типа ВдВ (рис. 5.8, *d* – 5.8, *e*). Термодинамически все предложенные соединения остаются устойчивыми, однако не все фононные моды положительны для волновых векторов в зоне Бриллюэна. Вычисления показали, что за счет взаимодействия с допантами ряд структур начинают проявлять интересные электронные свойства, в частности, появляется запрещенная зона в электронном спектре. Обнаруженное присутствие нескольких долин в зонных структурах В–G–F и В–G–H должно быть многообещающим. Предложенные структуры подходят для фотовольтаики и гибкой наноэлектроники; они оказываются весьма перспективными для создания новых устройств на основе гетероструктур с межслоевым *ковалентным* связыванием ДМ. Отметим, что получение новых ковалентно-связанных гетероструктур вполне соответствует возможностям современных нанотехнологий и может быть реализовано, например, путем химической конверсии тонких ВдВ кристаллов в ковалентно-связанные нерасщепляемые [387].

Выводы по главе 5

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [357; 388–391] и сводятся к следующему:

- вопреки тому, что полосковый борофен и графен отличаются геометрией и симметрией своих решеток, они способны к образованию устойчивого единого соединения, удерживаемого межслойными ковалентными связями;
- борофен-графеновая вертикальная гетероструктура обладает наибольшим среди известных двумерных материалов и вертикальных гетероструктур значением двумерного модуля Юнга 440 Н/м;
- гидрирование и (или) фторирование борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры с одной или двух сторон оказывает сильное влияние на величину межслойного взаимодействия и способно привести как к упрочнению химических связей между слоями, так и к их полному распаду;
- пассивированные борофен-графеновые вертикальные гетероструктуры с одновременно покрытыми обеими поверхностями адсорбантами имеют наименьшую вероятность быть образованными из пленки свободно-висящего борофен-графена;
- чистые борофен-графеновые вертикальные гетероструктуры допускают существование пьезоэлектрического эффекта без перфорации и (или) пассиваций.

Глава 6. Локализованные и периодические вакансионные дефекты в двухслойных вертикальных бор-углеродных гетероструктурах

В предыдущей Главе было показано, что ковалентное связывание между слоями борофена и графена разрушается в результате адсорбции борофеном атомов водорода или фтора; теперь между слоями функционализированного борофена и графена главенствующую роль в межслойном сопряжении играют силы типа Ван-дер-Ваальса. Если пассивирование способно существенным образом сдвигать равновесные конфигурации борофен-графена, то возникает необходимость выяснить влияние других факторов, непременно имеющих место при массовом производстве и интеграции. Ниже будут рассмотрены случаи точечных вакансионных дефектов и протяженных периодических.

6.1 Точечные сквозные дефекты в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре

6.1.1 Релаксированные атомные конфигурации неэквивалентных сквозных вакансионных дефектов

Появление новых ВГ, образованных из однослойных материалов, в общем случае, принадлежащих к различным классам симметрии и имеющих различный химический состав, заново ставит задачу исследования энергетических характеристик и свойств точечных дефектов. Само понятие точечных дефектов в случае мультислойных структур требует уточнения: мы говорим об отсутствии одного единственного атома в том или ином слое мультислойной сборки или комплекса атомов, создающих сквозную «точку»? Кроме того, ДМ внутри ВГ удерживаются в стопке посредством химических или ВдВ межатомных связей, природа

и энергии которых имеют принципиальное отличие. В случае ковалентно-связанных ВГ ожидается гораздо более значительное влияние моновакансионного дефекта на обе поверхности, чем в случае семейства ВдВ.

Ниже представлены результаты исследований геометрических параметров и энергетических характеристик сквозных точечных вакансионных дефектов двухслойной борофен-графеновой гетероструктуры, составленной из полоскового борофена и графена.

Сквозные неэквивалентные точечные вакансионные дефекты минимального размера, которые могут быть созданы в борофен-графеновой ВГ с учетом ее симметрии, ограничиваются тремя возможными типами (под вакансией минимального размера здесь и далее будет приниматься минимально-возможный сквозной вакансионный дефект с удалением атомов вдоль прямой, перпендикулярной плоскости борофен-графеновой ВГ):

- первый тип: одиночная вакансия (моновакансия) атома бора, не имеющего связи с углеродным атомом;
- второй тип: двойная вакансия (дивакансия, бивакансия) 1-ого рода, образованная удалением двух атомов (бора и углерода), связанных ковалентной химической связью;
- третий тип: двойная вакансия 2-ого рода, образованная удалением двух несвязанных химическими связями атомов бора и углерода, расположенных друг над другом.

За исключением вакансионного дефекта первого типа в двух других ситуациях удаляются сразу два расположенных друг под другом атомов. Удаляемые атомы, соответствующие всем трем типам создаваемых неэквивалентных вакансий, показаны на рис. 6.1 кружками разного цвета: зеленого для обозначения одиночной вакансии атома бора, синего для двойной вакансии 1-ого рода и красного для двойной вакансии 2-ого рода. Для получения энергетических характеристик исследуемых непериодических (локальных) дефектов, связанных с отсутствием одного атома либо комплекса атомов, необходимо из элементарной ячейки борофен-графеновой ВГ с помощью матрицы преобразования [392]

получить суперячейку. Суперячейка должна иметь такие размеры в двух независимых направлениях, которые бы обеспечили «невидимость» периодического изображения дефекта для дефекта внутри нее [393]. Для анализа точечных дефектов в ДМ не выбирают суперячейки меньше, чем $5 \times 5 \times 1$. Количество атомов, как правило, в таких суперячейках превышает одну сотню [209; 394]. В настоящей работе, где это не оговорено дополнительно, используется суперячейка $5 \times 5 \times 1$ с количеством атомов в ней, равным 125.

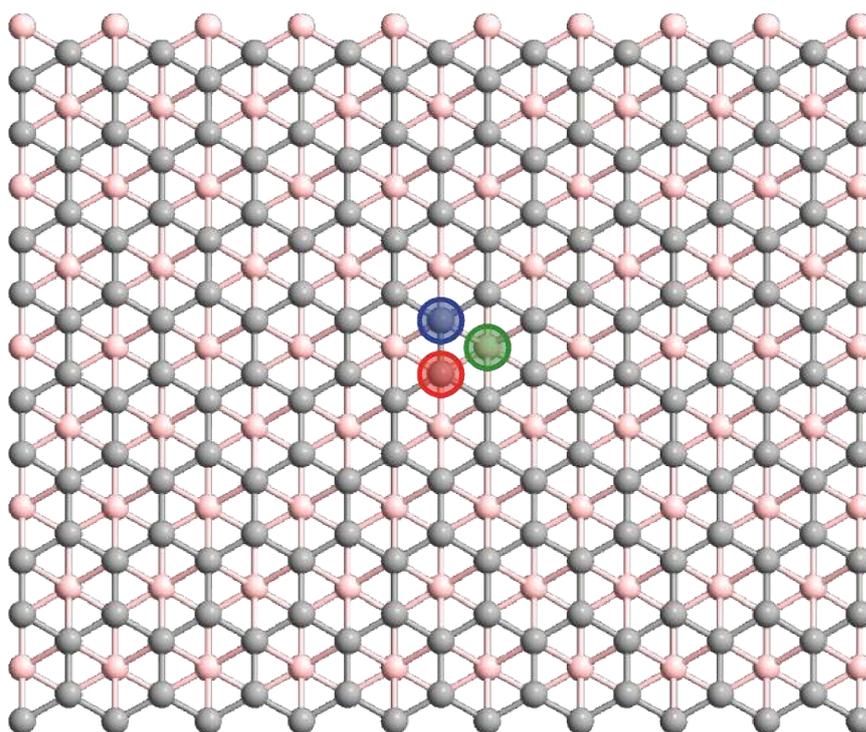


Рисунок 6.1 — Атомная конфигурация суперячейки борофен-графеновой ВГ с изображением выбранных для последующего анализа дефектных состояний атомов. Цвет соответствует определенному типу вакансионных дефектов: зеленый для обозначения одиночной вакансии атома бора, синий для двойной вакансии 1-ого рода и красный для двойной вакансии 2-ого рода

За «ручным» удалением атомов следует процедура оптимизации геометрических параметров: был использован оптимизационный метод градиентного спуска [395]. При достижении пороговых значений сил (0.005 эВ/Å), действующих на каждый атом, были получены результирующие конфигурации дефектных гетероструктур, изображенные на рис. 6.2.

Обсудим подробно полученные в ходе решения оптимизационной задачи результаты. Отсутствие одиночного атома бора, несвязанного ни с одним из ато-

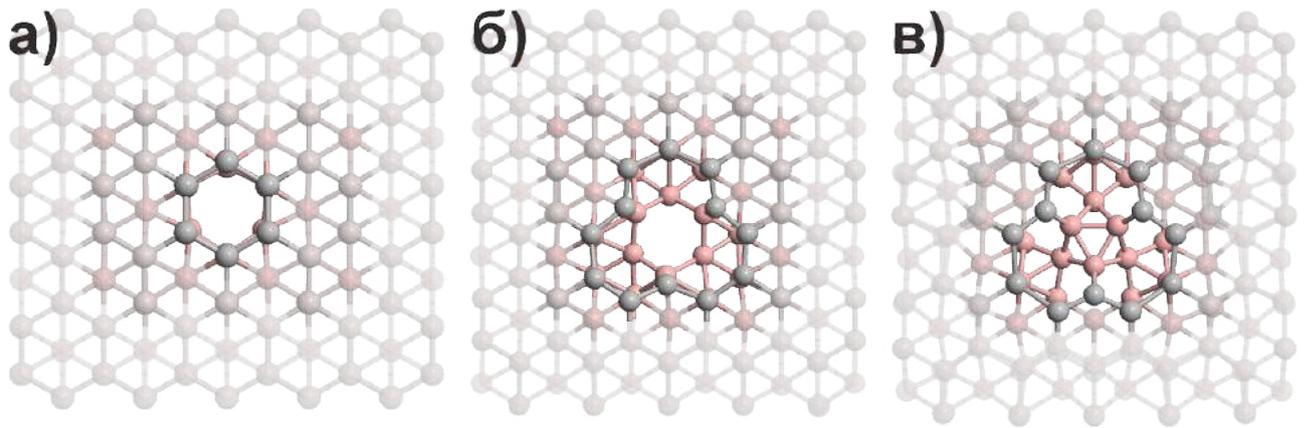


Рисунок 6.2 — Атомные конфигурации участков борофен-графеновой ВГ с изображением неэквивалентных релаксированных вакансионных дефектов: первого типа (а), второго типа (б) и третьего типа (в).

мов углерода графена, не приводит к сколько-нибудь существенной перестройке атомной конфигурации в области удаленного атома (рис. 6.2, а). Поскольку меж-атомные химические связи в борофенах образуются за счет как двухцентрового, так и трехцентрового двухэлектронного связывания [300], отсутствие одного атома бора в центре шестиугольника, фактически, переводит борофен из одной наноаллотропной модификации в другую [228]. Наиболее стабильные формы борофенов, вообще, склонны к образованию полых гексагональных колец [211]. Поскольку удаляемый атом бора не создавал ковалентных связей с углеродными атомами, решетка графена также не испытывает искажений.

Двойная вакансия 1-ого рода организована удалением двух атомов (бора и углерода), связанных ковалентной связью друг с другом. Удаление пары таких атомов приводит к появлению трех оборванных углеродных связей. Для их стабилизации бор, как довольно активный химический элемент, должен «поставить» свои атомы. Как результат релаксации, углеродные атомы с ненасыщенными связями, действительно, оттянули и приблизили к себе три ближайших атома бора и образовали с ними стойкие химические связи. По периметру двойной вакансии 1-ого рода располагаются, преимущественно, атомы бора (рис. 6.2, б).

Двойная вакансия 2-ого рода обусловлена удалением двух несвязанных химическими связями атомов бора и углерода, расположенных друг над другом. В

данном случае, удаление пары нековалентно-связанных атомов с последующей релаксацией приводит к не совсем очевидному результату, объяснение которого также можно провести на основе анализа оборванных углеродных связей. При данном типе двойной вакансии оборванных углеродных связей не возникает. Все они в данном случае насыщены: это плоскостные связи атомов углерода между собой и внеплоскостные – с атомами бора. Теперь атомы бора, находящиеся на периметре двойной вакансии, образуют связи только друг с другом, за счет чего они еще ближе располагаются друг к другу. Это выглядит так, как будто бы сквозная пора «зарастает», а в области (откуда были удалены два атомы) моделируемой дивакансии 2-ого рода образуется пространственный кластер из атомов бора (рис. 6.2, в). Чтобы исключить влияние периодических изображений на данный результат, были построены суперячейки большего размера ($7 \times 7 \times 1$ и $9 \times 9 \times 1$) и выполнены ресурсоемкие вычисления с густой сеткой \mathbf{k} -точек, что является очень хорошим критерием для проверки полученных результатов. Но даже в таких условиях стабильной, в смысле сквозной незаростающей, двойной вакансии 2-ого рода не возникало.

Чтобы получить сравнительную картину возникающих изменений в характеристиках связей атомов вблизи рассмотренных типов вакансионных дефектов, была вычислена функция электронной локализации F_{el} с помощью выражения (5.3) и построены ее проекции на интересующие плоскости. На рис. 6.3 показаны атомные конфигурации участков борофен-графеновой ВГ с изображением неэквивалентных релаксированных вакансионных дефектов первого (а), второго (б) и третьего типов (в) и наложенными на них проекциями функций электронной локализации.

Изометрические проекции функций электронной локализации F_{el} построены посередине между слоями двухслойной борофен-графеновой ВГ; соответствующие карты характеризуют только внеплоскостные межатомные связи. Как было показано в разделе 5.2, при достижении высоких значений F_{el} между атомами связи считаются ковалентными, а электроны в высокой степени обобществленными, и наоборот [214; 359]. Как следует из рис. 6.3, а, нет

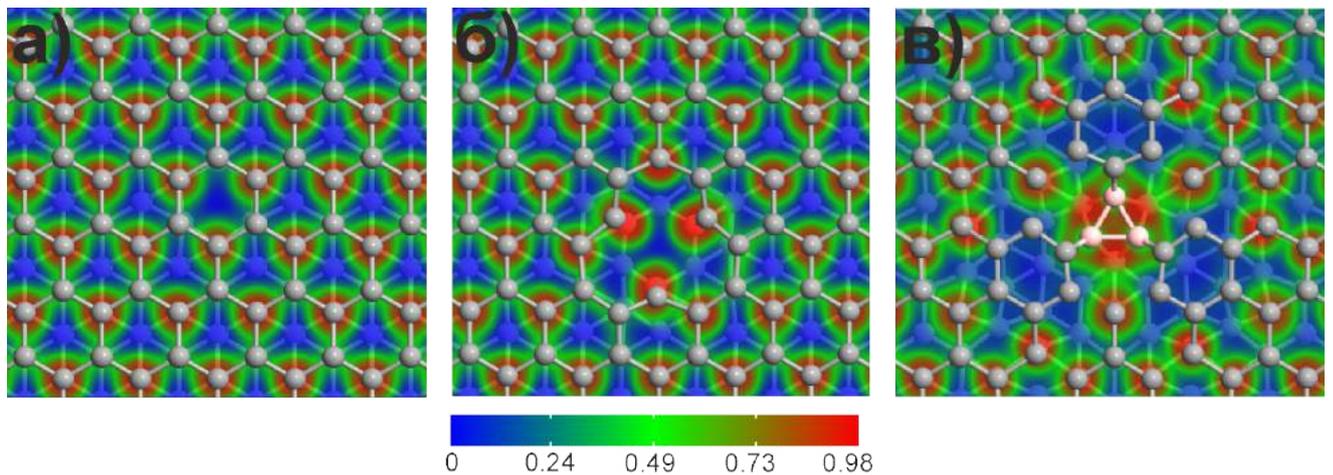


Рисунок 6.3 — Атомные конфигурации участков борофен-графеновой ВГ с изображением неэквивалентных релаксированных вакансионных дефектов первого (а), второго (б) и третьего типов (в) и наложенными на них проекциями функций электронной локализации F_{el} , построенными на плоскости, разделяющей борофен и графен посередине.

сколько-нибудь заметного отличия в характере связей между атомами углерода и бора в области одиночной вакансии и вдали от нее, чего нельзя сказать о характере связей между атомами бора в борофене. Как следует из рис. 6.4, демонстрирующего функцию электронной локализации, построенную в плоскости борофена для того же сорта дефекта, области внутри поры и свободные от нее характеризуются различными значениями F_{el} .

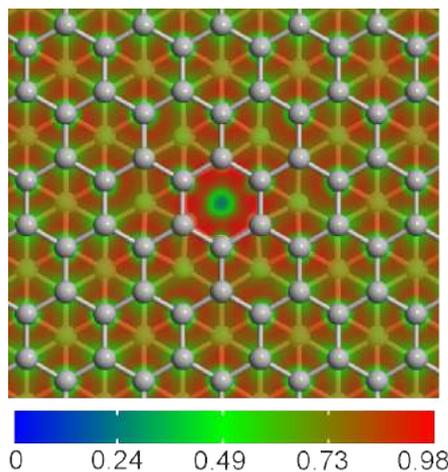


Рисунок 6.4 — Атомная конфигурация участка борофен-графеновой ВГ с изображением релаксированного вакансионного дефекта первого типа и наложенной на него проекцией функции электронной локализации F_{el} , построенной в плоскости борофена.

Сильное ковалентное связывание обнаруживается на краях двойной вакансии 1-ого рода между тремя парами атомов В–С. Три атома углерода,

лишившиеся связей из-за удаления соседнего углеродного атома, образовали связи с атомами борофена. Как видно из рис. 6.3, б, эти новые связи должны быть прочнее тех, что остаются у бор-углеродных пар в бездефектных местах борофен-графеновой ВГ. Области сильной локализации имеют большой объем и несколько смещены к центру двойной вакансии. Такие свойства имеют известный практический интерес, когда требуется насытить края сквозных пор избыточным отрицательным зарядом [396].

Что касается двойной вакансии 2-ого рода (рис. 6.3, в), то в силу занятия его изначально пустого места атомами бора и создания там пространственного кластера обнаруживается область большого размера, в которой локализация электронов имеет высокое значение.

Существенная локализация электронов, обнаруженная на картах функции электронной локализации в окрестностях предложенных одиночной и двойных вакансий требует дальнейшего рассмотрения: в свете известного практического интереса [396] полезно получить информацию о зарядовых состояниях таких дефектов. В разделе 5.1 было дано определение функции распределения разности электронных плотностей $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$, с помощью которой наглядно удобно увидеть области с накопленным и обедненным зарядом. Однако при вычислении $\Delta\rho(\mathbf{r}_1)$ структур с появившимися дефектами неудобно пользоваться определением (5.1) из-за того, что конфигурации релаксированных ячеек с вакансионными дефектами отличаются от нерелаксированных, из которых был извлечен атом (или комплекс атомов) и не проведена процедура оптимизации геометрических параметров. Вместо него следует находить разницу между функцией распределения самосогласованной плотности (вычисленной для конкретного соединения) и суперпозицией функций распределения атомных плотностей (вычисленной для всех расположенных в том же порядке атомов, но без учета их взаимодействия). Построенные с помощью такого определения поверхности и их сечения характерными плоскостями функций распределения разности электронных плотностей вместе с участками борофен-графеновой ВГ, содержащими релаксированные вакансионные дефекты, изображены на рис. 6.5:

красным цветом подсвечены участки, где происходит накопление отрицательно-го заряда; синим цветом – обедненные электронами области.

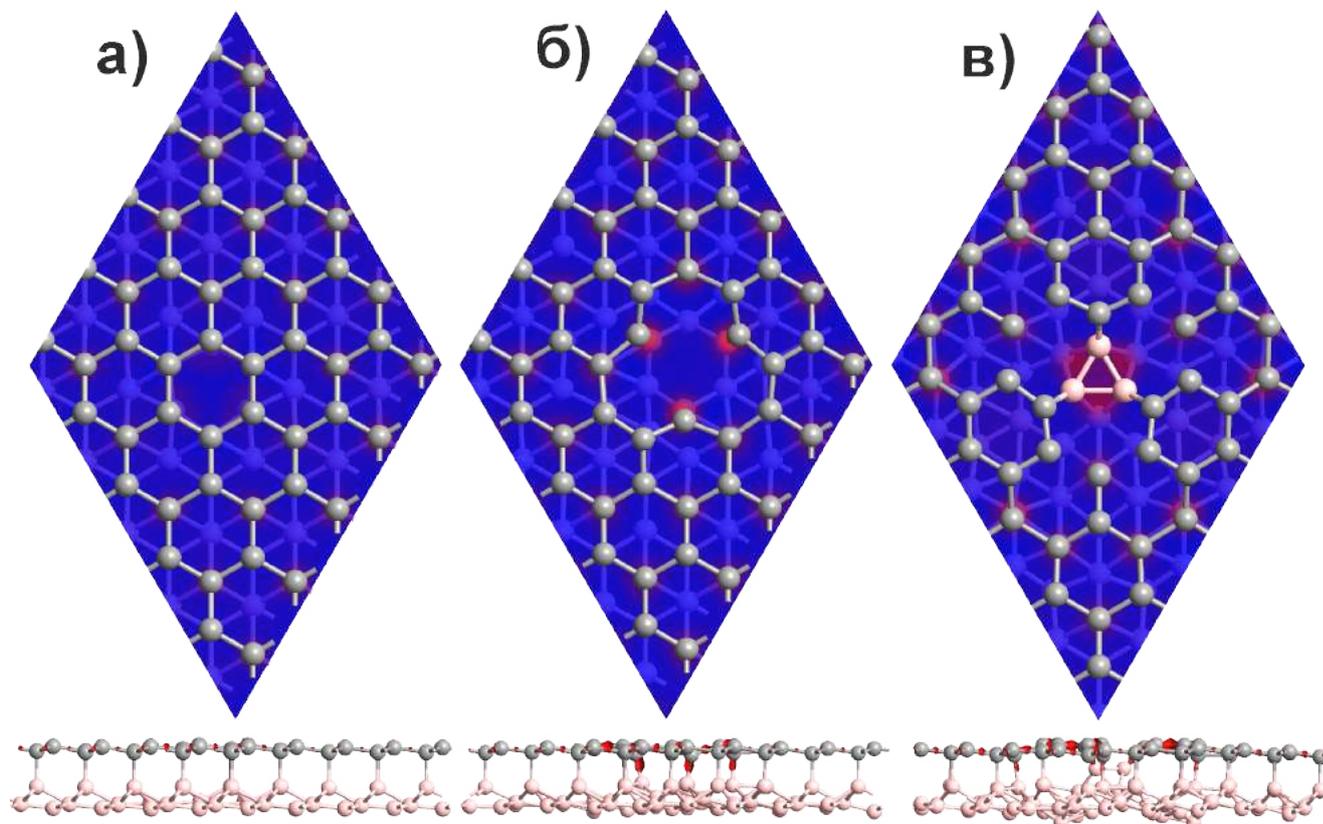


Рисунок 6.5 — Горизонтальные проекции (сверху) и изометрические поверхности (снизу) функции распределения разности электронных плотностей $\Delta\rho(r_1)$, показывающие красным цветом области накопления заряда и синим цветом области истощения заряда в борофен-графеновой ВГ, содержащей сквозные вакансионные дефекты первого (а), второго (б) и третьего типов (в). Проекции (сверху) соответствуют плоскостям, делящим борофен-графен пополам. Изоповерхности (снизу) построены для значения $\Delta\rho(r_1)$, равного $0.314 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$.

В основном, поверхности функций распределения разности электронных плотностей выглядят таким образом, что они подтверждают результаты, полученные с помощью построения проекций функции электронной локализации (рис. 6.3). По периметру двойной вакансий 1-ого рода, в области бор-углеродных межатомных связей, отрицательный заряд имеет тенденцию к накоплению (рис. 6.5, а). Центральные области одиночной вакансии и двойной вакансий 1-ого рода, в отличие от случая двойной вакансии 2-ого рода, являются свободными от электронов. Для количественной оценки величины зарядов, скопившихся на краях рассматриваемых дефектов, был выполнен анализ Бейдера.

С помощью концепции все той же функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_1)$, Бейдер, для обозначения границ между атомами, вводит двумерную поверхность с нулевым потоком, на которой плотность заряда должна быть минимальной. Как правило, в молекулярных системах и конденсированных средах плотность заряда достигает минимума в точности между атомами. С помощью схемы Бейдера были найдены заряды всех ограничивающих вакансионный дефект и составляющих его периметр атомов. Их алгебраическая сумма дает представление об общем заряде дефекта, который равен: для одиночной вакансии $0.228|e|$, для двойной вакансии 1-ого рода $0.399|e|$ и для двойной вакансии 2-ого рода $0.288|e|$. Меньший по величине заряд одиночной вакансии визуально согласуется с результатами расчета функции электронной локализации (рис. 6.3, *a*). Тоже невысокий заряд двойной вакансии 2-ого рода обусловлен смещением атомов бора навстречу друг к другу.

6.1.2 Энергии формирования одиночной вакансии и двойных вакансий. Проблема выбора эталонной системы для расчета химического потенциала

Как отмечалось в разделе 3.1.2, концепция расчетов электронной структуры из первых принципов с помощью DFT имеет хорошую предсказательную силу для нахождения закономерностей в распределении и характеристиках точечных вакансионных дефектов в материалах. В обзоре [249] конституировалось, что для известной в ходе DFT расчетов полной энергии суперячейки исследуемого материала с дефектом типа вакансия E_{tot}^{vac} , а также известной полной энергией той же бездефектной суперячейки E_{tot} и химического потенциала удаленных атомов μ_i , выражение для энергии образования E_f^{vac} таких точечных дефектов приобретает вид (3.4). Оно широко используется для описания вероятностей образования незаряженных вакансий в материалах [188; 201; 202; 209; 250; 251]. Вероятность формирования вакансий будет тем выше, чем меньше ве-

личина E_f^{vac} . Это касается ситуаций, когда E_f^{vac} больше нуля. Чаще всего именно такие ситуации и обсуждаются в литературе, ведь физический смысл положительности энергии формирования вполне ясен: E_f^{vac} показывает какую работу нужно совершить, чтобы создать тот или иной вакансионный дефект. Однако, в реальных расчетах встречаются ситуации, когда $E_f^{vac} < 0$. Какие при этом соотношения действуют между энергиями ячеек можно увидеть с помощью 3.5. На основе собранных данных можно установить, что отрицательные значения E_f^{vac} могут свидетельствовать о том, что:

- был представлен тривиальный случай не до конца отрелаксированной атомной конфигурации, для которой выполнялись вычисления E_{tot}^{vac} и E_{tot} , что, увы, тоже нередко встречается и было показано в работах [397; 398] по аморфному кремнию.
- используемый метод вычисления энергий формирования содержит вычислительную ошибку, связанную, например, с недостаточным размером создаваемом суперячейки. Из-за небольшого размера ячеек с периодическими граничными условиями, которые в вычислительном смысле дешевле всего обрабатывать с помощью моделирования, дефекты взаимодействуют со своими изображениями, что приводит к нефизичному снижению энергий их формирования. В таком случае необходимо просто провести дополнительную серию проверочных расчетов с более сильным критерием.
- действительно, потеря кристаллом атома (или что то же самое появление одиночной вакансии) рассматриваемого типа энергетически более выгодно, чем находится с этим атомом в связи. Пример тому можно найти в работе [399], где исследовались метастабильные состояния кубических фаз нитридов переходных металлов. Ряд предсказанных и новых соединений могут иметь напряженные (нерасслабленные связи), а создание периодической перфорации снижает напряженное состояние и переводит систему в более устойчивое положение с улучшенными физическими характеристиками. Для дополнительной проверки в дан-

ном случае можно воспроизвести фононный спектр, где по знаку частот можно сделать вывод о динамической устойчивости рассматриваемого соединения.

- используемый в выражении (3.4) химический потенциал частиц не соответствует фазе простого вещества и определен неверно. Особую актуальность это обстоятельство получает при анализе дефектов в химически неоднородных системах.

Остановимся на последней причине более подробно. Энергия формирования вакансионных дефектов (или дефектов внедрения) определяется с помощью химического потенциала удаленных (внесенных) частиц (3.4), который, в свою очередь, должен браться по отношению к некоторым идеальным (эталонным или референсным) системам. Как правило, именно такая референсная система в форме простого вещества должна быть наиболее легко обнаруживаемой в природе. Но выбор таких референсных систем из числа двумерных однослойных или мультислойных материалов ограничен и поэтому зачастую своеволен. Для однокомпонентных углеродных систем типа графена и семейства родственных к нему планарных материалов выбор осуществляется относительно просто. Вполне логичной выглядит идея использования химического потенциала атома углерода в графите, имеющего, как известно, слоистую наноструктуру. Поэтому, в большинстве вычислительных задач на вакансионные свойства двумерных углеродных наноматериалов за равновесную фазу углерода принимается графит, а наработанная экспериментальная база подтверждает правомочность сделанного предположения [400].

Однако для двумерного борофена, имеющего по аналогии с графеном однокомпонентный состав, выбор уже не столь очевиден. Дело в том, что борофен не имеет слоистого прекурсора. Многие объемные кристаллы бора образуются за счет различной пространственной компоновки прочных двенадцатиатомных кластеров в форме икосаэдра B_{12} . Именно такой кластер принимается за эталон в задачах с объемными материалами из бора, содержащими указанные типы дефектов [401]. Поэтому для расчетов дефектных состояний в таких системах

химический потенциал бора соответствует энергии, приходящейся на один атом, в кристаллической ромбоэдрической α -фазе [201]. Выбор эталонной системы для соответствующих расчетов в двумерных борофенах до сих пор не стандартизирован. Так, например, в работе [209] говорится об идеальном листе борофена; к сожалению, из текста статьи не ясно, о каком именно типе борофена повествуется. В работе [210] найденная энергия атома бора в борофене с «плоской треугольной решеткой» (очевидно, речь идет о полосковом борофене) используется в качестве химического потенциала для расчета энергий образования борофенов с большими отверстиями. В работе [212] исследуются вакансионные, замещающие и примесные дефекты в полосковом борофене, но совершенно не упоминается эталонная система для расчета химического потенциала. Наконец, авторы статьи [213] указывают на низкую энергию образования одиночных вакансий во многих полиморфах борофена, но эталонная система сравнения также не представлена. Из этой краткой справки видим, насколько разнообразным может быть спектр используемых референсных систем в случае новых материалов.

Вычисления полных приведенных энергий атомов бора в α -фазе и в фазе двумерного полоскового борофена свидетельствуют об их крайне невысокой разнице, величиной менее 1 %. Использование в качестве эталонной системы состояний простых веществ задает минимальный предел в оценке энергий формирования вакансий и при этом использование других референсных систем должно приводить к ее завышению.

Создание ВГ, в общем случае, из различающихся по симметрии и атомному строению ДМ, еще больше усложняет выбор эталона. Для расчета энергий формирования уединенных и протяженных вакансионных дефектов атомов серы в h -MoS₂ использованы состояния изолированных атомов серы, которые обычно используются для вычислений энергий когезии [256]. Применение такого подхода, конечно, приведет к положительным значениям энергий формирования вакансий и позволит избежать решения проблем, перечисленных выше. Но возникает вопрос физического смысла переоцененных значений.

При удалении ковалентно-связанной пары атомов из многокомпонентной системы, что соответствует случаю двойной вакансии, химический потенциал в выражении (3.4) принято заменять приведенной на атом полной энергией стабильного соединения, образованного из этих атомов. Например, в статье [402] для вычисления энергий образования двойной вакансии атомов кремния и углерода полная энергия ячейки карборунда была принята за химический потенциал пары «кремний–углерод».

Если следовать данной логике, то для анализа дефектообразования в борофен-графеновой гетероструктуре нужно построить модель однослойного бор-углеродного материала с графеноподобной решеткой, поместить ее в периодический ящик и вычислить полную энергию. Рассчитанная DFT методами полная энергия такого гипотетического материала выше, чем сумма энергий атомов углерода и бора в графите и α -ромбоэдрическом боре, взятых по-отдельности. Это обстоятельство свидетельствует о том, что предлагаемая графеноподобная диатомная модель не может существовать при нормальных условиях и не годится в качестве эталонной системы для вычисления энергий формирования дефектов для данной гетероструктуры. Другие бор-углеродные двумерные модели будут еще «более» гипотетическими и пока они не будут синтезированы в естественных условиях, вряд ли можно аффилировать их с эталонными системами. Стабильным неорганическим соединением бора и углерода является карбид бора с химической формулой $B_{13}C_2$ [403]. Но это не двумерный материал, а классический объемный. Его элементарной ячейка содержит 13 атомов бора и 2 атома углерода; каждый атом углерода соединяется с соседними атомами посредством четырех межатомных связей, а из бора составлены икосаэдры B_{12} . Из-за значительного преобладания атомов бора над атомами углерода, сначала нужно скоррелировать полную энергию его ячейки с ячейкой борофен-графеновой ВГ. Для этого делим полную энергию ячейки $B_{13}C_2$ на общее число атомов и находим приведенное значение энергии. Затем прибавляем это двукратно взятое число (по числу удаленных атомов) к сумме энергий атомов углерода и бора в графите и α -ромбоэдрическом боре, что, на наш взгляд, ведет к лучше-

му приближению для эталонного значения химического потенциала удаленной пары «бор–углерод». В таблице 7 приведены значения энергий формирования сквозных одиночной и обоих типов двойных вакансий в борофен-графеновой гетероструктуре, полученные при допущении состояний свободных атомов и состояний атомов в фазе простых веществ в качестве эталонной системы для вычисления химических потенциалов.

Таблица 7 — Энергии формирования одиночной вакансии, двойных вакансий 1-ого и 2-ого родов в борофен-графеновой гетероструктуре, вычисленные для разных значений химических потенциалов, соответствующих разным эталонным системам.

E_f^{vac} , eV	Од. вак-ия	Дв. вак-ия 1-ого р.	Дв. вак-ия 2-ого р.
Св. атомы [256]	5.53	19.5	12.1
Пр. вещ-ва	-0.31	4.56	-3.49

Как следует из таблицы 7, при использовании состояний свободных атомов для расчета химических потенциалов получены довольно высокие положительные значения энергий формирования вакансий. Для двойной вакансии 1-ого рода они даже превышают соответствующее значение для двойной вакансии в графене. При использовании второго подхода, наоборот, для двух из трех случаев получены отрицательные значения энергий формирования. Таким образом, из-за противоречий в опциях химического потенциала удаленных частиц в многокомпонентной системе имеет смысл говорить об *относительной* энергии формирования моновакансий и дивакансий, сравнивая полученные значения друг с другом «внутри» одного и того же материала. Тем не менее, этого достаточно для того, чтобы проанализировать пути дефектообразования и наиболее вероятные формы пор в ДМ и ВГ [404]. С учетом данного обстоятельства можно заключить, что при механическом или тепловом внешнем воздействии образование двойной вакансий 1-ого рода является менее вероятным событием по сравнению с образованием борной моновакансии и двойной вакансии 2-ого рода.

6.1.3 Контролируемое гидрирование вакансионных дефектов

В этом пункте будут представлены результаты сравнения сил сцепления новых химических углерод–водородных связей, образованных взамен утраченных углерод–борных, при контролируемом внесении адатомов водорода вблизи дефектов. Пассивация водородом в настоящее время является самым распространенным способом поверхностного допирования, характеризующегося известной степенью упрочнения и стабилизации наноразмерных планарных структур и материалов [104; 117; 405]. Предложено несколько вариантов концентраций и начальных положений адатомов водорода в области рассмотренных вакансионных дефектов и вычислены их энергетические характеристики. В качестве сравнительной меры стабильности конфигураций берутся средние значения энергий когезии E_{coh} , вычисляемых с помощью выражения (3.1) для одинаковых по форме и размеру ячеек, но различающихся типом вакансионного дефекта. Чем выше значение E_{coh} , тем большую работу необходимо совершить, чтобы удалить атомы на бесконечное расстояние и тем выше силы сцепления между ними. При размещении адатома в области вакансионного места полная энергия системы E_{tot} , вообще говоря, может измениться как в большую, так и в меньшую сторону, что при постоянстве остальных членов в 3.1 позволит указать какой тип пассивации будет наиболее вероятным и приводить к более устойчивым конфигурациям дефектов. Большое разнообразие положений адатомов вблизи рассмотренных дефектов возможно построить и смоделировать; здесь представлены наиболее симметричные начальные конфигурации размещений адатомов водорода. На рис. 6.6 показаны атомные конфигурации пассивированных водородом вакансионных дефектов после процедуры оптимизации геометрических параметров.

В зависимости от типа вакансий и количества адсорбированных атомов водорода результирующие конфигурации разделены на группы: в столбцах изображены структуры с одинаковым количеством адатомов, в строках – структуры,

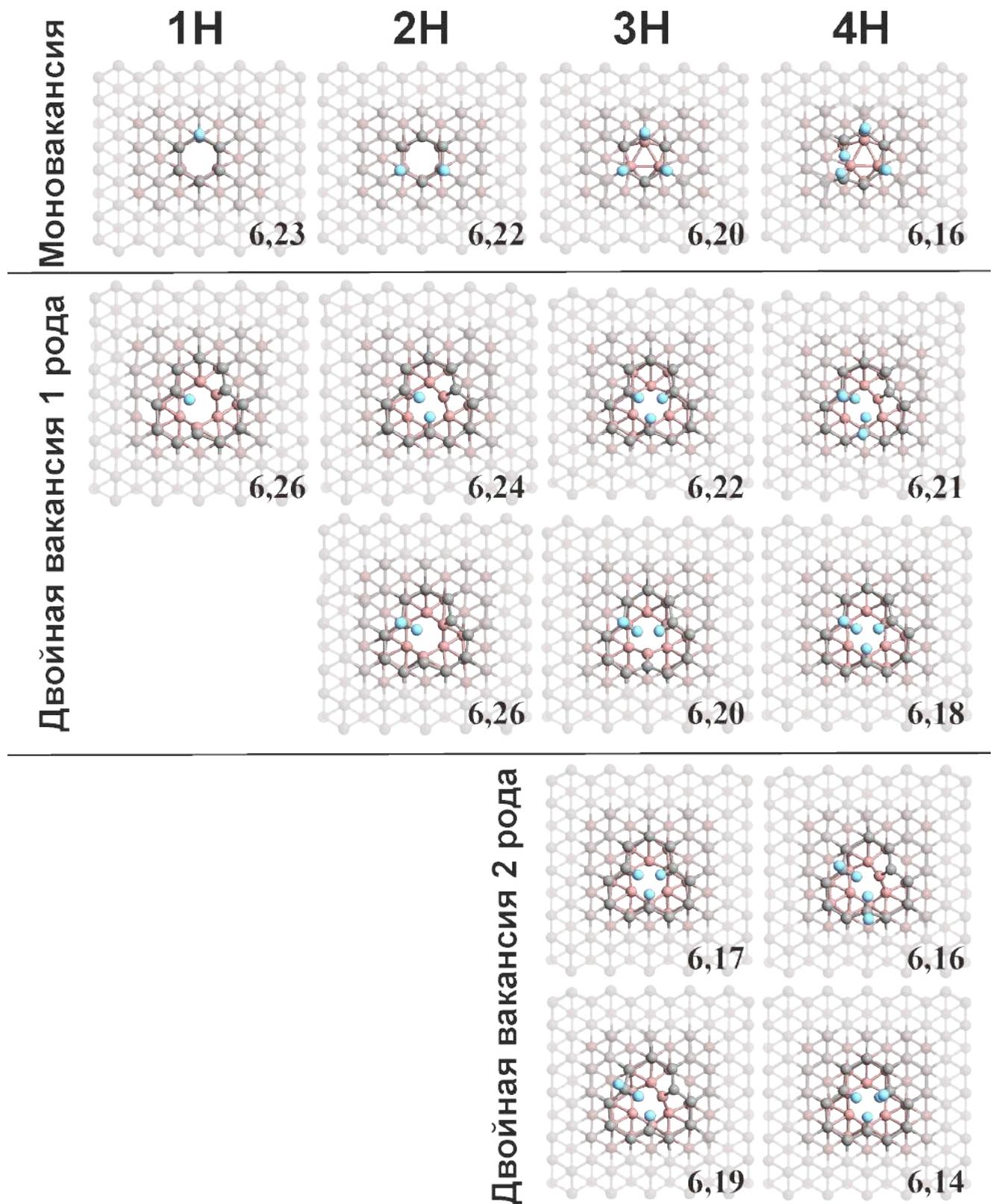


Рисунок 6.6 — Оптимизированные атомные конфигурации пассивированных водородом вакансионных дефектов в борофен-графеновой гетероструктуре. На вставках указаны средние значения энергии когезии в эВ/атом.

относящиеся к одному и тому же типу дефекта. Пустые места соответствуют конфигурациям, для которых не удалось обнаружить стабильных (без иска-

жений) состояний в ходе оптимизации. Энергии когезии негидрированных одиночной вакансии, двойных вакансий 1-го и 2-го рода, вычисленных по формуле (3.1), равны, соответственно, 6.25, 6.23 и 6.30 эВ/атом. Ниже на основе сравнения этих значений со значениями на рис. 6.6, делаются следующие выводы.

Чем больше атомов водорода концентрируется вблизи моновакансионного дефекта, тем меньшее значение энергии когезии получает такая сборка, а, значит, вероятность насыщения его большим количеством водорода мала. Адсорбирование даже одного водородного атома на таком дефекте энергетически менее выгодно по сравнению с чистой вакансией. Три и более атомов водорода выталкивают атомы бора навстречу друг другу, что немного уменьшает размер поры. Из-за того, что данная вакансия предоставляет небольшой объем свободного пространства для адатомов, то адсорбированные четвертый и последующие атомы водорода уходят от нанопоры.

Минимальное количество адатомов водорода, адсорбированных на двойной вакансии 1-ого рода, улучшает стабильность рассмотренной ячейки, причем наиболее выгодной оказываются конфигурации с одним адатомом или с двумя, но прикрепленными к одному и тому же атому углерода. Более высокая симметрия в размещениях трех адатомов водорода на дивакансии 1-ого рода приводит к немного более высоким значениям приведенной на атом энергии когезии (6.22 vs 6.20 эВ/атом). С дальнейшим увеличением количества адсорбированного водорода энергия когезии уменьшается.

Размещение адатомов водорода в минимальном количестве (одна или два атома) в области двойной вакансии 2-ого рода вызывает искажение взаимного положения атомов борофен-графеновой ВГ, распространяющееся к границам ячейки. Соответствующие конфигурации не представлены. И лишь расположение трех и более атомов водорода создает нормализованную пору и, более того, приводит к ее «открытию» – разрыву межатомных связей в кластере бора в центре поры (рис. 6.2, в). Вычисленные значения приведенных энергий когезии имеют все же меньшие значения по сравнению с негидрированным дефектом,

соответственно, вероятность фиксации таких дефектов с помощью водородных связей остается низкой.

Таким образом, проведенная серия DFT расчетов свидетельствует о том, что гидрирование моновакансий бора и двойных вакансий 2-ого рода борофенографеновой гетероструктуры неспособно улучшить их устойчивость и в этом смысле они в нем не нуждаются; гидрирование двойной вакансии 1-ого рода способно улучшить стабилизируемые свойства, но только в том случае, если речь идет о минимальном количестве адатомов водорода.

Для того чтобы представленный анализ был наиболее полным, расчеты предложенных дефектов были дополнены ситуациями, для которых первоначальное положение адатомов водорода было взято со стороны борофеновой поверхности. Подробная графическая информация и вычисленные энергии когезии представлены в Приложении Б. Несимметричные относительно полого гексагона конфигурации адатомов на боре приводят к искажению формы вакансий и к росту механических напряжений, распространяющихся к границам ячейки. Более симметричные конфигурации адатомов сохраняют форму пор, например, при размещении одного атома водорода со стороны графена, а второго – со стороны борофена. Четыре атома водорода распределяются между борофен и графеном следующим образом: по два атома на каждой стороне; три атома у борофена и один у графена, все четыре атома на графеновой стороне. Размер поры при этом уменьшается. В целом по результатам релаксации изначально гидрированной борофеновой поверхности можно сказать, что адатомы водорода размещаются, преимущественно, внутри полости борофен-графеновой гетероструктуры. Второе отличие от результатов, представленных выше, заключается в том, что приведенные энергии когезии ниже. Как было показано в разделе 5.2, гидрирование борофеновой поверхности вызывает изменение природы сил сцепления между борофен и графеном.

6.2 Трансформация борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры в борофен-графениленовую вследствие периодической перфорации

Эксперименты показывают [406], что крошечные поры в графене, которые также можно назвать комплексами вакансий или нанопорами, оказываются нестабильными. Они склонны к изменению своей формы, реконструкции, частичному или полному заполнению собственными диффундирующими атомами (самовосстановлению) или заполнению чужеродными атомами. Стабилизация пор на длительное время еще не достигнута. Без дополнительных усилий, нанопоры в графене заполняются за несколько часов даже в условиях сверхвысокого вакуума.

Создадим в структуре борофен-графеновой ВГ периодическую перфорацию, состоящую в сквозном повторяющемся удалении кластеров атомов бора и углерода в форме гексаграммы (рис. 6.7 сверху по центру и справа). Фактически, на этом дооптимизационном этапе «сконструирована» новая вертикальная двухслойная гетероструктура, состоящая из одного из многочисленных низко-размерных планарных аллотропов бора [30; 211] и пористого графена [407].

К данной периодически перфорированной двухслойной диатомной системе был применен численный метод градиентного спуска, позволяющий отыскивать энергетически выгодное положение частиц за счет минимизации потенциальной энергии. В качестве стоп-критерия метода выступают значения сил, действующих на атом, при достижении которых рассматриваемая система считается отрелаксированной, а внутренние напряжения – снятыми. В физике конденсированного состояния принято использовать величины порядка 0.01 – 0.03 эВ/Å для поиска оптимальной геометрии в основном состоянии системы [408] и более мягкий критерий 0.05 эВ/Å и выше для систем [409], находящихся в переходном состоянии на пути реакции. Мы используем более жесткий пороговый критерий (0.005 эВ/Å), поскольку рассматривая сборка оказывается в известной мере гипотетической, а ее борофеновая часть,

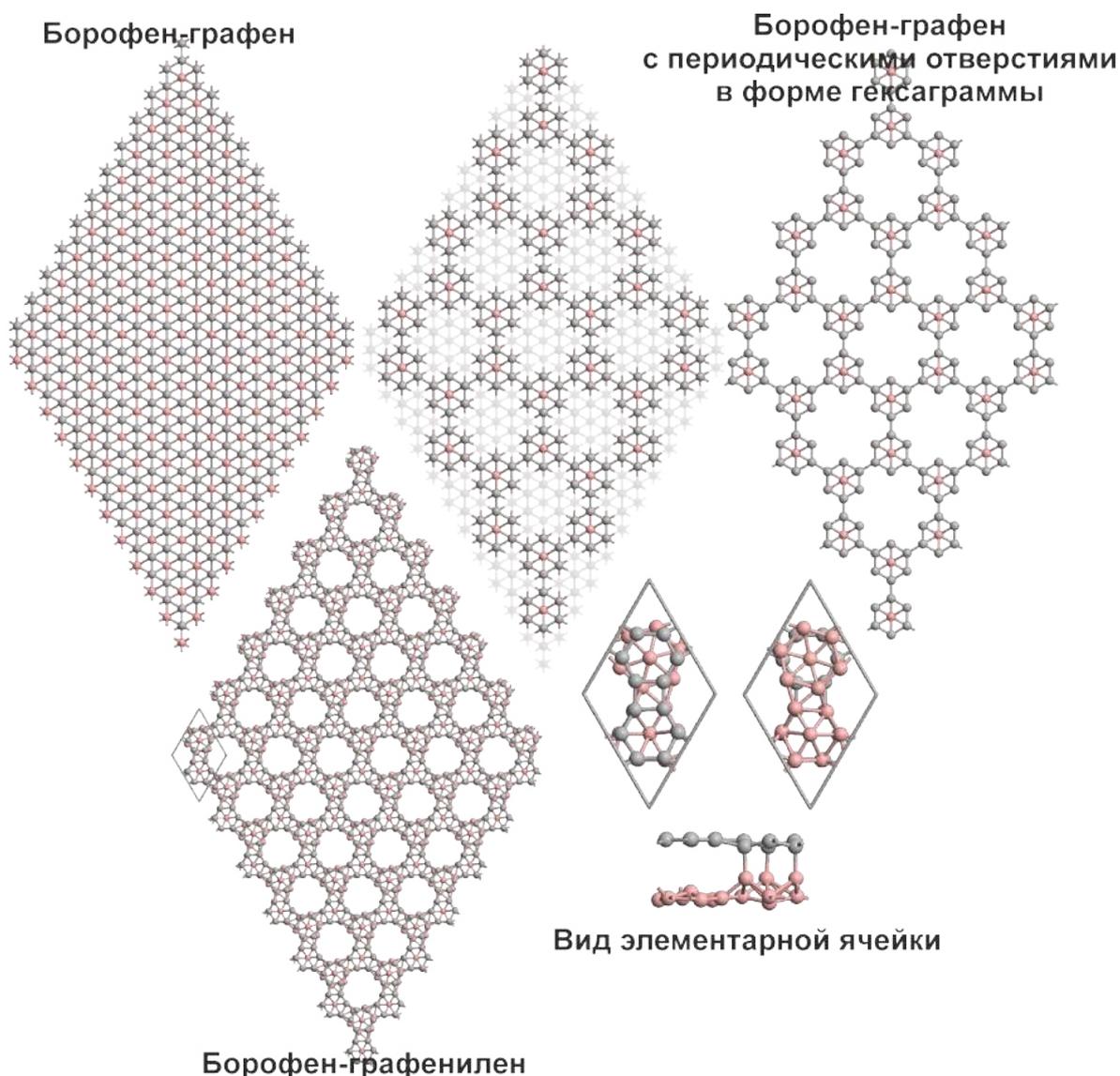


Рисунок 6.7 — Атомные конфигурации суперячеек бездефектной борофен-графеновой ВГ (сверху слева), борофен-графеновой ВГ с указанием удаляемых атомных кластеров в форме гексаграммы (сверху по центру и справа), а также суперячейки полученного в ходе решения оптимизационной задачи стабильного бислоя борофена и графенилена (снизу слева) и элементарной ячейки этого соединения (снизу справа).

как следует из анализа фононного спектра на рис. В.1 в Приложении В, динамически неустойчивой. Результат поиска геометрии перфорированной борофен-графеновой гетероструктуры с помощью современных численных методов, соответствующей минимальной потенциальной энергии, выглядит довольно любопытно.

Периодически перфорированный графен трансформировался в графенилен, а полосковый борофен с тем же типом перфорации модифицировался в

пористый борофен с двенадцатиугольными полыми кольцами. Атомные изображения материалов-«родителей» (однослойного графенилена и однослойного борофена с двенадцатиугольными порами) и их электронные и фононные энергетические спектры представлены в Приложении В. Как отмечено в разделе 1.1, графенилен является успешно синтезированным материалом, однако об образовании такого слоя борофена на металлических поверхностях до сих пор не сообщалось; все полученные образцы борофенов содержат поры в форме гексагональных колец. В связи с этим необходимы дополнительные свидетельства возможности получения борофена с порами в форме двенадцатиугольных колец. Вычисленная с помощью выражения (3.1) энергия когезии равна 5.61 эВ/атом и удовлетворяет энергетическому критерию устойчивости из раздела 3.1. Динамическая же неустойчивость обусловлена колебаниями атомов в перпендикулярном относительно плоскости листа направлении, что может вызвать разрушение материала. Фононные спектры свободно-парящих полоскового [410] и гексагонального борофенов [359; 411] также имеют отрицательные значения на ZA ветви, однако оба были реализованы на подложках, причем последний характеризуется еще и TA отрицательной ветвью. Стабилизация этих монослоев была достигнута путем подбора активных стабилизирующих подложек, способствующих зарядовому легированию электрон-дефицитного бора и изменению характеристик связи за счет плоскостной растягивающей деформации. Кроме того, обнадеживающим представляется факт предсказания борофена с порами в форме девятиугольных колец [194].

Превращение пористого графена в графенилен происходит, очевидно, из-за появившихся в ходе порообразования оборванных углеродных связей, которые не были ничем пассивированы. Из-за этого в ходе поиска оптимальной геометрии двухслойные бор-углеродные гексагоны (рис. 6.7 сверху справа) разворачиваются относительно друг друга так, чтобы вместо одной углеродной плоскостной связи между гексагонами образовалось сразу две, как в графенилене (рис. В.1 в Приложении В). В таком случае оборванных углеродных связей не образуется и система переходит в более устойчивое энергетическое

состояние. По названиям ее «родителей» образованная ВГ может именоваться борофен-графениленовой. Видим, что найденная траектория оптимизации отражает стремление атомов углерода и бора продолжать находиться друг под другом, не разрушая вертикальной сборки даже в отсутствии подложки, и образовывать внеплоскостные вертикальные связи.

Обсудим характеристики связей гетероструктуры на основе введенной в разделе 5.2 функции электронной локализации F_{el} . Поверхности и проекции функции электронной локализации борофен-графениленовой ВГ на выделенную плоскость изображены на рис. 6.8, а и б, соответственно.

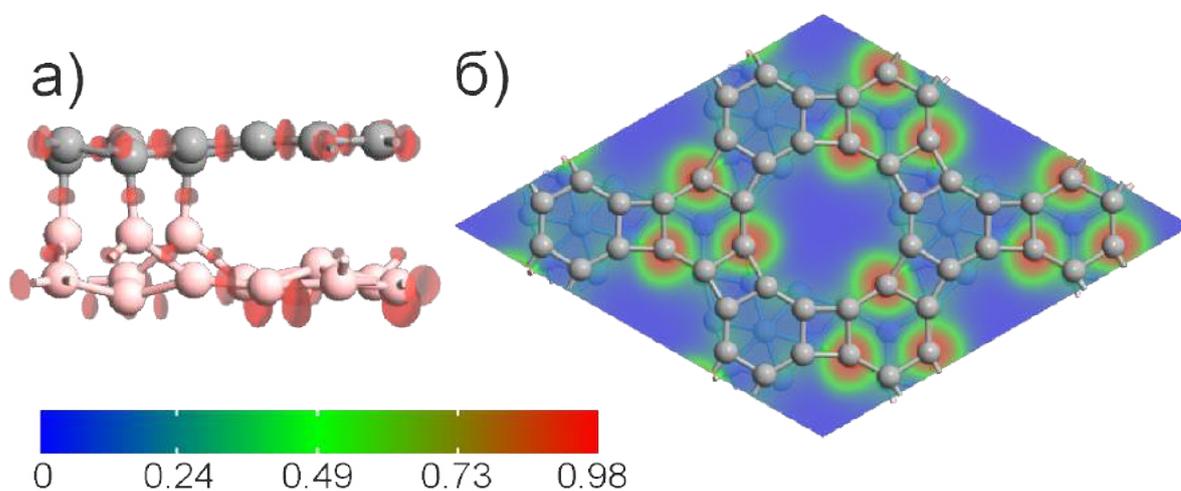


Рисунок 6.8 — Функция электронной локализации F_{el} борофен-графениленовой ВГ: изоповерхности (а) и проекция на плоскость, разделяющую гетероструктуру пополам (б). Межслойные связи имеют ковалентный характер в местах, величина F_{el} которых выше 0.5.

Изометрические поверхности функции электронной локализации, изображенные на рис. 6.8, а, построены для уровня 0.96. Это значение соотносится с преимущественно ковалентным взаимодействием между атомами, поэтому существенное ковалентное связывание присутствует на тех участках, где эти изоповерхности были выявлены: между всеми атомами углерода в графенилене, между тремя атомами углерода и бора, а также между бором в борофене. Функция электронной локализации, построенная ровно по середине между слоями (рис. 6.8, б), позволяет пронаблюдать интересную особенность в строении борофен-графениленовой гетероструктуры: периодическую ротацию прочных и

значительно более слабых межплоскостных связей. Ковалентные и ВдВ меж-атомные связи чередуются как между парой соседних атомов бора и углерода внутри одного гексагонального кластера, так и между кластерами внутри одного [6]-фениленового кольца.

Таблица 8 — Постоянная решетки d , длины межатомных связей l_{C-C} , l_{B-B} , межслойное расстояние z и средние значения энергии когезии E_{coh} борофен-графениленовой ВГ в сравнении с графеном [380], графениленом [70; 412], полосковым борофеном [228] и борофен-графеном. d , l , z даны в Å и E_{coh} в эВ/атом.

	d	l_{C-C}	l_{B-B}	z_{min}	z_{max}	E_{coh}
графен	2.46	1.42				7.83
графенилен	6.76	1.44				7.40; 7.58
полосковый борофен	1.61		1.75			6.10
борофен-графен	2.71	1.58	1.68	1.72	2.95	6.37
борофен-графенилен	6.99	1.50	1.80	1.66	3.12	6.27

Как следует из данных таблицы 8, при образовании вертикальных контактов с двумерным аллотропом бора углеродные подрешетки, будь то графен или графенилен, оказываются изрядно деформированными. Даже несмотря на то, что графен заметно более упругий материал по сравнению с графениленом (двумерный модуль Юнга графена в 1.5 раза выше соответствующего значения для графенилена [321]), в комбинации с планарным бором он растягивается сильнее. Средние значения связей между атомами бора в борофен-графениленовой ВГ, наоборот, подросли по сравнению с борофен-графеном и растяжение в плоскости нанолита составляет примерно 3 %. Растяжение связей бора в борофен-графениленовой ВГ и одновременно невысокая деформация графенилена, на первый взгляд, входят в противоречие с тем фактом, что однослойный свободно-висящий борофен имеет высочайшие упругие характеристики и слабо деформируется в борофен-графене (сжатие всего 0.5 % [357]). Однако прямое сравнение борофен-графеновой и борофен-графениленовой ВГ следует проводить с оговоркой, памятуя о том, что последняя была образована путем периодической перфорации бор-углеродных кластеров (рис. 6.7). Параметр

решетки d борофен-графениленовой ВГ также превышает соответствующее значение для графенилена и полоскового борофена, что позволяет сделать вывод о более рыхлом и пористом строении данной ВГ. Значения z_{max} и z_{min} показывают разброс значений дистанций, на которых расположены соседствующие атомы в противоположных слоях. Что касается межплоскостных сил сцепления между борофеном и графениленом, то они, как следует из анализа длин бор-углеродных связей, должны быть больше, чем у борофен-графеновой ВГ. Вычисленные значения расстояний z_{max} характерны для межатомных взаимодействий типа ВдВ. Как следует из данных таблицы 8, все представленные одно- и двухслойные материалы удовлетворяют критерию энергетической стабильности. Максимальное значение энергии когезии E_{coh} принадлежит графену, что свидетельствует о его наилучшей устойчивости среди всех перечисленных материалов. Близки к нему значения энергий когезии графенилена, вычисленные в настоящей работе и в статье [412]. Значения E_{coh} двухслойных борофен-графеновой и борофен-графениленовой гетероструктур, в свою очередь, близки к соответствующим значениям для полоскового борофена.

Дополнительно проведенное молекулярно-динамическое моделирование свободно-парящей борофен-графениленовой гетероструктуры показало, что она термически устойчива и остается стабильной при комнатных температурах; ее двухслойная природа хоть и не разрушается, но возникают многочисленные рипплы. Пористая структура поверхности бислоя, представляющая интерес для практических приложений, осталась неискаженной. Энергия когезии при температуре 300 К, вычисленная при использовании парных межатомных потенциалов, составила 5.70 эВ/атом.

Поскольку задача исследования свойств и возможности существования в природе этой новой двухслойной гетероструктуры ставится в самой общей формулировке, т.е. без наличия поддерживающей подложки, критерий динамической устойчивости тоже должен выполняться. Выше было показано, что определение фононного спектра достаточно, чтобы выполнить соответствующий анализ. Рис. 6.9 демонстрирует фононный энергетический спектр и плотность

фононных состояний борофен-графениленовой ВГ вдоль точек высокой симметрии в зоне Бриллюэна Γ -М-К- Γ , полученные с применением методики функционала возмущенной плотности.

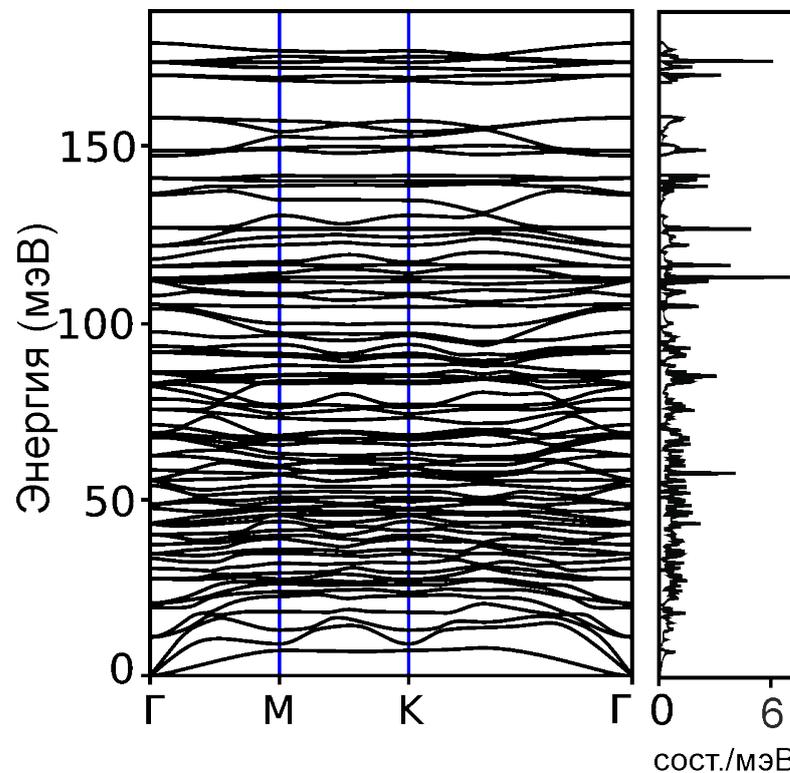


Рисунок 6.9 — Фононный энергетический спектр и плотность фононных состояний борофен-графениленовой ВГ.

На фононном спектре обнаруживаются три акустические и семьдесят пять оптических ветвей, которые соответствуют двадцати шести атомам в элементарной ячейке борофен-графениленовой ВГ. Отсутствие отрицательных ветвей акустических и оптических фононов указывает на динамическую стабильность составленного из двух однослойных материалов соединения. Длинноволновая область фононного спектра однослойных графена, h -BN, дихалькогенидов переходных металлов и других ДМ характеризуется линейной зависимостью энергии внутриплоскостных продольных (LA) и поперечных (TA) колебаний частиц от волнового числа. Однако их акустические ветви ZA, описывающие колебания частиц в направлении, перпендикулярном наноленте, имеют квадратичную зависимость [312; 413]. ZA-ветвь борофен-графениленовой ВГ характеризуется похожим поведением, хотя и имеется некоторое «ужесточение» колебаний, связанное, очевидно, с тем, что оба слоя борофен-графенилена удерживаются, в том

числе, ковалентными химическими связи. Как следует из рис. 6.9, акустические колебания имеют энергию, не превышающую 20 мэВ; максимальные значения достигаются для оптических фононов с энергией 180 мэВ. Скорость продольных [302] фононов составляет 14 км/с, а поперечных [309], колеблющихся в плоскости нанолита, – 9 км/с. Также в фононном спектре обнаруживается пара незначительных запрещенных зон с энергиями $\Delta E \approx 15$ мэВ.

Вычисления энергии когезии и фононный спектр борофен-графениленовой ВГ показали, что она является стабильным химическим соединением в смысле удовлетворения энергетического и динамического критерия устойчивости.

6.2.1 Электронные свойства борофен-графениленовой вертикальной гетероструктуры

Электронные свойства при взятии разных обменно-корреляционных функционалов

Принимая во внимание тот факт, что величина запрещенной зоны графенилена до сих пор является предметом активного обсуждения и сильно зависит от применяемой расчетной схемы, два обменно-корреляционных функционала были апробированы для борофен-графениленовой ВГ. Были использованы универсальный функционал PBE и гибридный функционал HSE. Последний зарекомендовал себя как более надежный инструмент для расчетов электронных свойств двумерных полупроводников; было показано, что он успешно корректирует недооценку значений ширины запрещенной зоны, полученных с помощью методов DFT с привлечением универсальных функционалов [223]. На рис. 6.10 приведены электронные энергетические спектры, вычисленные с использованием различных обменно-корреляционных функционалов.

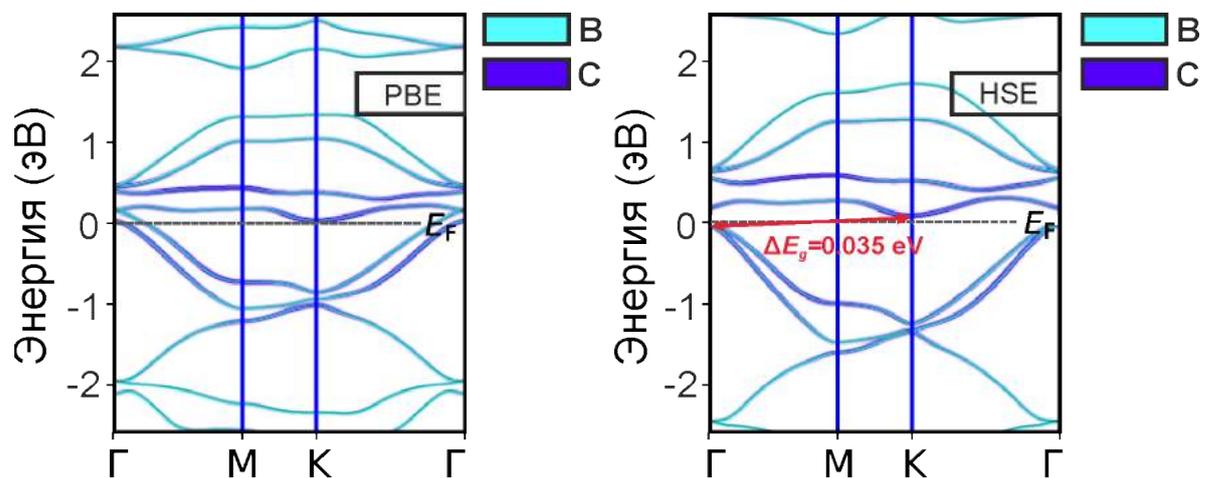


Рисунок 6.10 — Электронные зонные структуры борофен-графениленовой ВГ, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE (слева) и HSE (справа). Цвет отвечает вкладу данного типа атомов в соответствующую зону.

Анализ электронных зонных структур борофен-графениленовой ВГ, изображенных на рис. 6.10 показывает, что формы зон, вычисленных с использованием разных обменных функционалов, предельно схожи. Однако электронные спектры имеют важное отличие. Перекрытие зон, установленное при использовании первого (PBE) функционала и обуславливающее отсутствие запрещенной зоны, не имеет места в случае другого функционала (HSE). Когда применен метод расчета на основе обменно-корреляционного функционала HSE, борофен-графениленовая ВГ должна быть полупроводником с минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны, расположенными в разных точках зоны Бриллюэна; ширина запрещенной зоны при этом составляет 0.035 эВ. Это принципиальное отличие, фактически, может приводить к противоположным выводам об электропроводных свойствах материала и свидетельствует не только о недооценке или переоценке ширины запрещенной зоны, но и о том, что один из функционалов дает совершенно ненадежный результат. Подобное рассогласование результатов исследования электронных свойств, для которого характерно отсутствие запрещенной зоны при схеме расчета с помощью функционала PBE и наличие запрещенной зоны, обнаруженной с помощью HSE, недавно встречалось для малозонных полупроводников [414; 415]. За неимением достоверных экспериментальных фактов, второй результат видится наиболее

достоверным как ввиду известного занижения значений ширины запрещенной зоны, вычисленных с использованием универсальных функционалов, так и по той причине, что отдельные монослои полоскового борофена и графенилена проявляют полупроводниковые свойства. Электронные зонные структуры отдельно взятых однослойных полоскового борофена и графенилена показаны на рис. В.1 в Приложении В.

Когда отдельно стоящие ДМ интегрируются в вертикальную мультислойную гетероструктуру с ВдВ типом удержания, результирующий электронный спектр представляет собой суперпозицию зонных структур исходных монослоев с той или иной степенью *искажения*. Чем сильнее взаимодействие между слоями, тем сложнее выделить полосы отдельных слоев. На практике, зонные структуры ВдВ гетероструктур графенилен–дисульфид молибдена точно повторяют зонную схему взятых по-отдельности графенилена и h -MoS₂ [69]. Любопытно, что для связанных ковалентными силами многослойных материалов, в отличие от ВдВ, такого не происходит. Хорошо видно, что зонные структуры борофен-графениленовой ВГ, изображенные на рис. 6.10, не являются наложением зонных структур полоскового борофена с двенадцатиугольными полыми кольцами и графенилена, изображенных на рис. В.1 в Приложении В.

Дальнейший анализ электронных зонных структур будет производиться для случая с HSE обменно-корреляционным функционалом. Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости образованы, главным образом, p_z состояниями атомов бора и углерода с частичным присутствием смешанных p_x и p_y состояний атомов бора. p_z состояния атомов углерода имеют энергии в интервале от -1.5 до 1.5 эВ. Для бора в указанном диапазоне энергий преобладают сильно смешанные s , p_x , p_y и, с небольшим преобладанием, p_z состояния. Вычисленная по-элементная плотность состояний, изображенная на рис. 6.11, позволяет наглядно увидеть вклады отдельных атомов в общую плотность.

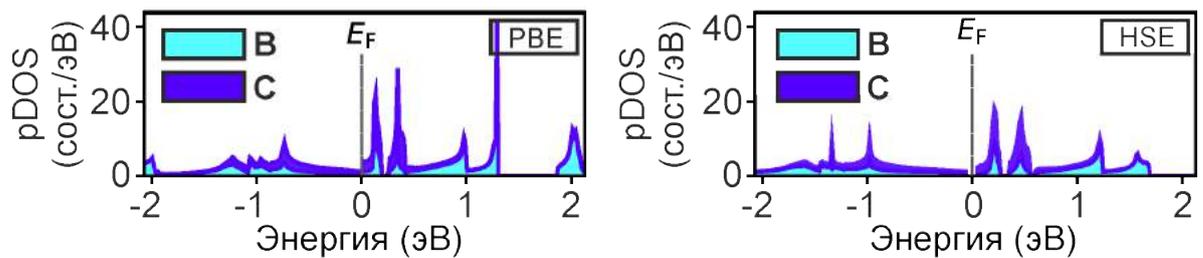


Рисунок 6.11 — По-элементные плотности электронных состояний (pDOS) борофен-графениленовой ВГ, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE (слева) и HSE (справа). Цвет отвечает вкладу данного типа атомов в соответствующие состояния.

Электронные свойства при контролируемом гидрировании

В разделе 5.2 решалась задача исследования возможностей полной поверхностной пассивации борофен-графеновой ВГ атомами водорода и фтора. Было показано, что процессы пассивации могут существенным образом перестроить атомную конфигурацию двухслойного материала (вплоть до разрушения ковалентных связей между слоями), а также оказать влияние на электронные и механические свойства. Исследование влияния гидрирования на борофен-графениленовый бислой представляет интерес еще и потому, что по-отдельности графенилен и полосковый борофен имеют совершенно противоположный отклик на водородную пассивацию: запрещенная зона графенилена растет с увеличением количества адсорбированного водорода, а борофен при этом не меняет тип проводимости. Ниже представлены результаты оригинального анализа гидрирования углеродной стороны борофен-графениленовой ВГ атомами водорода. Первопринципные DFT вычисления с обменно-корреляционным функционалом показали, что при таком способе пассивации межатомные связи борофен-графениленовой ВГ претерпевают незначительные искажения. Максимальная концентрация односторонней пассивации адатомами водорода, которую можно достичь на одну элементарную ячейку при условии сохранения трех ковалентных связей между бором и углеродом, теоретически достигает девяти атомов водорода на двадцать шесть атомов бора и углерода. На рис. 6.12 при-

ведены вычисленные значения запрещенной зоны в зависимости от количества адсорбированного водорода.

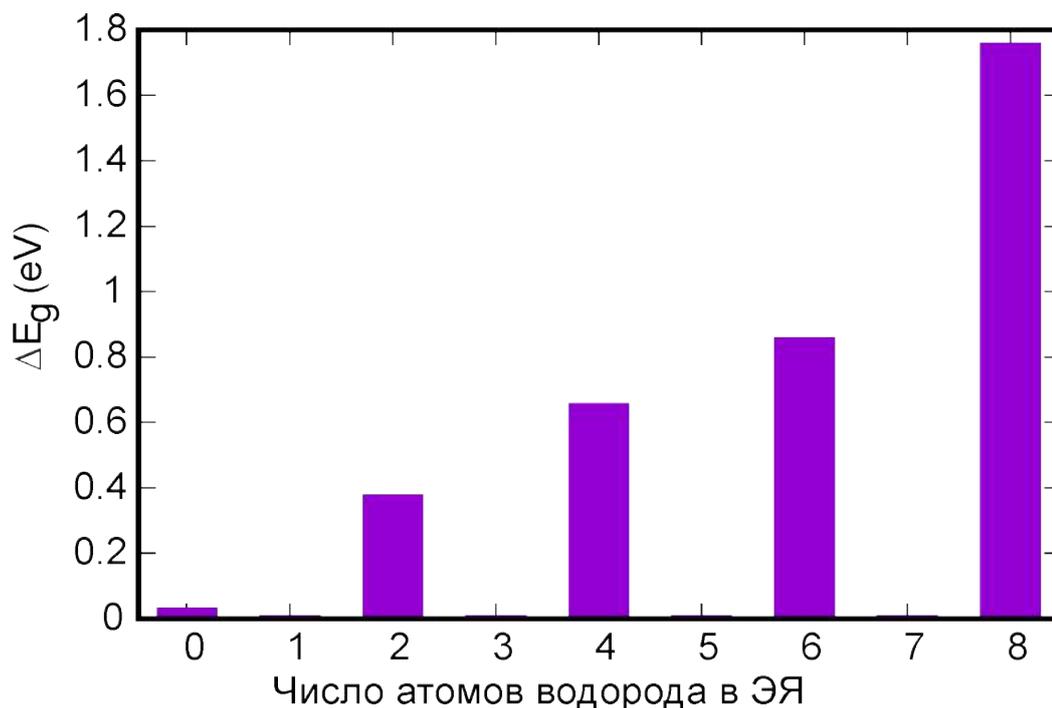


Рисунок 6.12 — Зависимость ширины запрещенной зоны ΔE_g борофен-графениленовой ВГ от числа адсорбированных на углеродной поверхности атомов водорода в расчете на одну элементарную ячейку.

Результаты, изображенные на рис. 6.12, демонстрируют осциллирующий характер ширины запрещенной зоны гидрированной борофен-графениленовой ВГ: если атомы водорода прикрепляются к борофен-графенилену в четном количестве, то соответствующая ячейка будет полупроводниковой (при этом чем больше атомов закрепиться, тем выше ΔE_g); в противном случае – запрещенная зона исчезает. Нечетное число атомов водорода в элементарной ячейке борофен-графениленовой ВГ нарушает локализацию заряда и приводит к исчезновению запрещенной зоны ($\Delta E_g = 0$ eV). Полностью гидрированная с углеродной стороны борофен-графениленовая ВГ также не имеет запрещенной зоны в электронном спектре. Видим, что данный бислой в ответ на водородную пассивацию унаследовал свойства как графенилена, так и полоскового борофена. Формульные обозначения, оптимизированные атомные конфигурации, значения энергий когезии и ширины запрещенной зоны гидрированных борофен-графениленовых гетероструктур в зависимости от количества адсорбированных атомов водорода

приведены на рис. Г.1 в Приложении Г. Вычисленные значения энергий когезии указывают на то, что кластерная сорбция водорода борофен-графениленовой ВГ более предпочтительна по сравнению с ее равномерным покрытием. Принимая во внимание последние достижения в области контролируемой сорбции [416], данное свойство представляется многообещающим для создания сверхчувствительных датчиков и наноразмерных сепараторов.

Электронные свойства при двухосном растяжении

Растягивающая деформация, как и воздействие со стороны адатомов на отдельно взятые монослои борофена и графенилена действует по-разному, о чем подробно изложено в Главе 1 при постановке задачи. В этой связи также интересно понять, что будет происходить с электронным спектром борофен-графениленовой ВГ при ее растяжении. Соответствующий анализ выполнен также с помощью атомистического DFT подхода, где протестированы невысокие растягивающие деформации. На рис. 6.13 показано как изменяется изначально небольшая запрещенная зона борофен-графениленовой ВГ в ходе двусосного растяжения.

Как следует из рис. 6.13, ширина запрещенной зоны борофен-графениленовой ВГ нелинейно увеличивается при двухосном растяжении. Прикладывание относительно небольшой двухосной деформации $\gamma_{xy} = 0.06$ позволяет увеличить ширину запрещенной зоны почти в 10 раз, что наделяет борофен-графениленовую гетероструктуру свойствами, необходимым для развития стрейнтроники [417]. Протестированные деформации не достигают предела разрушения этого материала.

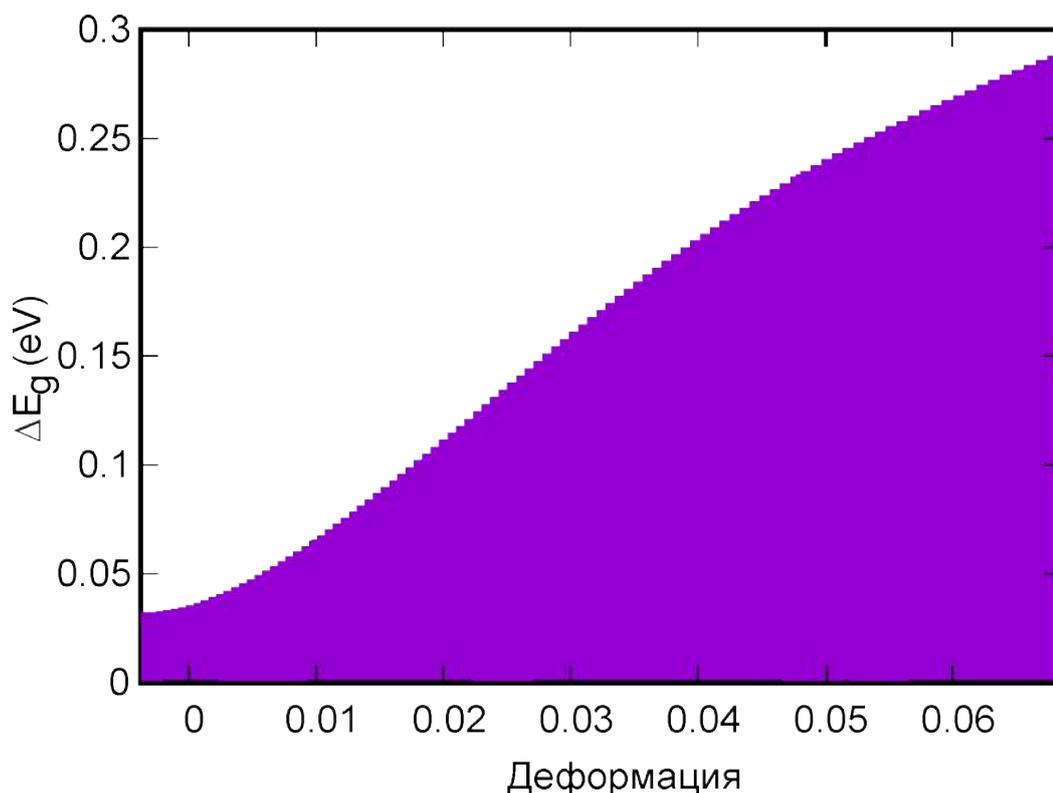


Рисунок 6.13 — Зависимость ширины запрещенной зоны ΔE_g борофен-графениленовой ВГ от величины приложенной растягивающей деформации.

6.2.2 Упругий отклик борофен-графениленовой вертикальной гетероструктуры

Равновесные упругие свойства

Упругие характеристики борофен-графениленовой ВГ, как и борофен-графеновой, представленные в разделе 5.2.2, будут обсуждаться на основе двумерных представлений о деформациях растяжения и сжатия. В таблице 9 перечислены вычисленные с помощью DFT компоненты тензора модулей упругости в матричной форме c_{im} (Н/м), 2D модули Юнга E_{2D} (Н/м) и коэффициенты Пуассона σ борофен-графениленовой гетероструктуры в сравнении с углеродными ДМ и борофен-графеном.

Принадлежность к классу симметрии $6/mmm$ (см. раздел 4.1) устанавливает равенство компонентов тензора модулей упругости c_{11} и c_{22} . Наши

вычисления показали, что эти компоненты отличаются менее, чем на 0.5 %, что с учетом химической точности допускает $c_{11} \approx c_{22}$.

Таблица 9 — Компоненты тензора модулей упругости в матричной форме c_{im} (Н/м), 2D модули Юнга E_{2D} (Н/м) и коэффициенты Пуассона σ борофен-графениленовой гетероструктуры в сравнении с углеродными ДМ (графеном [380] и графениленом [412]) и борофен-графеном.

	c_{11}	c_{12}	c_{66}	E_{2D}	σ
графен	354	60	147	344	0.17
графенилен	227	61	83	210	0.27
борофен-графен	450	61	194	440	0.14
борофен-графенилен	226	39	94	219	0.17

Полосковый борофен не включен для сравнения в табличные данные, поскольку его элементарная ячейка является прямоугольной и для него не выполняется условие равенства первых двух диагональных элементов матрицы упругих модулей. Представленные в таблице 9 данные свидетельствуют о том, что равновесные упругие характеристики борофен-графениленовой структуры ближе всего соответствуют графенилену. 2D модуль Юнга графенилена меньше соответствующего значения графена и почти в два раза уступает борофен-графеновой ВГ. Такой упругий отклик связан, очевидно, с пористым строением графенилена и борофен-графениленовой ВГ. Однако пластичность борофен-графениленовой ВГ, вывод о которой можно сделать на основе вычисленных коэффициентов Пуассона [418], свидетельствует о ее сходстве с графеном и борофен-графеновой ВГ.

Упругие свойства при контролируемом гидрировании

В данном разделе представлены результаты вычислений упругих характеристик борофен-графениленовой ВГ, пассивированной со стороны углеродного слоя атомарным водородом. Упругие характеристики были рассчитаны для таких

двух типов пассивации, которые не ведут к искажению атомной конфигурации борофен-графениленовой ВГ при ее гидрировании. Первый случай относится к частично-пассивированной борофен-графениленовой ВГ с тремя атомами водорода на элементарную ячейку (рис. Г.1 в Приложении Г). Вычисленные упругие характеристики при таком типе гидрирования следующие: $c_{11} = 182$ Н/м, $c_{12} = 25$ Н/м, $E_{2D} = 179$ Н/м и $\sigma = 0.14$. Второй отвечающий критерию стабильности атомной конфигурации борофен-графениленовой ВГ случай относится к полной допустимой пассивации углеродного слоя (рис. Г.1 в Приложении Г). Упругие характеристики при таком типе гидрирования следующие: $c_{11} = 172$ Н/м, $c_{12} = 29$ Н/м, $E_{2D} = 167$ Н/м и $\sigma = 0.17$. Как видно из полученных данных, 2D модуль Юнга при усилении пассивации уменьшается так, как это обычно происходит в большинстве гидрированных ДМ. Увеличение адсорбированных частиц на поверхности данной ВГ снижает общую упругость системы за счет меньшего ослабления поперечных сил в местах, где атомы углерода остаются «зажатыми» между бором и водородом. При этом как следует из значений компонентов тензора модулей упругости c_{12} , упругий отклик на сдвиговые деформациях возрастает, что увеличивает значение коэффициента Пуассона. Ниже будут представлены результаты исследования упругих свойств борофен-графениленовой ВГ при воздействии на нее растягивающей деформации.

Упругие свойства при одноосном и двухосном растягивающих деформациях

На рис. 6.14 представлены результаты вычисления кривых «напряжение–деформация», 2D модуля Юнга и коэффициента Пуассона борофен-графениленовой ВГ в условиях растягивающих ортогональных одноосных и двухосных деформаций, действующих в плоскости нанолита. Во вставке к рисунку показана установка кристаллографических осей.

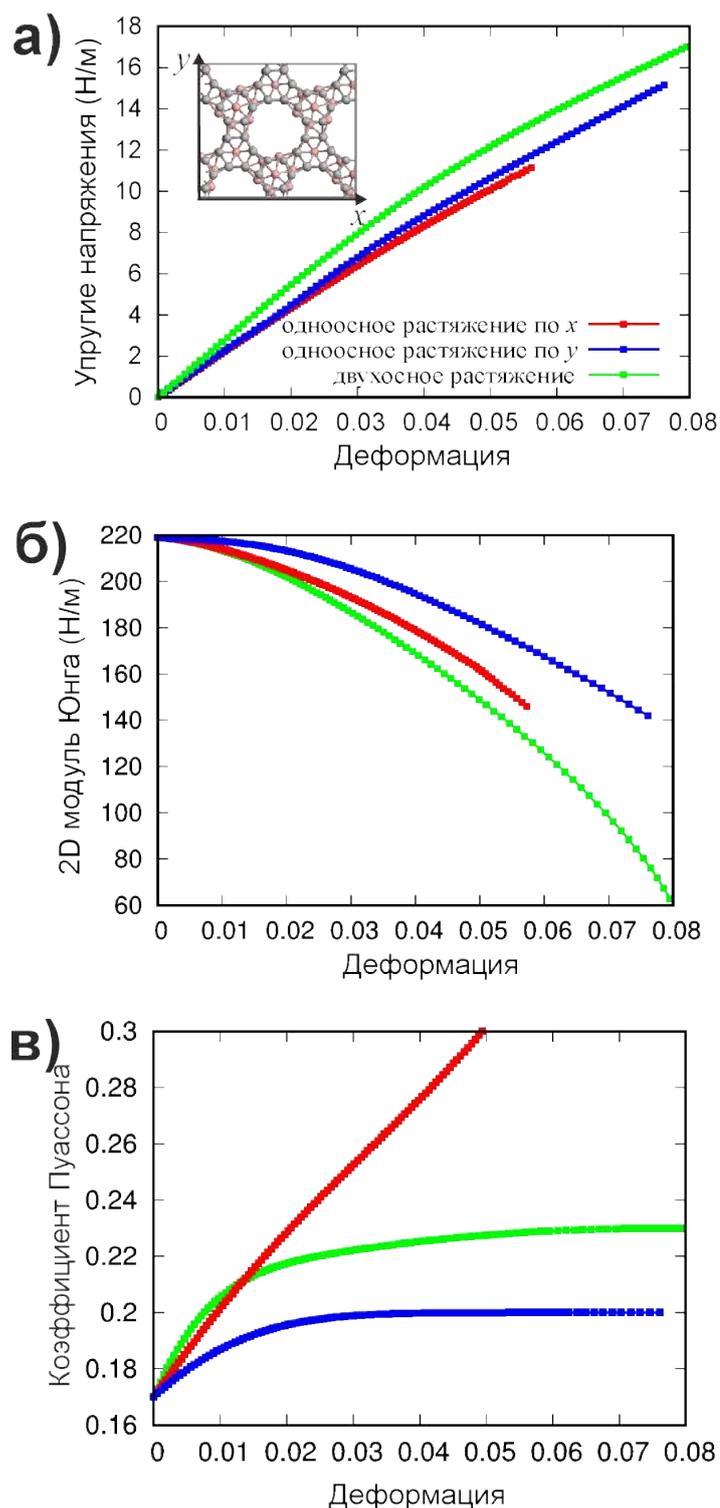


Рисунок 6.14 — Кривые «напряжение–деформация» (а), а также зависимости 2D модуля Юнга (б) и коэффициента Пуассона (в) от растягивающих ортогональных одноосных и двухосных деформаций, действующих в плоскости нанолита борофен-графениленовой ВГ. Во вставке к рисунку показана установка кристаллографических осей, а разный цвет соответствует различному типу приложенных деформаций.

Кривые «напряжение–деформация» борофен-графениленовой ВГ, изображенные на рис. 6.14, а, демонстрируют схожий упругий отклик при воздействии

деформаций одноосного и двухосного типов. Однако борофен-графениленовая гетероструктура наиболее уязвима для одноосного растяжения вдоль оси x . Крайние правые точки этих кривых соответствуют значениям разрушающих деформаций, при которых упругий отклик больше невозможен. На вставке к рисунку видно, что в направлении оси x соседствующие гексагональные кластеры не лежат вдоль одной линии и смещены друг относительно друга. В ортогональном направлении борофен-графениленовая ВГ способна выдержать без разрушения на 40 % большие значения деформаций. Максимальная упругость на разрыв достигается для двухосного растяжения и составляет 17 Н/м. Эти значения в сравнении с чистыми ДМ не являются высокими [12; 419] и говорят о том, что рассматриваемая гетероструктура уже растянута по сравнению с материалами-«родителями». Линейные участки кривых «напряжение–деформация» заканчиваются примерно на уровне 5 Н/м.

На рис. 6.14, б и 6.14, в показано как изменяется 2D модуль Юнга и коэффициент Пуассона при приложении рассматриваемых типов деформаций. Характер зависимости 2D модуля Юнга от деформации характеризуется слабым изменением в области небольших деформаций и более существенным для случая предельных. Для коэффициента Пуассона при одноосном растяжении вдоль оси y и при двухосном растяжении характерно прямо противоположное. Резкое возрастание коэффициента Пуассона при действии одноосного растяжения вдоль оси x характеризует то, что при соответствующем растяжении борофен-графениленовая ВГ выходит на участок пластической деформации значительно раньше. В Приложении Г на рис. Г.2 показано, что при одноосном растяжении нарушается условие $c_{11} = c_{22}$ и происходит изменение преимущественно только одной компоненты тензора модулей упругости борофен-графениленовой ВГ: c_{11} уменьшается при одноосном растяжении вдоль x , а c_{22} уменьшается при растяжении вдоль y .

Предсказанную двухслойную борофен-графениленовую гетероструктуру можно рассматривать как способ стабилизации одного ДМ (пористого борофена) без использования подложки с помощью другого ДМ (графенилена). Фононный

спектр и энергии когезии допускают возможность его синтеза с помощью современных методик получения пор минимального размера и контролируемого эпитаксиального роста [420; 421].

6.3 Преодоление возникающих в ходе порообразования нестабильностей структуры и свойств борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры

В предыдущем разделе было показано, что сквозные вакансионные дефекты в двухслойных структурах приводят как к локальным искажениям (в окрестности потерянного атома), так и к структурной трансформации и атомной перестройке всей системы. Но для сохранности некоторых важных с точки зрения той или иной области приложения физико-химических свойств, следует прибегать к дополнительным действиям, препятствующим разрушению или изменению атомных конфигураций. Так, например, обнаруженная уникальная высокая упругость борофен-графеновой ВГ была бы очень полезной при создании из него мембран для ионтронных приложений. Получающиеся мембраны были бы исключительно прочными. Однако создание контролируемой периодической перфорации в борофен-графеновой ВГ, как мы видели в предыдущем разделе, неминуемо приводит к «превращению» борофен-графена в борофен-графенилен, который, по данным таблицы 9, не отличается столь выдающейся упругостью. В настоящем пункте будет показано, каким образом можно предотвратить трансформацию борофен-графеновой ВГ в другие родственные ему структуры.

Рассмотрим способ полной поверхностной пассивации атомами водорода графеновой стороны борофен-графеновой ВГ, имеющей периодические поры. Фактически постановка задачи и начальное состояние модели перфорированной борофен-графеновой ВГ аналогичны тем, что представлены на рис. 6.7, где наглядно изображены способ перфорации и результирующая конфигурация

борофен-графенилена. Для тестирования воздействия гидрирования на такой пор-содержащий двухслойный материал был предложен способ полной поверхностной пассивации, при котором атомы водорода предварительно размещались в окрестностях тех атомов углерода, которые были свободны от уже существующих ковалентных связей с другими атомами углерода. Возможность пассивации борофеновой стороны не обсуждается по причинам, подробно изложенным в разделе 5.2. Способ пассивирования и результирующая (релаксированная) ячейка борофен-графеновой ВГ изображены на рис. 6.15.

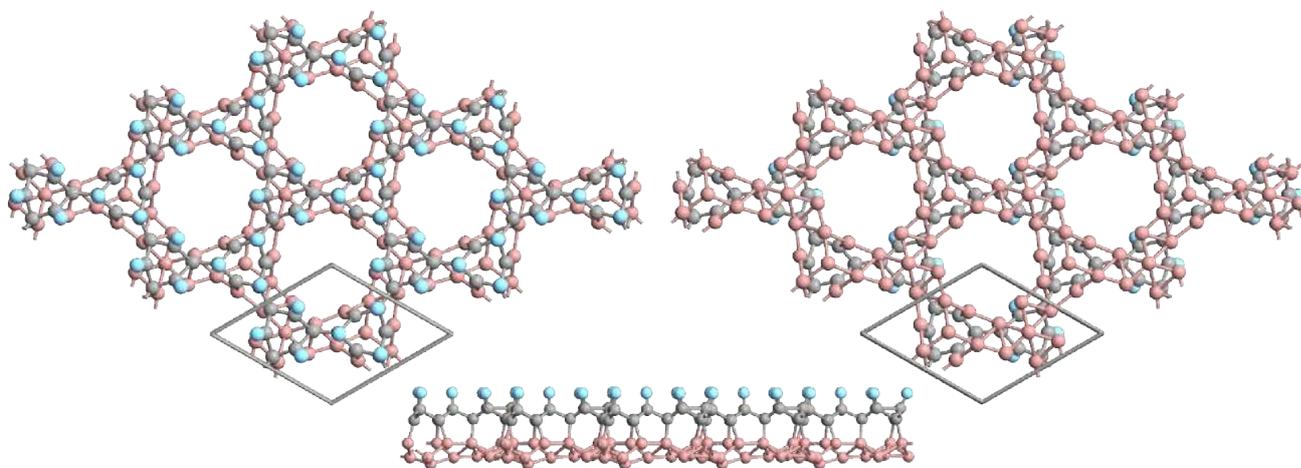


Рисунок 6.15 — Схематическое изображение полностью гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ с указанием элементарной ячейки. Изображенные атомные конфигурации получены в результате прохождения режима оптимизации геометрических параметров.

Как видно из рис. 6.15, наличие атомарного водорода на поверхности графенового слоя насыщает оборванные углеродные связи. В связи с этим поиск оптимальной геометрии приводит не к повороту гексагональных кластеров, как это было ранее у негидрированной борофен-графеновой ВГ с периодической перфорацией, а к их вытягиванию навстречу друг к другу. Как результат такого пассивирования, не происходит «превращения» пористого графена в графенилен.

Чтобы получить информацию о химической природе связей между всеми атомами, вновь были построены несколько проекций функции электронной локализации на принципиальные направления: в плоскости, где расположены

атомы водорода (рис. 6.16, а); в плоскости атомов углерода (рис. 6.16, б) и бора (рис. 6.16, в), а также в плоскости между бором и углеродом (рис. 6.16, г).

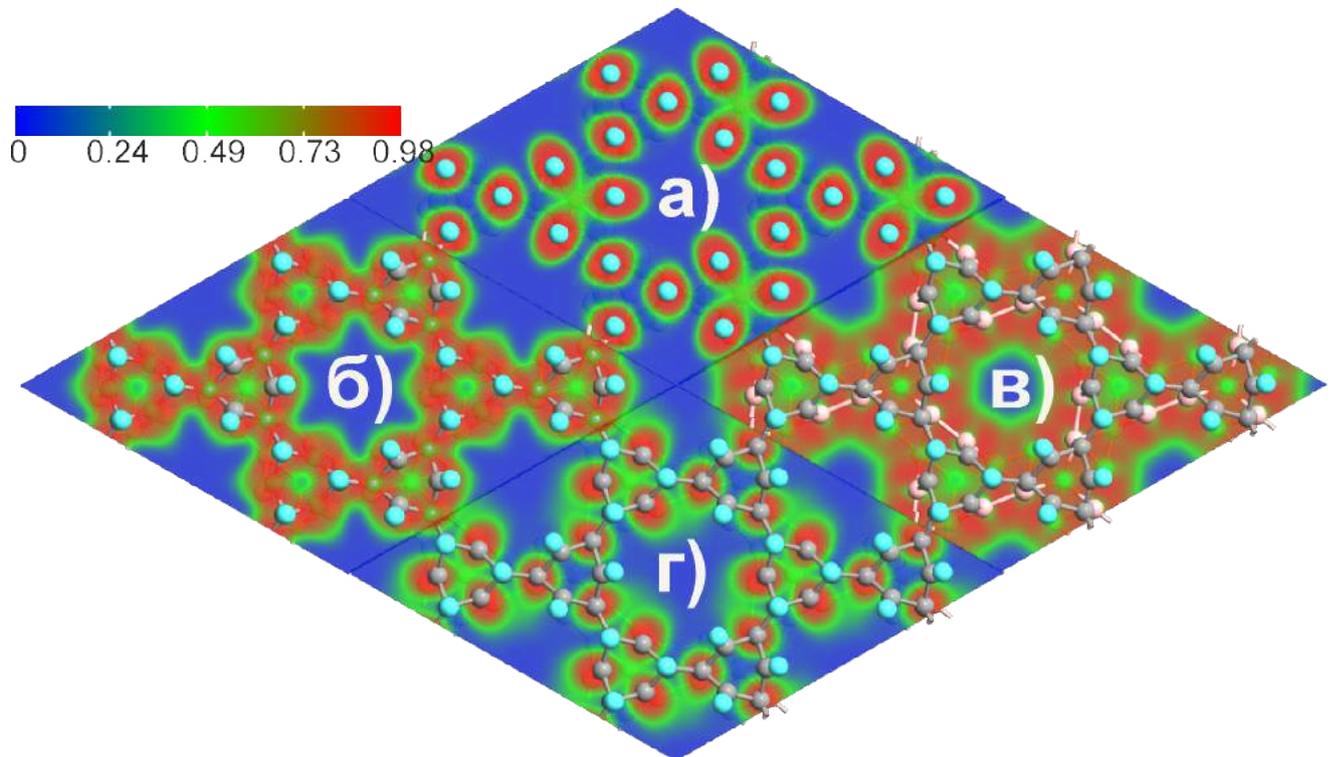


Рисунок 6.16 — Проекция функции электронной локализации F_{el} , построенные для гидрированных с графеновой стороны перфорированных борофен-графеновых ВГ: в плоскости, где расположены атомы водорода (а), атомы углерода (б), атомы бора (в) и в плоскости между борофеном и графеном (г). Шкала соответствует значению функции электронной локализации электрона.

Перенос электронов на водородные атомы после гидрирования можно пронаблюдать на рис. 6.16, а. Следствием этого процесса, очевидно, является структурная стабилизация пористой борофен-графеновой ВГ. При этом, как видно из этого рисунка, одна тройка адсорбированных атомов водорода взаимодействует между собой активнее: области, где функция электронной локализации не равна нулю, пересекаются, а в геометрическом центре этого пересечения электроны пребывают в состоянии электронного газа. Построенные сечения функции электронной локализации указывают на существенную ковалентность связей между атомами углерода в перфорированном графене (рис. 6.16, б) и борофене (рис. 6.16, в). Несмотря на то, что форма углеродных гексагонов изменилась (они вытянулись), в межатомных областях все-равно фиксируется существенная электронная локализация. Между тремя атомами

углерода и расположенными под ними тремя атомами бора внутри одного гексагонального кластера также продолжает существовать ковалентное взаимодействие, что хорошо прослеживается на рис. 6.16, *z*.

Таблица 10 дает информацию о вычисленных параметрах ячейки, длинах межатомных связей и энергии когезии гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ в сравнении с родственными углеродными и борными планарными наноматериалами. Для всех перечисленных материалов базисный вектор $\mathbf{a} = (1; 0) d$, где d – постоянная решетки. Базисный вектор $\mathbf{b} = \left(\frac{1}{2}; \frac{\sqrt{3}}{2}\right) d$ для всех материалов за исключением полоскового борофена. Для него \mathbf{b} можно представить как $\left(0; \frac{3+3\sqrt{2}+2\sqrt{3}}{6}\right) d$. Указанные в таблице 10 длины связей соответствуют средним значениям всех длин связей, образованных между одинаковыми парами атомов.

Таблица 10 – Постоянная решетки d , длины межатомных связей l_{C-C} и l_{B-B} , межслойное расстояние z и среднее значение энергии когезии E_{coh} в расчете на один атом гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ (pBGH) в сравнении с графеном (G) [380], графениленом (Gn) [412], полосковым борофеном (B) [228], борофен-графеном (BG) [357] и борофен-графениленом (BGn) [360]. l и z в Å, E_{coh} в эВ/атом.

	G	Gn	B	BG	BGn	pBGH
d	2.46	6.76	1.61	2.71	6.99	7.43
l_{C-C}	1.42	1.44		1.58	1.50	1.49
l_{B-B}			1.75	1.74	1.80	1.82
$z_{min} (l_{C-B})$				1.72	1.66	1.65
z_{max}				2.95	3.12	3.26
E_{coh}	7.83	7.40	6.10	6.37	6.27	5.59

Как следовало ранее из данных таблиц 4 и 8, углеродная подрешетка в ходе образования вертикальных контактов с двумерными аллотропами бора оказывалась растянутой по сравнению со своим свободным, неконтактирующим с другими подложками, состоянием. Как следует из данных таблицы 10, то же самое характерно и для рассмотренного здесь пористой борофен-графеновой ВГ, хотя и в меньшей степени. Растянутыми оказываются также связи

между атомами бора, если сравнивать их значения с соответствующими значениями для полоскового борофена. Одновременное растяжение углеродных и борных связей не превышает 4 % и вызвано наличием искусственно создаваемых пор. Любопытно сравнить ячейки борофен-графениленовой ВГ и представленной в данном разделе гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ: оба материала являются пористыми и имеют большой размер элементарной ячейки. Как видно из таблицы 10, эти характеристики для перфорированной борофен-графеновой ВГ, при использовании ее в осмотических приложениях, имеют обусловленную перспективность. Однако ее усредненная на атом энергия когезии меньше на 0.68 эВ/атом энергии борофен-графениленовой ВГ, что обуславливает меньшую энергетическую устойчивость. Длины водородных связей l_{C-H} в гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ составляют 1.11 Å, что является типичным значением для адсорбированного на ДМ водорода [195; 214; 333; 355; 405]. Если сопоставить значения длин связей с силами сцепления между перфорированными борофеном и графеном, то последние должны быть соизмеримы с борофен-графениленовой ВГ. Длины связей l_{C-B} в представленной пористой борофен-графеновой и борофен-графениленовой ВГ близки друг к другу, что свидетельствует о том, что силы сцепления между атомами бора и углерода в этих двух структурах близки. Наибольший разброс между z_{max} и z_{min} принадлежит гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ. Вычисленные значения межслойного расстояния z_{max} характерны для атомных взаимодействий типа ВдВ [35].

Как следует из данных таблицы 10, предложенная гидрированная с графеновой стороны перфорированная борофен-графеновая ВГ удовлетворяет критерию энергетической стабильности. Максимальное значение энергии когезии E_{coh} из всех перечисленных принадлежит графену, поэтому именно графен является наиболее устойчивым в энергетическом смысле. Близко к нему значение энергии когезии графенилена. В свою очередь, значения E_{coh} двухслойных бор-углеродных борофен-графеновой и борофен-графениленовой структур близ-

ки друг к другу и к соответствующему значению для полоскового борофена. Энергия когезии предложенной пористой гетероструктуры является самой малой из представленных в таблице 10 и соизмерима с энергией когезии некоторых известных молекулярных систем [266; 422–424] и пассивированных борофен-графеновых ВГ (раздел 5.2). Дополнительно проведенное первопринципное молекулярно-динамическое моделирование [360] представленной гетероструктуры для определения ее термической стабильности показало, что она остается стабильной и сохраняет вертикальные связи между углеродом и бором, однако, на ее поверхности возникают рипплы. Энергия когезии снижается при увеличении температуры и достигает 5.54 эВ/атом при 500 К.

Интересно сравнить энергии когезии исследуемой здесь гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой и борофен-графениленовой ВГ, пассивированных шестью атомами водорода на ячейку. Вид ячейки, некоторые энергетические и электронные свойства борофен-графениленовой ВГ с шестью водородными атомами на его поверхности перечислены в Приложении Г. В структурном смысле это абсолютно одинаковые материалы, поскольку они имеют одинаковый химический состав на одну элементарную ячейку. Для обоих материалов характерно то, что углеродный слой состоит из двенадцати атомов, борная поверхность включает четырнадцать атомов и применен одинаковый способ пассивации водородом, когда адсорбированные атомы прикрепляются к атомам углерода снаружи. Основное отличие же заключается в относительном расположении гексагональных бор-углеродных кластеров. Вычисленное значение E_{coh} гидрированной с графениленовой стороны борофен-графениленовой ВГ равно 4.39 эВ/атом, что ниже на 1.20 эВ/атом, чем соответствующее значение для гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ. Как результат мы видим, что рассмотренный способ пассивации борофен-графениленовой ВГ энергетически менее выгодный, а атомная конфигурация, изображенная на рис. 6.15, наоборот, более предпочтительна. Пассивация водородом, действительно, обладает укрепля-

ющим и стабилизирующим действием на свободно-висящие бор-углеродных двухслойные материалы.

Ниже представлен анализ динамической устойчивости, позволяющий определить находится ли исследуемая перфорированная ВГ в релаксированном состоянии с точки зрения динамики движения его частиц. Рис. 6.17 демонстрирует фонный спектр гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ.

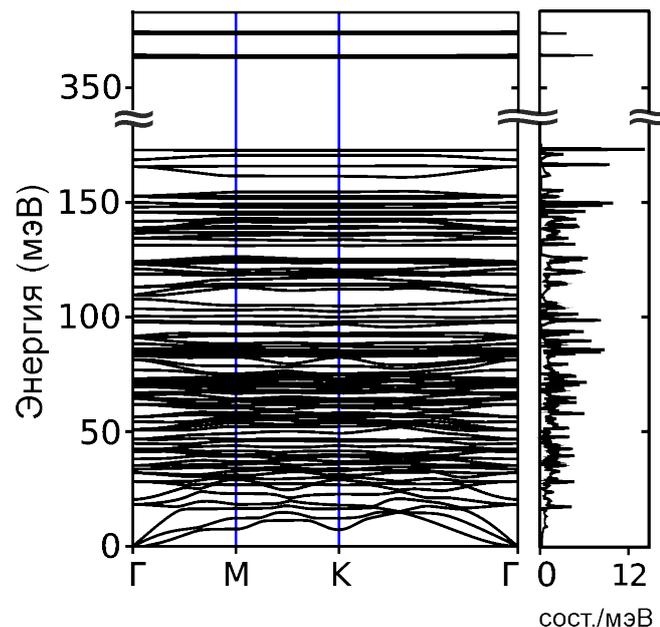


Рисунок 6.17 — Фонный спектр и плотности фонных состояний гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ, полученный с использованием DFT подхода. Достаточно широкая пустая область запрещенных энергий исключена из построения.

Как видно из рис. 6.17, фонный спектр гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ содержит три акустические и девяносто три оптические ветви, вместе соответствующие тридцати двум атомам в элементарной ячейке. Отсутствие отрицательных ветвей акустических и оптических фононов свидетельствует о динамической устойчивости рассматриваемого пористого бислоя. Анализ акустических ветвей, произведенный для борофен-графениленовой ВГ (раздел 6.2), фактически может быть приложен и к данному случаю. Акустические колебания занимают энергетический спектр до 18 мэВ. Полная дисперсия фононов укладывается в диапазон от 0 до 375 мэВ. Большая ширина запрещенных энергий ($\Delta E \approx 170$ мэВ) в фонном спектре

обусловлена легкими атомами водорода в элементарной ячейке. Длинноволновая область фононных спектров позволяет определять скорости упругих волн: скорость продольной упругой волны может достигать 12 км/с, а поперечной с горизонтальной поляризацией – 6 км/с [309; 360].

Таким образом, совокупность расчетов энергических и динамических характеристик борофен-графеновой ВГ с предложенным способом перфорации и стабилизации за счет гидрирования показала, что гидрированная с графеновой стороны перфорированная борофен-графеновая ВГ является стабильным химическим соединением.

Ниже представлен анализ электронных свойств гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ. Он выполнен на основе расчета его электронного спектра. Электронные зонные структуры такой пористой борофен-графеновой ВГ, полученные с использованием двух обменно-корреляционных функционалов (PBE и HSE), показаны на рис. 6.18.

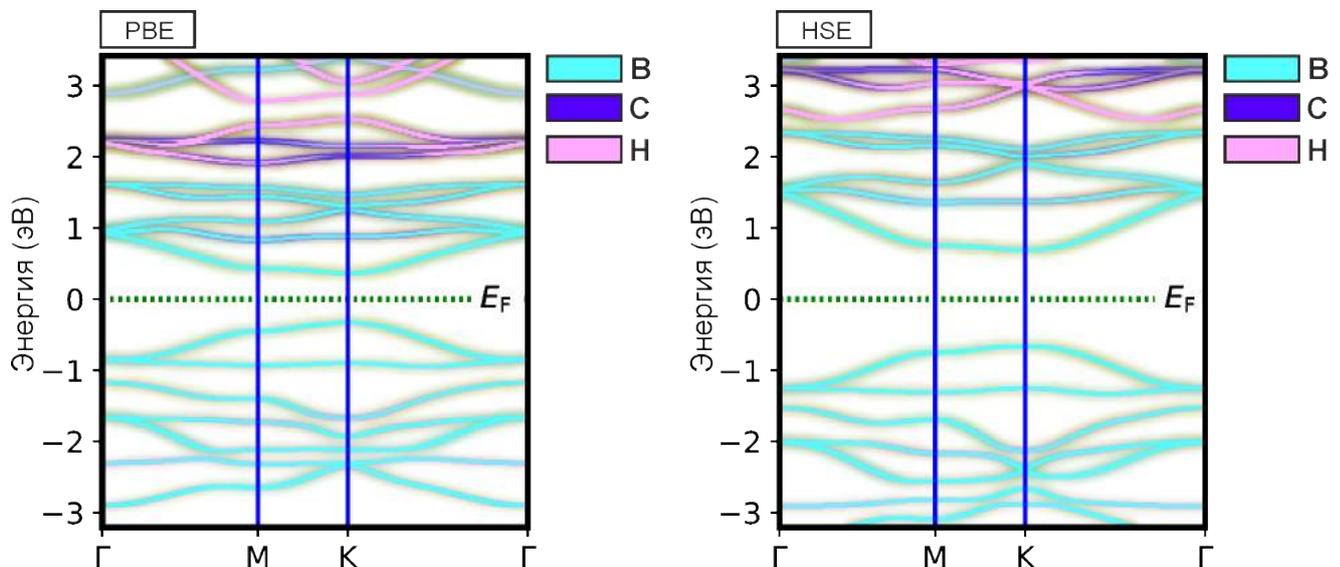


Рисунок 6.18 — Электронные зонные структуры гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE (слева) и HSE (справа). Цвет отвечает вкладу данного типа атомов в соответствующую зону.

Полученные с использованием двух различных обменно-корреляционных функционалов зависимости энергии электронов от волнового вектора показывают, что гидрированная с графеновой стороны перфорированная борофен-гра-

феновая ВГ представляет собой прямозонный полупроводник с минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны, размещенными в одной и той же точке К в зоне Бриллюэна. Расположение дна зоны проводимости и потолка валентной зоны не зависит от выбора функционала. Однако, величина запрещенной зоны довольно чувствительна к методу расчета: E_g (PBE) = 0.69 эВ и E_g (HSE) = 1.34 эВ. Обращает внимание на себя тот факт, что полосковый борофен при его функционализации водородом не становится полупроводником [235]. Анализ по-элементных плотностей электронных состояний показывает (рис. 6.19), что состояния потолка валентной зоны и дна зоны проводимости образованы, в основном, p_z -орбиталями атомов бора с включением небольшого количества гибридизированных s , p_x и p_y -орбиталей. Также видно, что атомы углерода и водорода начинают давать более существенный вклад в общую плотность состояний в зоне проводимости, начиная примерно с 2 эВ выше уровня Ферми.

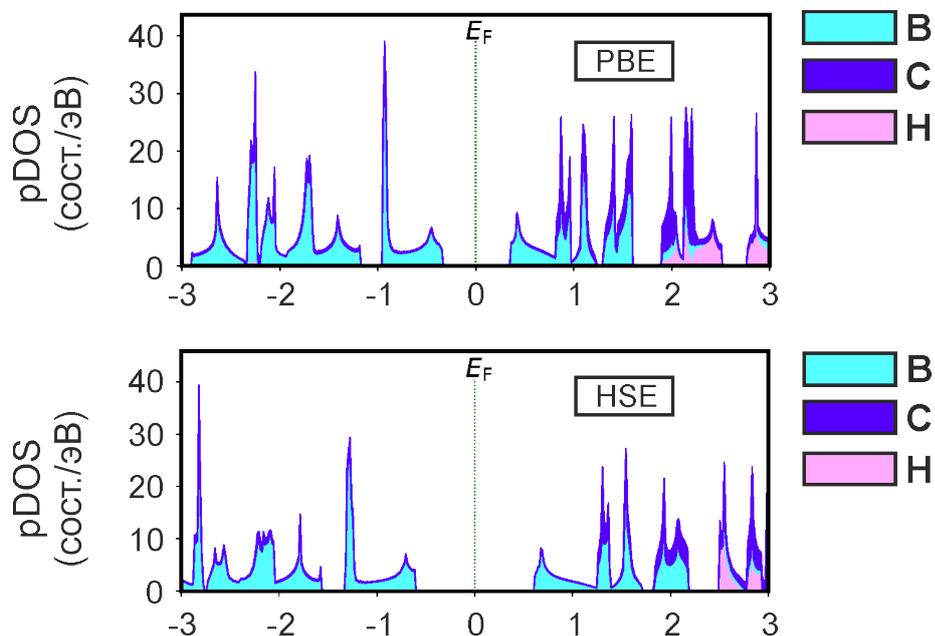


Рисунок 6.19 — По-элементные плотности электронных состояний (pDOS) гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ, вычисленные с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE (сверху) и HSE (снизу). Цвет отвечает вкладу данного типа атомов в соответствующие состояния.

В предложенной гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ отсутствует центральная симметрия, поэтому пове-

дение ее механических и пьезоэлектрических характеристик должно носить связный характер. Ниже приведены результаты вычислений основных упругих и пьезоэлектрических характеристик рассматриваемого материала и проведено сравнение с известными литературными данными. Взяв за основу вычислительные алгоритмы, описанные в разделах 4.2, 5.2.2 и 6.2.2, были вычислены компоненты тензора модулей упругости и компоненты тензора пьезоэлектрических констант. Рассчитанные упругие и пьезоэлектрические характеристики приведены в таблице 11.

Таблица 11 — Компоненты тензора модулей упругости $c_{\alpha\beta}$ (Н/м), 2D модуль Юнга E_{2D} (Н/м), коэффициент Пуассона σ и компоненты тензора пьезоэлектрических констант $e_{k,\delta}$ (нКл/м) гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ (pBGH) в сравнении с протяженным бездефектным борофен-графеном (BG). Все компоненты тензоров представлены в матричной форме.

	c_{11}	c_{12}	E_{2D}	σ	e_{15}	e_{22}	e_{31}	e_{33}
pBGH	117	76	68	0.65	-0.361	0.149	0.020	-0.099
BG	451	61	440	0.13	-0.075	0.302	0.030	-0.003

Как следует из таблицы 11, механический критерий устойчивости удовлетворен и гидрированная с графеновой стороны перфорированная борофен-графеновая ВГ является механически стабильным соединением [263]. Однако значение ее 2D модуля Юнга снижается в 3.5 раза по сравнению с борофен-графеновой ВГ, не подвергшейся перфорации и гидрированию. Таким образом, полная односторонняя пассивация поверхности перфорированной борофен-графеновой ВГ водородом ведет к значительному ухудшению упругого отклика. Что касается пьезоэлектрических свойств, то, как следует из данных таблицы 11, предложенное соединение имеет значительный пьезоэлектрический отклик как в плоскости бислоя, так и перпендикулярно ему. Тем не менее, постоянные e_{31} и e_{32} имеют меньшие значения, чем e_{15} и e_{22} в обоих бислоях, что указывает на более слабый внеплоскостной пьезоэлектрический ответ по сравнению с тем, что происходит в плоскости бислоя. Сравнивая исходные бездефект-

ную и гидрированную перфорированную борофен-графеновую ВГ видим, что наличие вертикальных водородных связей у последней увеличивает внеплоскостной пьезоэлектрический очень сильно. Теоретически достижимым является значение пьезоэлектрической постоянной для представленной перфорированной борофен-графеновой ВГ $e_{15} = -0.361$ нКл/м. Как следует из обзора [385], эти значения указывают на значительный пьезоэлектрический отклик. Это намного больше, чем соответствующие значения для пассивированного графена [383] и однослойных дихалькогенидов переходных металлов [386]. Повторим сравнительную оценку, предусматривающую трехмерную интерпретацию полученных «двумерных» значений пьезоэлектрических постоянных. Перейдем от найденного значения константы e_{33} , измеряемой в Кл/м, к значению, измеряемому в Кл/м². Для этого полученные результаты должны быть поделены на эффективную толщину бислоя, которую для оценки [325; 326] принимают за расстояние между графеновыми слоями в графите (3.35 Å). Соответствующие расчеты дают для объемных пьезоэлектрических констант e_{33} величины в диапазоне от 0.12 до 0.26 Кл/м².

Рассчитанные пьезоэлектрические константы могут быть использованы при проектировании и разработке терагерцовых пьезоэлектрических преобразователей для возбуждения и приема упругих волн в нанолентах, нанолистах и нанотрубках. Вычисленные пьезоэлектрические константы должны служить параметрами для количественных оценок акустоэлектрических эффектов в рассматриваемой гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ, в которой одновременно наблюдаются высокие пьезоэлектрические константы и полупроводниковые электропроводные свойства. Кроме того, чистая борофен-графеновая и гидрированная перфорированная борофен-графеновая ВГ могут быть перспективными материалами для сбора энергии со стохастических нанорезонаторов.

Таким образом, одновременная пассивация и перфорирование борофен-графеновой ВГ на ее физические (упругие и пьезоэлектрические) свойства

действуют разнонаправленно: с одной стороны уменьшается упругость и прочность, с другой – улучшается пьезоэлектрический отклик.

Ниже представлен анализ оптических свойств гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ, выполненный по описанной в разделе 5.2.1 вычислительной методике. На рис. 6.20 показаны зависимости коэффициентов поглощения α_a от энергии волны в гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ.

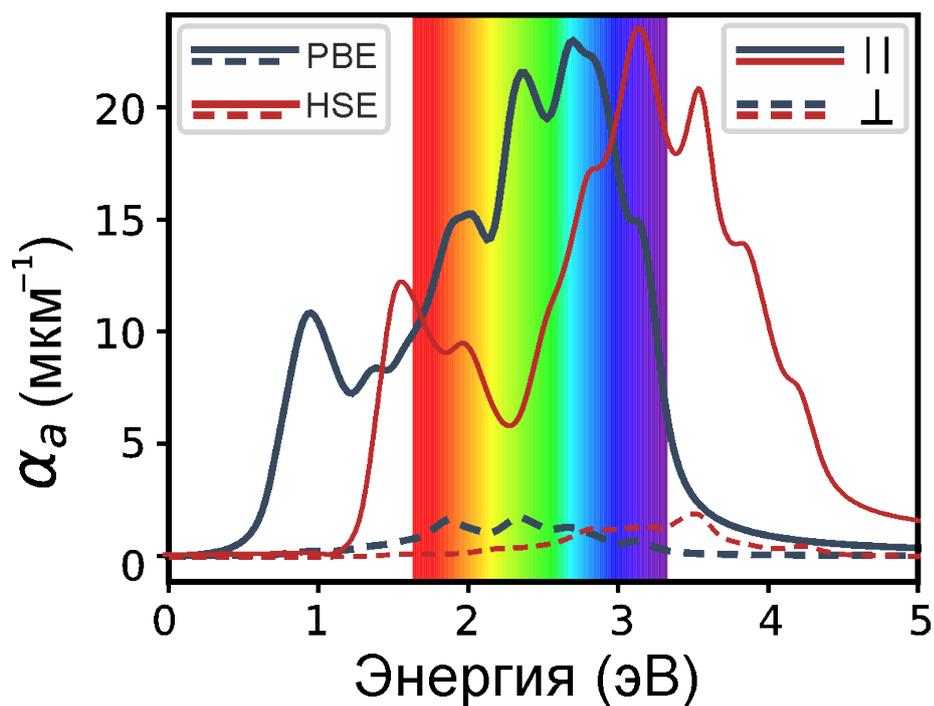


Рисунок 6.20 – Коэффициенты поглощения электромагнитного излучения α_a , вычисленные для гидрированной с графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой ВГ с использованием обменно-корреляционных функционалов PBE и HSE. Сплошные и пунктирные линии отвечают поляризациям, параллельным и перпендикулярным плоскости бислоя, соответственно. Изображена одна из двух равных между собой параллельных компонент.

Из рис. 6.20 обнаруживаются интересные особенности оптических свойств представленной в этом разделе перфорированной борофен-графеновой ВГ. Поглощение электромагнитной волны с поляризацией, перпендикулярной плоскости бислоя, практически не происходит. Ввиду того, что значительная площадь этого бислоя занята пустыми местами (нанопорами), в нем не должны обеспечиваться также очень большие значения коэффициента поглощения и для

параллельно-поляризованных фононов. Оба использованных в расчетах обменно-корреляционных функционала дают, в целом, очень схожие зависимости коэффициента поглощения от энергии электромагнитной волны. Основное отличие между ними заключается в сдвиге кривых относительно «энергетической» координаты. Включение функционала PBE приводит к тому, что максимальное значение оптического поглощения составляет 23 мкм^{-1} и достигается примерно в середине оптического спектра. Характер кривой $\alpha_a(\omega)$ в этом случае выглядит весьма выигрышно в смысле возможных оптических приложений данного бислоя (в частности, для сверхчувствительного детектирования излучений в видимом диапазоне). Дело в том, что значительное поглощение параллельно-поляризованных фотонов достигается в довольно узком диапазоне энергий и эта область почти полностью лежит в оптическом диапазоне с небольшим охватом ближнего ИК-спектра. При использовании функционала HSE соответствующая кривая смещается вправо вдоль оси энергий. В этом случае пик поглощения также находится в видимой области оптического спектра.

Обнадеживающим и многообещающим выглядит тот факт, что пока готовилась настоящая рукопись, в лабораториях механики и управления механическими конструкциями Министерства образования Китая были получены образцы борофен-графеновых ВГ [425]. Они синтезированы в результате эпитаксиального роста борофена на многослойном графене, находящемся на медной подложке, посредством химического осаждения из паровой фазы, где водород и тетрагидридоборат натрия использовались в качестве газа-носителя и источника бора, соответственно. Авторы работы утверждают о самосборке α -фазы борофена на поверхности графена и адсорбции ими частиц водорода. Они провели серию экспериментов по исследованию структурных, электронных и оптических свойств и характеристик полученной гетероструктуры. Отдельного внимания заслуживают результаты по экспериментам именно оптических свойств. На рис. 6.21, *a* показана зависимость интегральной энергетической чувствительности (А/Вт) фотоприемника на основе синтезированной бор-углеродной ВГ от длины электромагнитной волны, впервые зафиксированная в [425].

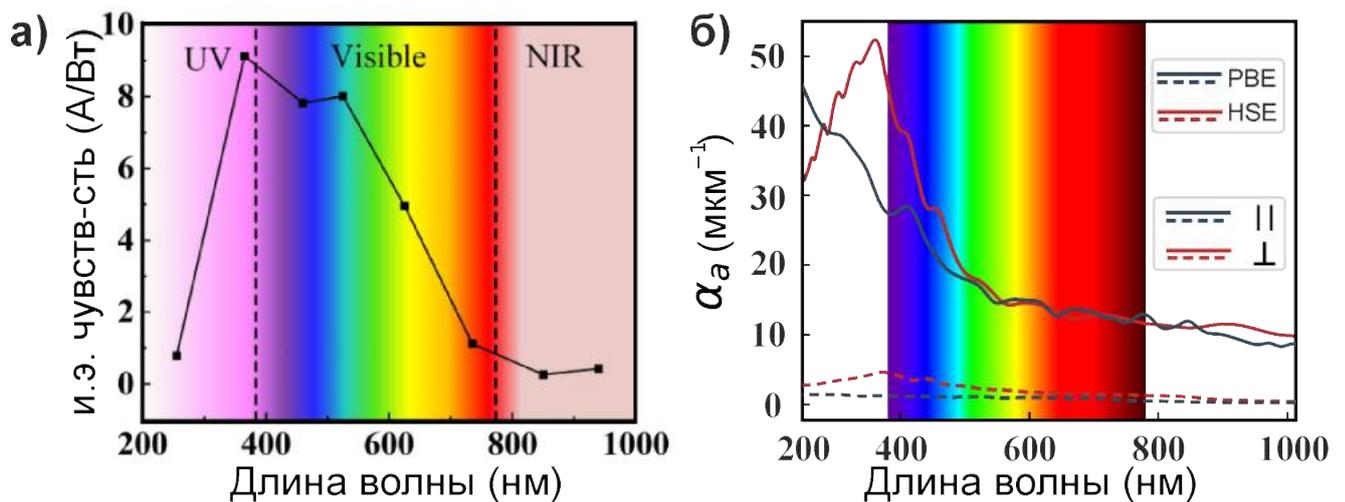


Рисунок 6.21 — Зависимость интегральной энергетической чувствительности фотоприемника на основе синтезированной бор-углеродной ВГ от длины электромагнитной волны при обратном смещении, равным 2 В (а). Рисунок взят из статьи Д. Ву [425]. Расчетная зависимость коэффициента поглощения гидрированной борофен-графеновой ВГ (б).

Сконструированный на основе синтезированной бор-углеродной ВГ фотоприемник демонстрирует исключительный широкополосный фотоэлектрический отклик от ультрафиолетового до инфракрасного длин волн. Его отличительной особенностью является повышенная по сравнению с фотоприемниками из чистого борофена или графена интегральная энергетическая чувствительность. Сравнение с фотоприемниками, изготовленными из нанолитов бора, говорит о более чем тысячекратном усилении чувствительности.

Данный важный результат может быть сопоставлен с вычислением оптического отклика одной из рассмотренных выше пассивированных борофен-графеновых вертикальных гетероструктур (раздел 5.2). Выражаемые зависимостью от длины волны коэффициенты поглощения α_a представлены на рис. 6.21, б. Экспериментальное исследование эпитаксиально-выращенного гидрированного борофена на многослойном графене демонстрирует такой же качественный характер зависимости α_a от длины волны, что получен в нашей работе при использовании функционала HSE. Данный факт свидетельствует о том, что электронные и оптические характеристики бор-углеродных двухслойных гетероструктур могут быть надежно получены и описаны в рамках DFT-HSE моделей. Можно заключить, что сравнение оптических спектров позволяет уточнять DFT

решения и помогает *подбирать* подходящий обменно-корреляционный функционал для их успешной реализации.

Совмещение в вертикальную структуру ДМ с совершенно разнородными решетками уже не является проблемой ни с точки зрения построения теоретических моделей, ни с позиций их экспериментальной реализации. Однако создание периодических пор может приводить к разрушению или перестройке существующего атомного порядка. Пассивация водородом дает возможность стабилизации периодически пористых структур без существенного изменения морфологии (как было показано на примере периодически перфорированной борофен-графеновой ВГ). Отсутствие же атомарного водорода на поверхности перфорированной борофен-графеновой ВГ способно изменить углеродную фазу с графеновой на графениленовую. Сравнение с гидрированным с графеновой стороны графениленом показывает, что гидрированная с графеновой стороны перфорированная борофен-графеновая ВГ является энергетически более устойчивым материалом и вероятность ее существования и успешного синтеза более высокая. Она обладает рядом интересных свойств: имеет запрещенную зону в электронной зонной структуре, обладает значительным пьезоэлектрическим откликом в плоскости и перпендикулярно плоскости бислоя, а также способна эффективно поглощать свет. Ее пористая структура представляет интерес в осмотических приложениях.

Выводы по главе 6

Основные результаты данной главы опубликованы в работах [69; 70; 214; 360; 426; 427] и сводятся к следующему:

- определены форма и энергетические характеристики стабильных конфигураций чистых и пассивированных водородом вакансионных дефектов в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре;
- существующие подходы к выбору эталонных систем для расчетов энергий формирования вакансионных и примесных дефектов на основе химических потенциалов в вертикальных гетероструктурах, образованных, в общем случае, из разных однослойных материалов, не стандартизированы, в связи с чем физический смысл имеет понятие относительной энергии образования дефектов в пределах одного и того же материала;
- конфигурации вакансионных дефектов минимального размера могут быть положены в основу моделирования более крупных пор мезо- и микроскопических размеров, прецизионный атомистический DFT анализ которых принципиально затруднен;
- полученные геометрические параметры и энергетические характеристики дефектов могут являться исходными данными для моделирования методами молекулярной динамики и методами Монте-Карло;
- благодаря своей химической активности бор способен к образованию соединений с углеродом в двумерной форме; полосковый борофен с периодической перфорацией в виде гексаграмных отверстий создает с графениленом энергетически и динамически устойчивую вертикальную гетероструктуру, которая характеризуется наличием межплоскостных ковалентных связей и обладает пористой структурой;
- двухслойную вертикальную борофен-графениленовую гетероструктуру можно рассматривать как способ стабилизации одного двумерного ма-

териала (пористого борофена, склонного к проявлению динамической неустойчивости) с помощью другого двумерного материала (графенилена) без применения подложки.

Глава 7. Молекулярно-динамическое моделирование ионного транспорта через нанопоры в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре

В данной Главе будут освещены вопросы практического характера, связанные с изучением возможности использования борофен-графеновых двухслойных материалов в качестве мембран для осмотических приложений (для очистки жидкостей и в возобновляемых источниках энергии) и ионтронных приложениях (в ионтронике – перспективной технологии передачи информации в жидких средах при помощи ионного переноса).

7.1 Расчетные выходные характеристики ячеек на основе наноразмерных планарных и тубулярных материалов

Очистка воды современными методами уже вполне успешно производится с использованием нанопористого графена [428]. Его преимущества в виде атомной толщины и реакционной способности по отношению к полярным и неполярным загрязнителям воды показали высокую селективность и хорошую водопроницаемость и, таким образом, обеспечили превосходную эффективность очистки воды. Возобновляемые источники энергии на основе осмотических сил находят применение как в промышленном масштабе, так и в обеспечении автономной работы микро- и наноразмерной техники. Активный поиск материалов для полупроницаемых мембран, экспериментальные и теоретические исследования путей повышения их эффективности проводятся во многих научных лабораториях. Среди возобновляемых источников энергии отдельно стоит выделить те, действия которых основаны на процессах осмоса и обратного электродиализа, т.е. технологий, способных извлекать некинетическую энергию прямо из разницы в содержании минеральных солей в пресной и соленой (в частности морской) воде [429]. Такие установки независимы от климатических

условий, что выгодно отличает их от других видов возобновляемых источников энергии (ветрогенераторов и солнечных батарей). Основная проблема связана с подбором подходящей осмотической мембраны, разделяющей пресную и соленую воду, которая должна одновременно выдерживать высокое давление, качественно задерживать минеральные соли и мелкие частицы и обладать высокой пропускной способностью при минимальных размерах.

Последние успехи в синтезе новых низкоразмерных структур и материалов предсказывают значительный прорыв в данной области [381]. Высокие осмотически-индуцированные электрические токи, генерируемые градиентом солености, были обнаружены в нанотрубках нитрида бора, пронизывающих тонкую мембрану и соединяющих два резервуара с жидкостью [430]. Такой результат возникает по причине аномально высокого поверхностного заряда, переносимого внутренней поверхностью нанотрубки в воде при большом уровне pH. Наблюдаемая удельная мощность такой трансмембральной структуры достигает 4000 Вт/м^2 . Увеличение эффективности генерации энергии с увеличением плотности поверхностного заряда обнаружено также в алюмооксидных мембранах с размерами пор 200 нм [431]. Вырабатываемая мощность устройства, в котором ионоселективные неорганические наноканалы размером 4 нм расположены между двумя растворами хлорида калия, составила почти 8 Вт/м^2 [432]. С точки зрения плотности вырабатываемой электрической энергии и эффективности неорганические наноканалы сопоставимы с органическими ионообменными мембранами. Для наноканалов большего размера характерно снижение выходной мощности. Описанное устройство, конечно, не годится для промышленного применения, но его использование в микро- и нанотехнике выглядит вполне обоснованным.

Очень любопытно выглядит работа [433], в которой $h\text{-MoS}_2$, разделяющий два резервуара с водой с различной соленостью, используется для автономного питания транзистора. Вследствие возникновения градиента химического потенциала и наличия поверхностных зарядов в области пор через них самопроизвольно начинают перемещаться ионы солей одного вида. Расчетная удельная

мощность достигает очень высоких значений – 10 МВт/м^2 , что связано, главным образом, с «атомарно» тонкой природой используемого ДМ. Установлены закономерности между толщиной материалов мембран и их производительностью [432–434]. Но основное достоинство ДМ в смысле их использования в качестве полупроницаемых мембран оборачивается их же недостатком. Речь идет о том, что из-за отсутствия ограничений (межатомных связей) в направлении, перпендикулярном к плоскости листа, такие тонкие материалы могут быть легко разрушены [435; 436]. Так, например, на фонном спектре «полосатого» борофена отчетлива видна область отрицательных частот для ZA ветви, свидетельствующая о его неустойчивости в обозначенном направлении [435; 436] (более подробно о динамической неустойчивости ДМ говорится в разделах 3.2 и 6.3). Обойти данную проблему можно было бы используя стопку из однослойных ДМ и их описанию посвящен раздел 1.1 данной рукописи. Это хорошо известные многослойные ВГ, удерживаемые ВдВ силами. К сожалению, расчеты показывают [433], что из-за возрастающей по сравнению с однослойными материалами толщины, вырабатываемая мощность снижается существенным образом.

Из вышеописанных примеров становится понятно, какие требования предъявляются к привлекаемым к нанофлюидным приложениям мембранам. Повышение эффективности мембран, одновременно совмещающих свойства устойчивости, механической прочности, тонкости и пористости, для использования в возобновляемых источниках энергии на основе градиента солености или в очистителях жидкостей (в частности, для опреснения воды в опреснительных и очистительных установках) является актуальной научно-технической задачей настоящего времени, имеющей прямое прикладное назначение.

Поскольку подходящие материалы должны совмещать в себе одновременно тонкость, пористость и прочность, привлекательно выглядит идея тестирования борофен-графеновых ВГ на предмет осмотических приложений. Ниже будут представлены результаты многомасштабного моделирования по ионному

транспорту через нанопоры в борофен-графеновой ВГ. Напомним, что особенностью этого материала в отличие от упомянутых ВдВ является то, что борофен и графен в нем связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Это обстоятельство, очевидно, позволяет иметь этому материалу наибольший среди известных ДМ и их соединений, 2D модуль Юнга – 440 Н/м. Расстояние между слоями борофена и графена не превышает суммы ковалентных радиусов бора и углерода, что не будет приводить к существенному снижению вырабатываемой энергии, характерной для ВдВ гетероструктур. Как показано выше, семейство борофен-графеновых двухслойных материалов удовлетворяет основным предъявляемым к таким мембранам требованиям: они должны быть одновременно тонкими, пористыми и прочными. Преимущество предложенных борофен-графеновых материалов в виде наличия более крепких и коротких ковалентных связей между его слоями, позволяет делать осмотические мембраны с улучшенными характеристиками. В то же время важно исследовать пригодность двухслойных ковалентно-связанных материалов в смежном к осмотическим – ионтронным приложениям. Как показали недавние исследования [437], ионтронные устройства обладают прекрасными интегративными и печатными свойствами, что открывает новые возможности для схемотехнического конструирования. Наконец, пористые бислойные ковалентно-связанные материалы должны быть испытаны для усиления слабых ионных сигналов в нейронно-компьютерных интерфейсах [438].

Современный уровень развития методов и подходов физики твердого тела, программ их реализующих и вычислительных ресурсов центральных процессоров и графических ускорителей способствуют построению многомасштабных моделей процессов переноса с учетом квантовых явлений.

7.2 Удовлетворение предъявляемым к осмотическим мембранам требований. Подготовка молекулярно-динамической модели

Борофен-графеновая ВГ является энергетически-стабильным двухслойным соединением, недавно полученным с лаборатории М. Херсама [347]. Она энергетически и динамически устойчива не только на металлических подложках, но и в свободно-висящем положении. Трансформация двух однослойных материалов в ВГ, которая по-прежнему остается тонкой в сравнении как с истинными ДМ, так и с мультислойными ВдВ, улучшает устойчивость к колебаниями в плоскости, нормальной к плоскости бислоя.

Бездефектная борофен-графеновая ВГ удовлетворяет также требованиям по упругим свойствам. Она обладает исключительно высоким модулем Юнга [357] и может существенным образом отличаться своими прочностными характеристиками от других ДМ и гетероструктур на их основе. Предсказанный 2D модуль Юнга борофена-графеновой ВГ превышает соответствующее значение для h -MoS₂ в 2.5 раза и для графена в 1.3 раза [132]. Отметим, что о соединениях графена с другими типами борофенов, которые могли бы пополнить семейство ВГ с ковалентной связью, пока не сообщалось. По-видимому, это связано с динамической неустойчивостью таких вертикальных сборок.

Положение уровня Ферми в зоне проводимости борофен-графеновой ВГ вызвано переносом отрицательного заряда от борофена к графену. Этот аспект очень важен для целей рассматриваемых задач и требует более детального анализа. Дело в том, что перенос заряда наблюдаемый в борофен-графеновой ВГ вызывает накопление отрицательного заряда в одних местах и обедненные им области в других. В этом смысле он близок к h -MoS₂, продемонстрировавшему гигантский прирост вырабатываемой электрической мощности, извлеченной из градиента солёности [433]. Как известно [439], последний характеризуется тем,

что каждый атом молибдена заряжен положительно¹ (заряд каждого атома молибдена $0.600|e|$ по данным работы [433] и $1.050|e|$ по данным работы [442]), а атом серы – отрицательно с зарядом $-0.300|e|$ [433] или $-0.525|e|$ [442]. Такой дисульфид молибдена представляет собой псевдо-двумерный кристалл с неоднородным распределением заряда по толщине, где положительно-заряженные частицы металла оказываются зажатыми между отрицательно-заряженными слоями серы. Распределение зарядов в ячейке борофен-графеновой ВГ иное. Из-за того, что в свободном борофене каждый атом бора в центре любого шестиугольного кластера является донором электронов для соседних атомов, распределение зарядов оказывается сложнее, чем в случае дихалькогенидов переходных металлов. Обогащенные и обедненные отрицательным зарядом области, полученные в ходе вычисления разности электронной плотности, изображены на рисунке 5.5 в разделе 5.1 красным и синим цветом, соответственно. Из рисунка видно преимущественное оттягивание углеродным слоем отрицательного заряда с борофена. Анализ Бейдера дает тот же результат. Из двух атомов углерода в элементарной ячейке один оттянул на себя заряд, равный $0.449e$, а другой – утратил всего $0.007e$. Это приводит к величине эффективного заряда графеновой поверхности в размере $-0.442|e|$ на элементарную ячейку. Суммарный заряд трех атомов бора в элементарной ячейке борофен-графеновой ВГ совпадает с ним по модулю $0.442|e|$, хотя и распределен более неоднородно. Здесь и далее мы принимаем допущение о том, что графеновый слой имеет однородно-распределенный постоянный отрицательный заряд величиной $-0.2205|e|$ на один атом, в то время как борофеновый слой имеет положительный заряд $+0.1470|e|$ на один атом. Это допущение упрощает представление о распределении зарядов на поверхностях борофен-графеновой ВГ и положено в основу дальнейшего молекулярно-динамического моделирования.

Возвращаясь к анализу энергетических состояний сквозных пор минимально-возможного размера (раздел 6.1.2), которые могут быть созданы в

¹Определение атома здесь основано на плотности электронного заряда так, как сделано в работах Бейдера [440; 441].

структуре борофен-графеновой ВГ, заключаем, что подходящими (отвечающие наиболее устойчивым конфигурациям) являются те, периметры которых покрыты атомами бора. Моновакансионный дефект в борофен-графеновой ВГ как отсутствие только одного атома бора в центре шестиугольного бор-углеродного кластера, который не имеет связи ни с одним атомом углерода, не подходит для исследования ионного транспорта, как имеющий слишком малый диаметр и потому исключается из рассмотрения. Остаются двойные вакансионные сквозные дефекты. Из сравнения энергий образования дивакансий можно сделать вывод о том, какая конфигурация краев пор должна проявиться наиболее вероятно в случае больших пор. Анализ показал, что наиболее устойчивой и энергетически выгодной оказывается конфигурация, изображенная на рис. 6.2, б. Выполненные DFT вычисления энергий формирования вакансионных комплексов и энергий когезии ячеек со сквозными порами позволяют ответить на следующий вопрос: какими атомами преимущественно и в каком взаимном расположении будут выложены края пор? Ответить на этот вопрос в рамках прецизионных первопринципных вычислений пор значительно больших размеров не представляется возможным по причине введения больших моделируемых ячеек с большим числом атомов, что принципиально затруднит расчет с помощью данной методики. Применение чувствительных к выбору межатомных потенциалов молекулярно-динамических подходов также не оправдано из-за влияния краевых эффектов. Поэтому формулируется второе допущение, касающееся характера атомного окружения по периметру поры: условимся считать наиболее энергетически выгодную конфигурацию краев, присущую малой сквозной поре, принадлежащей и более крупным. Тем самым фактически просто ограничиваются рассматриваемые атомные конфигурации краев и из всего многообразия нанопор будут рассмотрены в дальнейшем те, которым соответствуют, как показали прецизионные DFT расчеты, наиболее предпочтительные в энергетическом смысле поры минимального размера.

На рис. 7.1 изображена атомная конфигурация минимально-возможной нанопоры, прорезанной в борофен-графеновой ВГ, а также поверхности и проекция функции электронной локализации F_{el} .

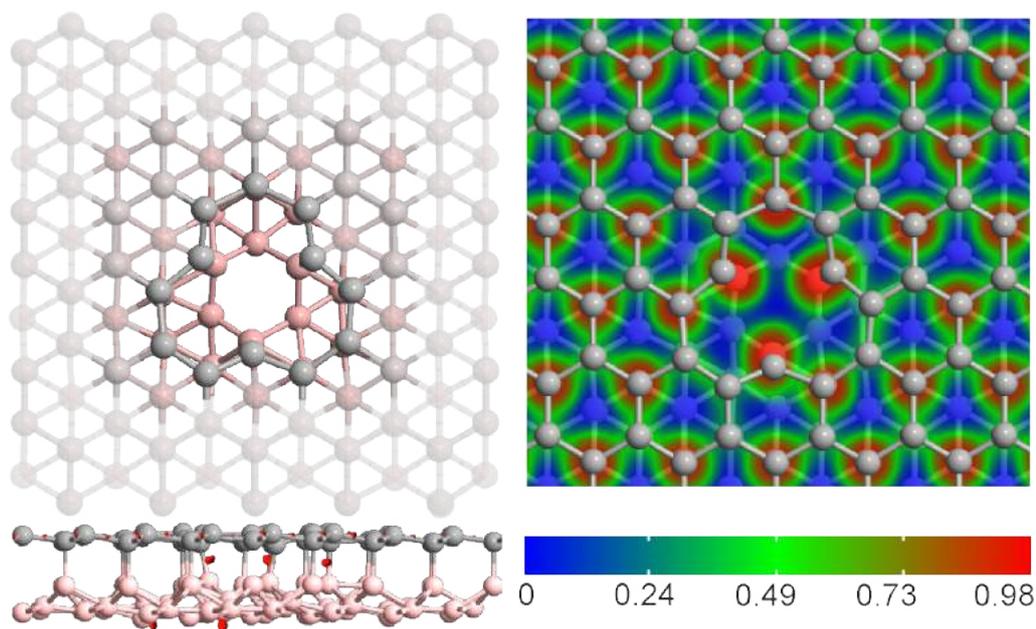


Рисунок 7.1 — Атомные конфигурации сквозной минимально-возможной поры в борофен-графеновой ВГ, а также поверхности и проекция функции электронной локализации F_{el} . Плоскость проекции расположена посередине между борофеном и графеном. Изоповерхности построены для значения F_{el} , равного 0.97.

Вычисленные и изображенные на рис. 7.1 проекции функции электронной локализации, построенные между борофеном и графеном, указывают на существенное присутствие электронного заряда на краях поры. Тот же факт находит подтверждение в анализе Бейдера. Нескомпенсированный поверхностный заряд периметра поры, приведенный на единицу длины, равен $-0.252|e|/\text{Å}$ (получен как алгебраическая сумма зарядов, в расчет которой входили атомы бора и углерода, окаймляющие периметр поры). Уместно сравнить вычисленное значение с литературными данными для наноразмерных планарных и тубулярных материалов. Поскольку в известных нам работах поверхностный заряд нормируется на единицу площади, а не на единицу длины, как в настоящей рукописи, перейдем к измерению заряда поры в «электронах». Умножив наше приведенное значение на периметр поры, изображенной на рис. 7.1, имеем $-0.399|e|$. Это значение уверенно попадает в интервал от -0.015 до $-8.800|e|$, соответствующий нанопорам

размером от 2 до 25 нм, сделанным в h -MoS₂ [433]. Это обстоятельство уверяет нас, во всяком случае, в правильном порядке величины поверхностного заряда.

Таким образом, в последующую динамическую модель будут включены данные: (i) об атомных конфигурациях самой борофен-графеновой мембраны и краев ее пор (при этом будем считать, что края наиболее вероятных нанопор разного размера должны быть выложены одинаковым образом); (ii) о зарядовых состояниях самой борофен-графеновой мембраны и краев ее пор (при этом, зная приведенный поверхностный заряд нанопоры, всегда можно вычислить значение для периметра пор произвольного размера).

7.3 Характеристика поэтапного динамического моделирования

Поскольку Глава 2 была посвящена основному используемому в настоящей работе инструментарию, концепции расчетов DFT, ниже вкратце будут представлены основные идеи и этапы *динамического* моделирования ионного транспорта через нанопоры в борофен-графеновой ВГ. В структуре борофен-графеновой ВГ сделаны сквозные отверстия путем удаления частиц внутри замкнутого круга различного размера. Рассмотрены случаи круглых отверстий диаметрами $D = 14, 22$ и 30 \AA . Мембрану, изготовленную из такого перфорированного борофен-графена, помещают в раствор с водой для разделения резервуаров с различной концентрацией солей хлорида калия. Вид первоначальных трехмерных ячеек, содержащих борофен-графеновую мембрану с порами различной формы и размера, молекулы воды, ионы солей с задаваемой концентрацией по обе стороны от мембраны, а также стенками, необходимыми для сжатия и создания равновесной плотности водного раствора в виде одноатомных графеновых плоскостей по обе стороны от мембраны, показаны на рис. 7.2.

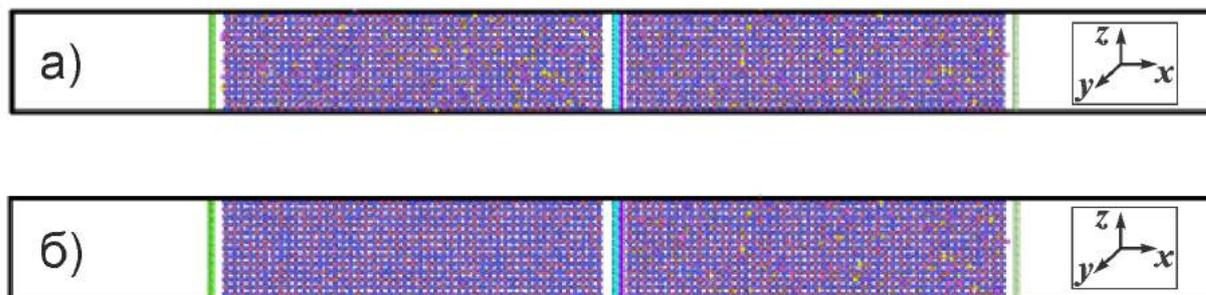


Рисунок 7.2 — Схематическое изображение трехмерных ячеек для моделирования ионного транспорта через поры в борофен-графеновой мембране, разделяющей резервуар с водным раствором. В центре рисунка изображена мембрана. В форме трехмерного массива предварительно расставлены молекулы воды, между которыми помещаются ионы калия и хлора: а) ионы солей в равных концентрациях по левую (со стороны борофеновой поверхности) и по правую (со стороны графеновой поверхности) стороны от мембраны; б) концентрация солей в левой части резервуара значительно меньше, чем в правой.

На рис. 7.2 показано начальное состояние ячейки, заполнение молекулами воды которой по левую и правую сторону от мембраны производилось в форме упорядоченного трехмерного массива. Ионы калия и хлора распределены среди молекул воды случайным образом. Количество молекул воды уменьшается ровно на то количество ионов соли, которые введены в соответствующую часть ячейки. Размеры симуляционного ящика в форме прямоугольного параллелепипеда составляют $600 \times 50 \times 50 \text{ \AA}$ в направлениях x , y и z , соответственно. Графеновые стенки ограничивают размер системы вдоль оси x . Как видно из рисунка, периодические граничные условия прикладываются в направлениях y и z . Поверхностные заряды мембраны и краев пор задаются в соответствии с предыдущими DFT расчетами из предыдущего раздела. Четырехточечная модель TIP4P [443] и алгоритм SHAKE [444] используются для описания состояния молекул воды. Взаимодействие между свободными заряженными частицами происходит по закону Кулона. Между атомами углерода в графеновых стенках и атомами углерода и бора в борофен-графеновой мембране предполагается наличие гармонических связей, описываемых выражением

$$E = K(r - r_0)^2, \quad (7.1)$$

где r_0 – расстояние, соответствующее состоянию равновесия между парой атомов, K – упругая постоянная, определенная в настоящей работе как половина модуля Юнга графена (для связей С–С) и борофен-графена (для связей С–С и В–С). Туннелирование и нулевые колебания в динамике ионов через поры будем считать ничтожными.

Парные взаимодействия между всеми частицами системы описываются потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД):

$$V(r) = 4\varepsilon_{LD} \left(\left(\frac{\sigma_{LD}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LD}}{r} \right)^6 \right), \quad (7.2)$$

где величины характерных параметров ε_{LD} и σ_{LD} и источники их апробации, а также заряды на ионах и атомах перечислены в Таблице 12.

Таблица 12 – Характерные параметры ε_{LD} и σ_{LD} , используемые в соответствии с моделью парного потенциала ЛД и величины зарядов на ионах и атомах.

Атомная пара	σ_{LD} (Å)	ε_{LD} (ккал/- моль)	заряд (e)
С–С (на графеновых стенках) [445]	3.3900	0.0692	0.0000
С–С (в борофен-графене) [445]	3.3900	0.0692	–0.2205*
В–В [445]	3.4530	0.0949	0.1470*
В–С [446]	3.5342	0.1375	
К–К [447]	2.8400	0.4300	1.0000
Сl–Сl [447]	4.8305	0.0128	–1.0000
О–О [448]	3.1656	0.1554	–0.8476
Н–Н [448]	0.0000	0.0000	0.4238
В–О [449]	3.3100	0.1214	
В–Н [449]	2.8370	0.0404	
С–О [450]	3.4360	0.0850	
С–Н [450]	2.6900	0.0383	

Символ «*» в Таблице 12 обозначает заряд частиц, вычисленный в настоящей работе с помощью DFT. Расстояние отсечки действия потенциала ЛД составляет 12 Å. Дальние взаимодействия рассчитываются с помощью подхода «частица–частица» и «частица–сетка» [451].

Динамические модели движения ионов через поры в борофен-графеновой ВГ базируются на молекулярно-динамическом моделировании. Будем пренебрегать электронной структурой атомов и ионов, а их ядра считать классическими частицами, имеющими массу и заряд. Тогда эволюция частиц, не имеющих определяемых выражением (7.1) связей, будет подчиняться уравнению движения

$$-\frac{dE(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} = m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}. \quad (7.3)$$

Молекулярно-динамическое моделирование включало три этапа. На 1-ом этапе была выполнена энергетическая оптимизация положения частиц, позволившая разнести близко и хаотично расположенные ионы калия и хлора друг от друга и от молекул воды. Формально это все та же процедура оптимизации, что использовалась ранее при поиске равновесных атомных конфигураций. Оптимизация длилась 5 пс и состояла из 50 тысяч шагов. На 2-ом этапе приложением постоянного давления на обе графеновые стенки в направлении x и $-x$ (рис. 7.2), смещены из первоначальных положений молекулы воды и начался процесс их взаимодействия друг с другом, с ограничивающими стенками и борофен-графеновой мембраной. Результатом данного этапа стала достигнутая до равновесного значения плотность воды $\rho_0 = 0.9968$ г/см³. Второй этап соответствовал изотермически-изобарическому режиму оптимизации и действовал в течение 0.45 нс при температуре 300 К. За это время давление по обе стороны борофен-графеновой мембраны и плотность воды выравниваются. Ограничивающие стенки, находившиеся на первом этапе моделирования на расстоянии 400 Å друг от друга, сблизилась и зафиксировались на расстоянии 193 Å. Количество шагов составило 450 тысяч. В результате было получено физически-обусловленное состояние водной среды и оптимальный объем, соответствующий данному количеству молекул воды и растворенных в ней солей. Отметим, что на первых двух подготовительных этапах пор в структуре борофен-графеновой мембраны не создавалось и моделирования ионного транспорта не производилось. После достижения физически реального состояния воды борофен-графеновая мембра-

на заменялась на дефектные с круглым отверстием диаметрами $D = 14, 22$ и 30 \AA . Выполнялось семейство симуляций, моделирующих перенос молекул воды и ионов солей через нанопору в борофен-графеновой мембране с поддержанием постоянного объема (определенного на прошлом этапе) и температурой в течение 5.5 нс . На рис. 7.3 показаны мгновенные снимки оптимизированных ячеек, в которых происходит симуляция ионного переноса через пору в борофен-графеновой мембране на 3-ем этапе симуляции.

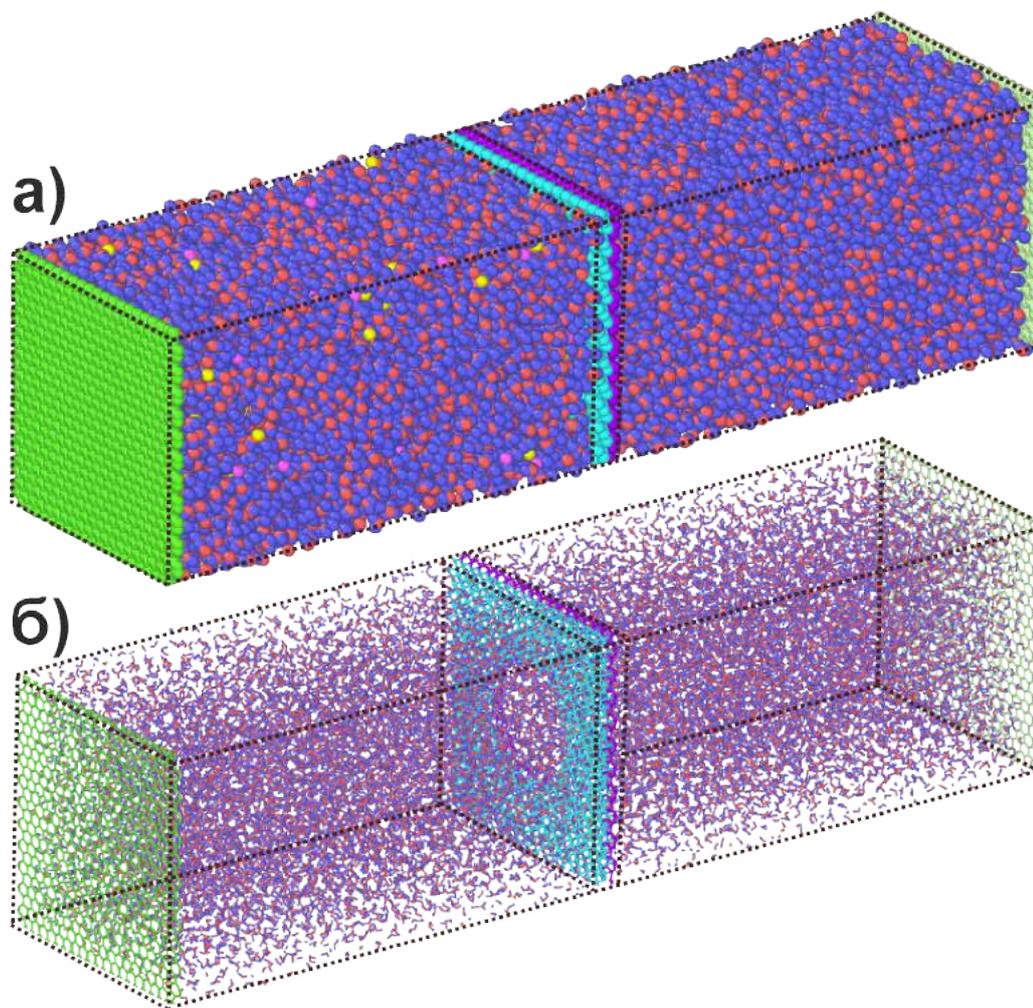


Рисунок 7.3 — Схематическое изображение трехмерных ячеек, демонстрирующих перенос ионов в водном растворе через нанопоры в борофен-графеновой мембране: а) изображены все частицы; б) изображены все межатомные связи.

Моментальные снимки были сделаны во время 3-его этапа симуляции.

Количество шагов последнего этапа составило 5500 тысяч. Сохраненные траектории молекул воды, ионов, атомных стенок и мембраны позволили провести качественный и количественный анализ ионного переноса. Выбранный

размер ячейки позволил проанализировать следующие отношения концентраций солей в левой и правой частях резервуара $C_l/C_r = 1000 \text{ M}/1000 \text{ M}$; $1000 \text{ M}/100 \text{ M}$ и $1000 \text{ M}/10 \text{ M}$. Отношения концентраций $1000 \text{ M}/10 \text{ M}$ и $1000 \text{ M}/1 \text{ M}$ практически не различимы из-за того количества атомов, которые были заложены в модель.

7.4 Качественный и количественный анализ результатов динамического моделирования ионного переноса

Модельная система состоит из мембраны, изготовленной из борофен-графеновой мембраны с нанопорой, которая разделяет два резервуара с водным раствором с задаваемой заранее концентрацией солей (соленостью) хлорида калия. При одинаковом начальном положении мембраны (определенном на 2-ом этапе симуляции) рассмотрены несколько начальных состояний системы:

- солености в левой и правой части резервуара сохранены на одинаковом уровне $C_l = C_r$;
- соленость в левой части резервуара выше, чем соленость в правой $C_l \gg C_r$;
- соленость в правой части резервуара выше, чем соленость в левой $C_l \ll C_r$.

Схематическое изображение представленных случаев показано на рис. 7.4.

Графики распределения концентраций ионов солей, что были перемещены через то или иное место в сечении поры в борофен-графене на всем протяжении 3-его этапа симуляции, дают представление о преимущественном типе носителей, участвующих в потоке. На рис. Д.1 в Приложении Д представлены графики зависимостей концентраций прошедших нанопору ионов от расстояния от центра поры до ее края. Изображенные на рис. Д.1 в Приложении Д зависимости свидетельствуют о селективном (избирательном) характере ионного

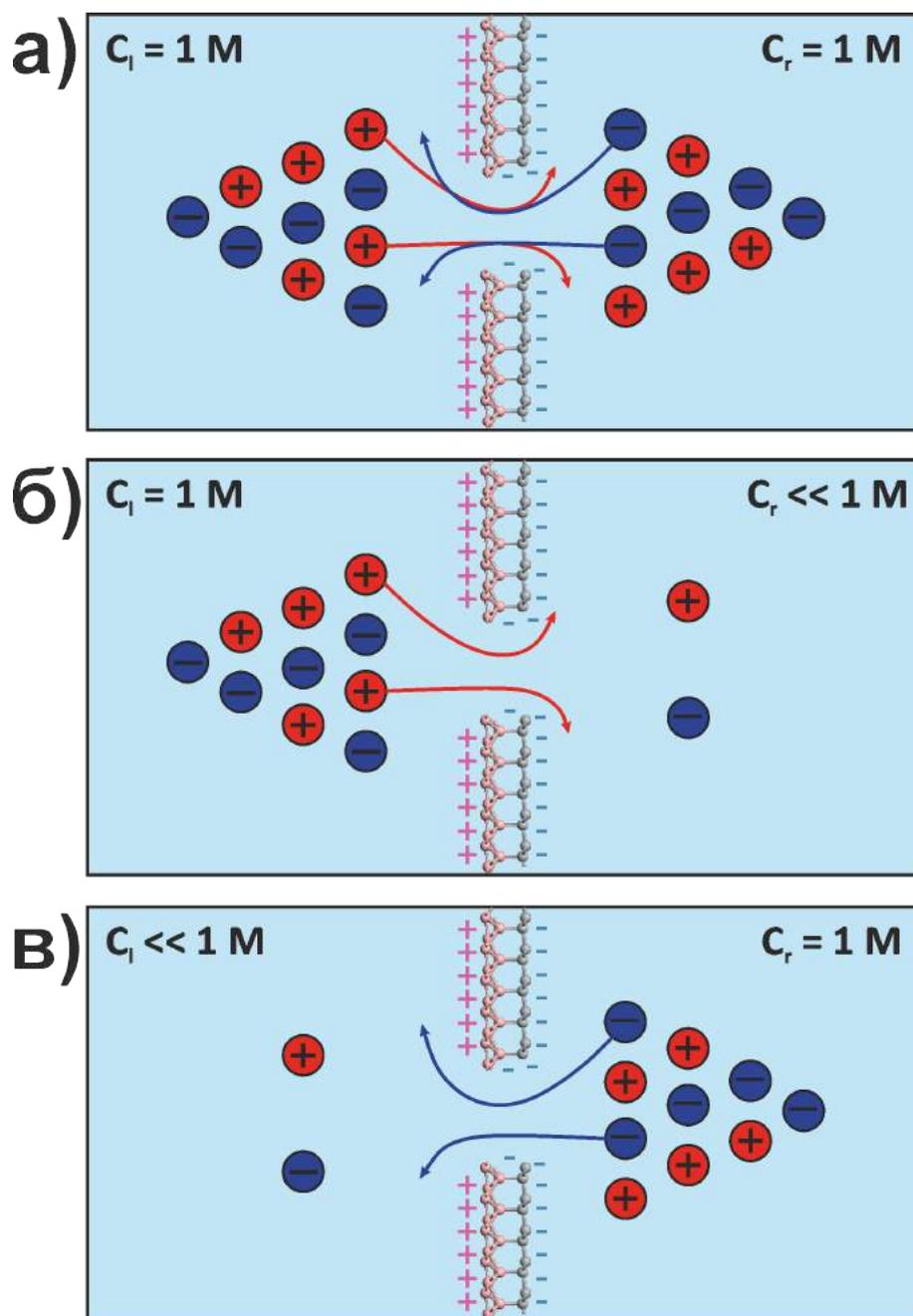


Рисунок 7.4 – Схематическое изображение избирательного ионного транспорта через пору в борофен-графеновой мембране при различном выборе концентраций солей в левой и правой частях резервуара: а) $C_l = C_r$; б) $C_l \gg C_r$ и в) $C_l \ll C_r$. Ионы калия обозначены красным кружком со знаком «плюс», ионы хлора обозначены синим кружком со знаком «минус».

транспорта через нанопоры в борофен-графеновой мембране. На такой характер транспорта указывают зависимости концентрации от расстояния от центра поры до ее края, полученные для систем, где отношение между соленостями в разных частях резервуара, составляет 10 и 100. Кривые синего, зеленого и красного цветов описывают распределение ионов калия, а кривые коричневого,

серого и оранжевого цветов – распределение ионов хлора. Пики кривых распределения концентраций от расстояния от центра поры имеют более пологий вид по сравнению со случаем ионного переноса в h -MoS₂, что связано, очевидно, с более точным заданием заряда поры, включающего в себя как установку заряда поверхности, так и периметра поры.

Как показал вычислительный эксперимент, во всех трех случаях самопроизвольное диффузионное движение частиц через пору смешивается с управляемым переносом ионов только одного типа. Подобное поведение наблюдалось для ионного транспорта в пористом h -MoS₂ [433] и не противоречит установленным экспериментальным и теоретическим данным. В случае $C_l = C_r$ в результате одновременного направленного движения навстречу друг другу ионов противоположного знака, общий ионный ток через пору равен нулю (кривые красного и коричневого цветов на рис. Д.1 в Приложении Д). Однако в двух других случаях имеются существенные отступления от ситуации с h -MoS₂ [433].

В том случае, когда левая часть резервуара содержит существенный по сравнению с правой частью объем солей $C_l \gg C_r$, т.е. когда основная масса ионов калия и хлора находится по борофеновую сторону мембраны, через поры преимущественно перемещаются ионы калия (кривые зеленого и синего цветов на левых частях рис. Д.1 в Приложении Д). В другом случае, когда соленость раствора со стороны графеновой стороны больше, вновь происходит выборочный транспорт через поры, но теперь перемещаются преимущественно ионы хлора (кривые серого и оранжевого цветов на правых частях рис. Д.1 в Приложении Д). В том же Приложении на рис. Д.2 изображены концентрационные зависимости достигших и перешедших пору ионов калия и ионов хлора в зависимости от расстояния от центра поры до края поры, где в качестве мембраны была использована пассивированная водородом борофен-графеновая ВГ. Видим, что одностороннее гидрирование пористой борофен-графеновой мембраны со стороны графена улучшает ее стабильность, но снижает эффективность ионного транспорта за счет уменьшения величины поверхностного заряда. В известном примере с пористым h -MoS₂ перенос ионов одного знака также на-

блюдается (ионы калия перемещаются из одной части резервуара в другую), но он не зависит от того, в какой из частей резервуара – левой или правой – соленость выше. Ионы хлора практически не пересекают пору. В h -MoS₂ транспорт ионов обуславливается поверхностным зарядом поры. Поведение ионов в нашем случае также можно объяснить «контролем» со стороны мембраны, однако следует принять во внимание тот факт, что распределение заряда на борофен-графеновой мембране отличается от распределения в пористом h -MoS₂. Напомним, что в h -MoS₂ положительно заряженные атомы молибдена зажаты между отрицательно заряженными плоскостями, заполненными атомами серы. В борофен-графеновой гетероструктуре графен оттягивает некоторую часть электронов от борофена, таким образом на обеих поверхностях борофен-графеновой мембраны одновременно формируются заряды противоположных знаков, а между слоями возникает встроенное электрическое поле, величина которого, учитывая небольшое межслойное расстояние в борофен-графене, способна эффективно разделять попадающие в его окрестность заряженные частицы. Ионы водного раствора, попадая в это поле, получают дополнительный направленный импульс. Ионы хлора притягиваются к положительно-заряженной стороне борофен-графенового бислоя и перемещаются в сторону возрастания электрического потенциала, а ионы калия притягиваются к отрицательно-заряженной стороне этого бислоя. На рис. 7.4 изображены направления движения перемещающихся ионов и знаки зарядов борофен-графеновой мембраны, обуславливающие их избирательный транспорт.

Рост концентрации перешедших ионов через нанопоры в борофен-графеновой мембране характеризуется нелинейным законом от времени. На примере поры диаметром 22 Å можно показать (рис. 7.5), что примерно через 2 нс после наблюдения концентрация перешедших ионов достигает насыщения для всех трех случаев. Очевидно, что к этому моменту происходит нейтрализация движущего поля внутри мембраны за счет адсорбции прошедших ионов на противоположную сторону мембраны.

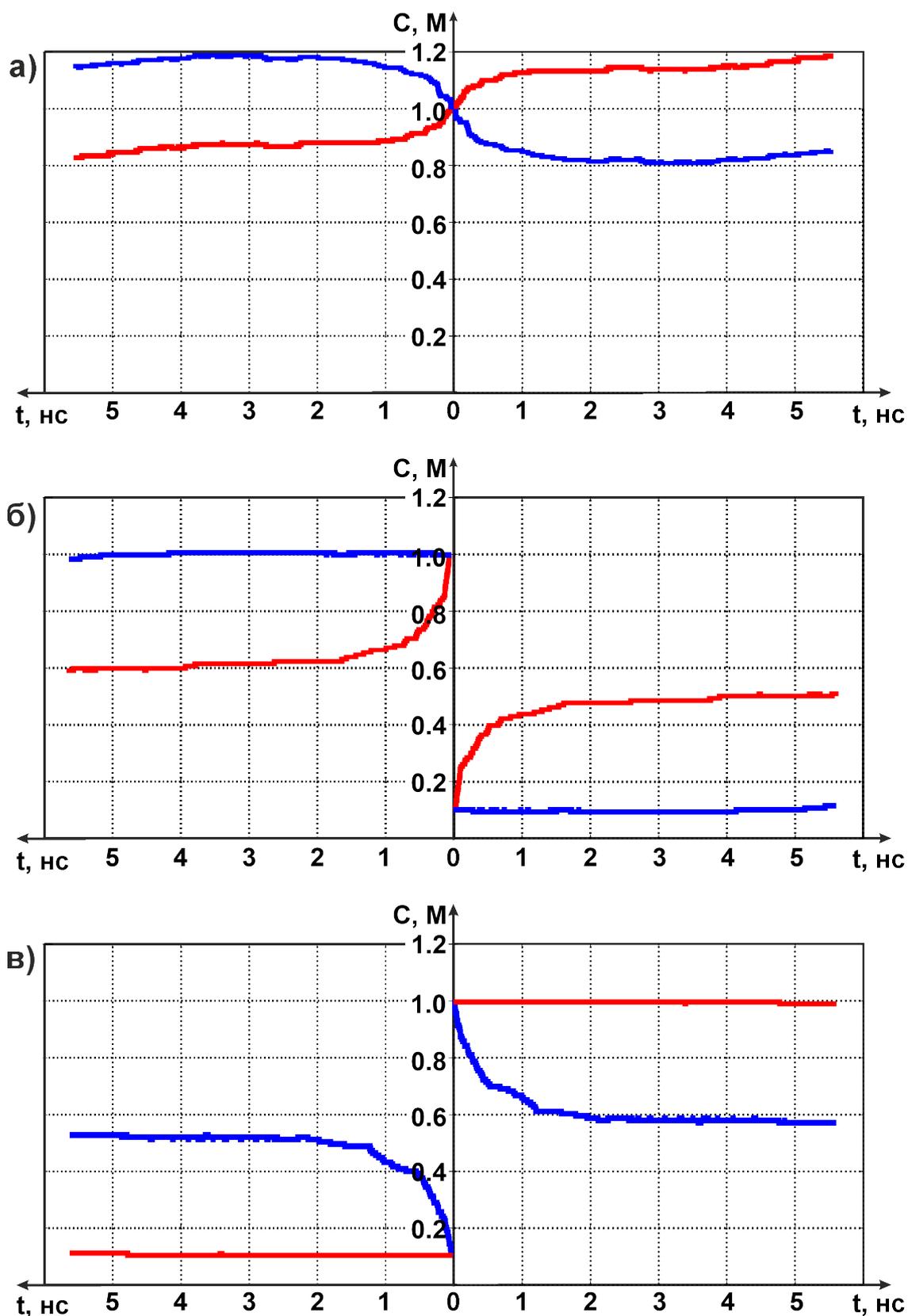


Рисунок 7.5 – Распределение концентраций перешедших через нанопоры ионов в борофен-графеновой мембране со временем: а) $C_l = C_r$; б) $C_l \gg C_r$ и в) $C_l \ll C_r$. Левые части графиков соответствуют левым резервуарам, правые части – правым резервуарам. Графики красного цвета используются для обозначения ионов калия, синего – ионов хлора.

Величины ионного тока I_{ion} , обусловленного диффузионно-осмотическими процессами, оценивались как отношение прошедшего заряда к единице времени. Этот ионный ток создавался переносом ионов через поры из одной части резервуара в другую за счет процесса диффузии и наличия на поверхности борофен-графеновой мембраны собственных зарядов. Учитывая нелинейность данного процесса, временной интервал был поделен на четыре участка, на каждом из которых вычислялся вклад в полный ток. Коэффициент селективности поры определяется следующим образом:

$$k_s = \frac{J_{K^+} - J_{Cl^-}}{J_{K^+} + J_{Cl^-}}, \quad (7.4)$$

где J_{K^+} и J_{Cl^-} – это потоки ионов калия и хлора, соответственно. На рис. 7.6, *а* и *б* показаны зависимости ионных диффузионно-осмотических токов от различных соотношений между концентрациями солей в разных частях резервуара. На рис. 7.6, *в* и *г* показаны зависимости коэффициентов селективности ионов от различных соотношений между концентрациями солей в разных частях резервуара.

Как видно из рис. 7.6, *а* и *б* через нанопору в борофен-графеновой мембране протекает существенный ионный ток, величина которого имеет тенденцию к небольшому увеличению в зависимости от роста отношения между концентрациями в левой и правой части резервуара. Это увеличение для рассмотренного диапазона диаметров нанопор выражено несильно по сравнению с тем, что было установлено для случая ионного транспорта в пористом h -MoS₂. Рассмотренным нанопорам диаметром 14, 22 и 30 Å соответствуют круглые отверстия площадью 77, 190 и 353 Å², соответственно. Как видим, зависимость величин полученных токов не пропорциональна увеличению площади отверстия. Поры диаметром 14 и 22 Å имеют близкие значения ионных токов (около 20 нА), а поры диаметром 30 Å резко увеличивают ионный ток до 70 нА. Дальнейшее увеличение размера поры приводит, однако, к уменьшению коэффициента селективности и ухудшению избирательной способности пор в борофен-графеновой мембране. На рис. 7.6, *в* и *г* показаны соответствующие графики. Коэффициент селективности

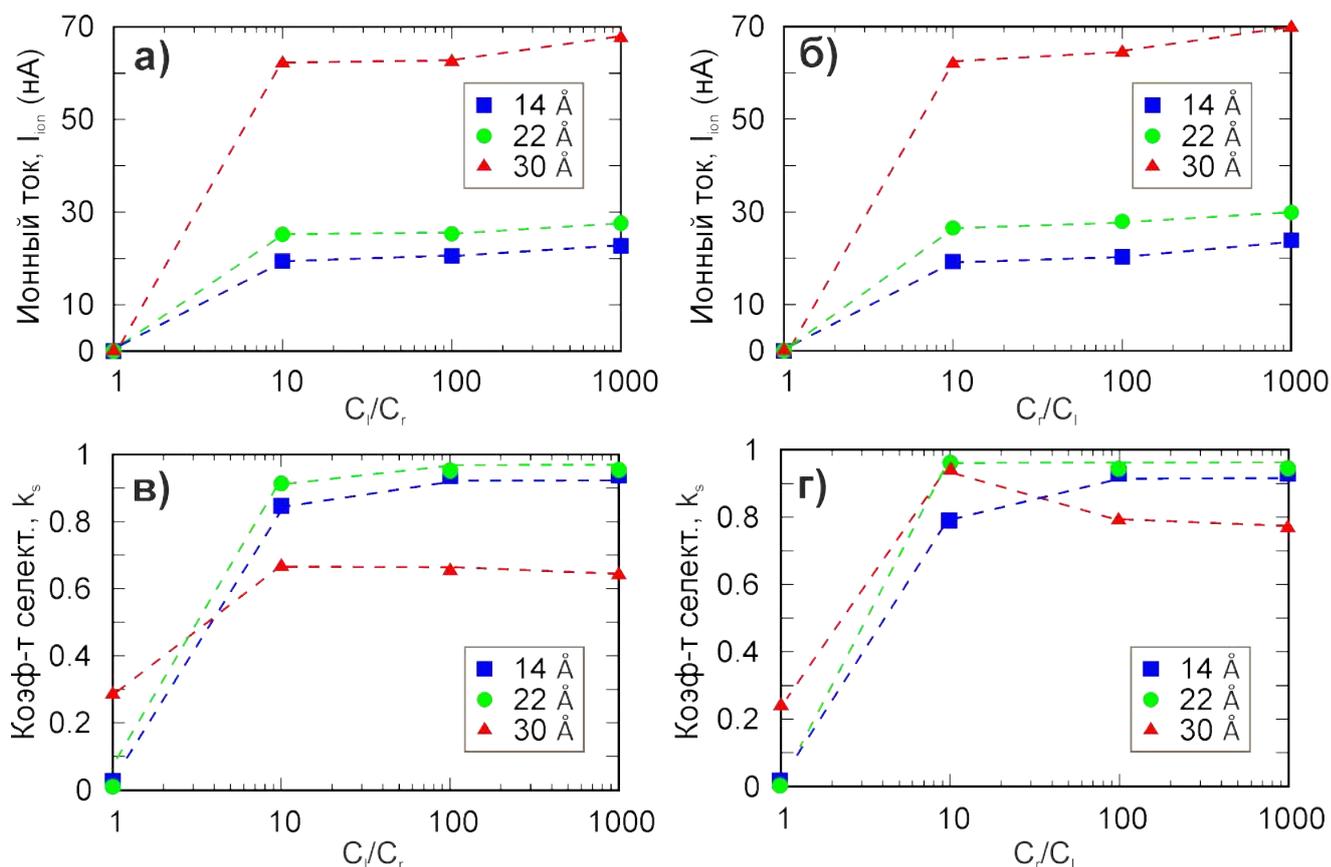


Рисунок 7.6 — Генерируемые токи и коэффициенты селективности борофен-графеновой мембраны, вычисленные для пор разного диаметра (14, 22 и 30 Å): а) и б) зависимости ионных диффузионно-осмотических токов от отношения соленостей в разных частях резервуара C_l/C_r (слева) и C_r/C_l (справа); в) и г) зависимости коэффициентов селективности от отношения соленостей в разных частях резервуара C_l/C_r (слева) и C_r/C_l (справа).

пор диаметром 30 Å снижается в 1.5 раза по сравнению с порами диаметрами 14 и 22 Å. Селективность при высоких отношениях C_l/C_r (или C_r/C_l) и небольших диаметрах нанопор (до 22 Å) является наилучшей по сравнению с результатами, полученными для $h\text{-MoS}_2$, а для больших пор соотносится с ним ($k_s = 0.6\text{--}0.7$). Таким образом, поры в борофен-графеновой мембране диаметром от 25 до 30 Å представляются наиболее перспективными в рамках осмотических приложений.

В ходе выполнения моделирования ионного транспорта, собственно на 3-ем этапе симуляции, рассматриваемой ячейке не сообщалось никакое внешнее давление. Разница концентраций солей создает градиент осмотического давления, что проявляется в движении мембраны. При этом в обоих случаях

$C_l \gg C_r$ и $C_r \ll C_l$ она всегда смещается в сторону основного ионного потока. Оценим степень чисто осмотической составляющей в общей доле ионного диффузионно-осмотического потока. Для этого вычислим и сравним средние скорости молекул воды и ионов, перенесённых через пору вместе, на основе анализа движений борофен-графеновой мембраны и графеновых стенок за весь период наблюдения за системой на 3-ем этапе симуляции. Поскольку движение мембраны и графеновых стенок вызвано переносом молекул и ионов воды, а борофен-графеновая мембрана не испытывала никаких воздействий, кроме давления водного раствора, следует фиксировать изменения в координатах этих элементов к определенному моменту времени, что было осуществлено за счет обеспечения временного контроля над положением частиц, составляющих эти элементы. Вычисленная разница между осмотическими и диффузионно-осмотическими скоростями достигает нескольких порядков, а скорости молекул воды, проходящих через пору, находятся в диапазон от 0.07 до 0.21 м/с, что на два порядка меньше средней скорости ионов. Сравнение с h -MoS₂ дает ту же картину явления. Можно сказать, что незначительный вклад в общий ионный поток осмотического вклада молекул воды, вообще, является отличительной чертой ионного транспорта, происходящего через нанопоры в ДМ по описанному выше типу и это выгодно отличает их от нанотрубок.

В построенных динамических моделях отсутствовали какие бы то ни были внешние электрические воздействия или поля, а ионы приводились в направленное движение за счет поверхностных зарядов борофен-графеновой мембраны. Для более глубокого атомистического понимания транспортных свойств рассматриваемой системы, мы провели соответствующее моделирование в присутствии внешнего электрического поля, сгенерированного противоположно-заряженными электродами, расположенными по обе стороны от графеновых плоскостей. Электродам был сообщен электрический заряд в соответствии с выражением:

$$Q = qN = \frac{U\varepsilon\varepsilon_0S}{2\varepsilon L + L_0}, \quad (7.5)$$

где q – это заряд каждой частицы электрода, N – число частиц электрода, Q – общий заряд электрода, U – задаваемое значение разности потенциалов, ε – диэлектрическая проницаемость воды, ε_0 – электрическая постоянная, S – площадь электрода, L – участок модели, занятый веществом ячейкой (по направлению оси x на рис. 7.2), L_0 – участок модели, занятый вакуумом (тоже по направлению оси x на рис. 7.2). С помощью выражения (7.5), легко получить вольт-амперные характеристики рассмотренной ячейки. Результат моделирования вместе с вычисленными значениями кондактансов представлен на рис. 7.7. Для наглядности взята одна из ранее представленных систем, где $C_l/C_r = 10$. В этой модели заряд мембраны принимался ничтожно малым.

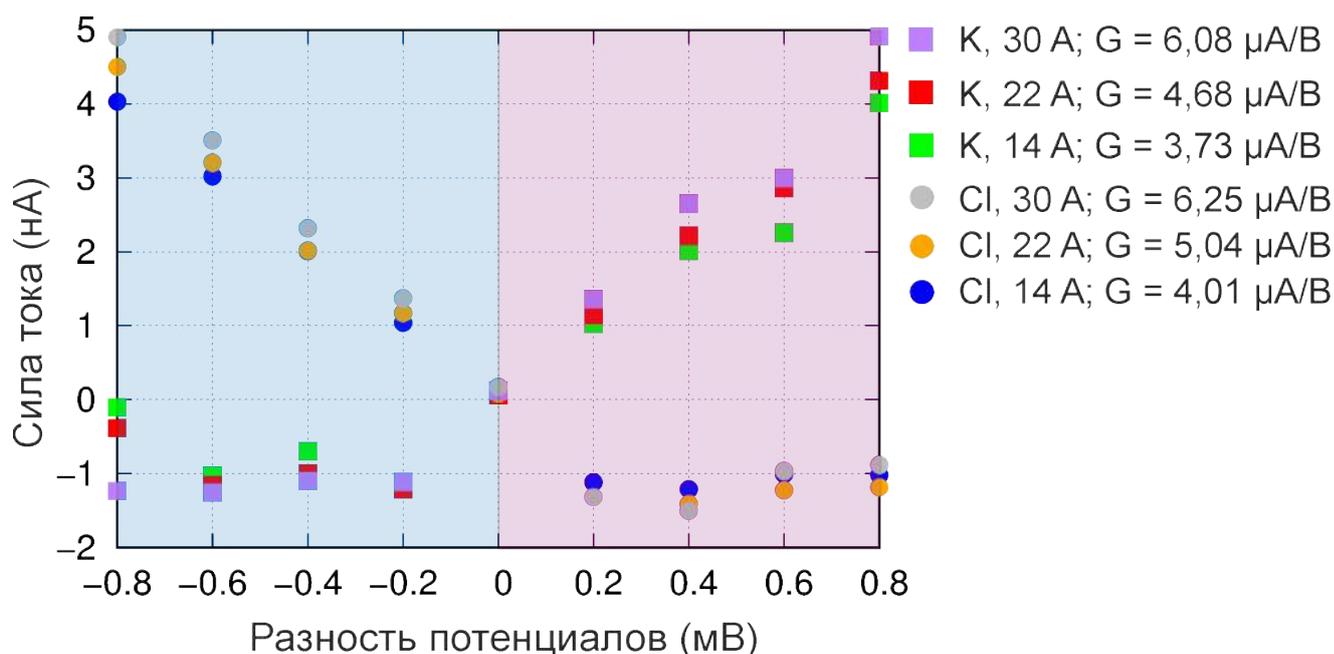


Рисунок 7.7 – Вольт-амперные характеристики ячейки с мембраной из чистой борофен-графеновой мембраны, построенные для случаев $C_l/C_r = 1000$ (M)/100 (M) (розовый оттенок) и $C_r/C_l = 1000$ (M)/100 (M) (голубой оттенок). Величины кондактансов приведены справа.

Как следует из рис. 7.7, под действием сил внешней электрической природы ионы калия и хлора также приходят в направленное движение; ячейка в целом проявляет признаки выпрямляющих свойств. В области указанных напряжений, прямая зависимость между ионным током через нанопору и разностью

потенциалов на электродах является линейной. Обратные токи в обоих случаях не превышают 1.3 нА.

Выводы по главе 7

Основные результаты данной главы опубликованы в работе [452] и сводятся к следующему:

- с помощью многомасштабного моделирования обнаружены выпрямительные и генерирующие электрическую энергию свойства ячейки, состоящей из двух частей одного резервуара с водным раствором солей, разделенного полупроницаемой мембраной из борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры; в отличие от вертикальных структур типа Ван-дер-Ваальса, эффективность генерации электрической энергии которых крайне низка [433], двухслойный ковалентно-связанный борофен-графеновый бислой имеет лучшие характеристики, сравнимые с однослойными материалами;
- найден диаметр пор в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре, обеспечивающий наиболее эффективный сбор осмотической энергии;
- основной движущей силой диффузионно-осмотического ионного потока через поры в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре является поверхностный заряд, а его распределение на поверхности мембраны определяет особенности протекания ионного тока;
- вклад осмотического движения молекул воды является незначительным, что выгодно отличает ионный транспорт через нанопоры в тонких пленках от такового в нанотрубках;
- одностороннее гидрирование пористой борофен-графеновой мембраны со стороны графена улучшает ее стабильность, но снижает эффективность ионного транспорта за счет уменьшения величины поверхностного заряда;

- выявленные закономерности могут быть положены в основу создания новых типов устройств, работающих по принципу нейронно-компьютерных интерфейсов.

Заключение

В диссертационной работе представлены результаты исследования вертикальных бор-углеродных гетероструктур, образованных в результате совмещения двух однослойных материалов с сильно рассогласованными кристаллическими решетками и неодинаковой симметрией. Поставленная в диссертационной работе цель достигнута. Все перечисленные задачи решены. Основные полученные результаты сводятся к следующим выводам:

1. Получены и вычислены атомная структура, энергетические, электронные, фононные и упругие характеристики протяженных бор-углеродных двухслойных вертикальных гетероструктур из соединенных с сильно рассогласованными решетками и симметрией двумерных борофенов и графенов. Теоретически обосновано возникновение ковалентных связей между двумя монослойными материалами без оказания давления и (или) пассивирования.
2. Трехуровневый квантово-механический анализ устойчивости атомных конфигураций предсказанных наноразмерных материалов и структур может служить надежным ориентиром для обоснованного поиска и синтеза. Для этого должны выполняться следующие условия: энергии когезии и энергии образования (по модулю) предсказанных материалов и структур должны принимать высокие значения; в фононном спектре должны отсутствовать отрицательные частоты; должен выполняться механический критерий стабильности Борна.
3. Для отыскания двумерных упругих постоянных рассматриваемых материалов и структур был разработан метод вычисления, сочетающий в себе DFT расчеты энергий связи атомов и параметрический подход связывающих орбиталей, дающий хорошее согласие для простейших графенов с расчетами из первых принципов и данными экспериментов. Двумерные упругие постоянные двумерных материалов и вертикальных

гетероструктур могут быть определены из решения обратной задачи теории упругих волн в кристаллах. По измеренным значениям скорости изгибной волны можно отыскать двумерные модули Юнга и модули изгиба двумерных кристаллических структур.

4. Поскольку монослойные борофеновые материалы не имеют трехмерных слоистых прекурсоров, их длительная стабилизация в виде отдельных монослоев, расположенных на подложке и в свободно-висящем положении, вызывает затруднения. Показано, что вертикальное соединение графена с полосковым борофеном с возникновением ковалентных связей между ними следует рассматривать как один из возможных способов стабилизации двумерных материалов, синтезированных методами «снизу–вверх».
5. Гидрирование и (или) фторирование борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры с одной или двух сторон оказывает сильное влияние на величину межслойного взаимодействия и способно привести как к упрочнению межслойных химических связей, так и к их полному разрушению. Пассивированные борофен-графеновые вертикальные гетероструктуры с одновременно покрытыми обеими поверхностями адсорбантами имеют наименьшую вероятность быть образованными из пленки свободно-висящего борофен-графена.
6. Обнаружен пьезоэлектрический эффект в нецентросимметричных бороуглеродных двухслойных вертикальных гетероструктурах. Его наличие в рассмотренных вертикальных гетероструктурах не требует дополнительных инженерных решений в виде перфорации и (или) пассиваций.
7. Определены форма и энергетические характеристики стабильных конфигураций чистых и пассивированных водородом вакансионных дефектов в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре. Конфигурации вакансионных дефектов минимального размера могут быть положены в основу моделирования более крупных пор мезо- и мик-

роскопических размеров, прецизионный атомистический DFT анализ которых принципиально затруднен.

8. Показано, что создание периодических сквозных пор в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре приводит к перестройке атомного порядка и трансформации ее в борофен-графениленовую гетероструктуру, характеризующуюся энергетической и динамической устойчивостью, наличием межплоскостных ковалентных связей и пористой структурой. Предотвращению перехода способствует полное поверхностное гидрирование графеновой стороны перфорированной борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры.
9. Изготовленные из борофен-графеновых вертикальных гетероструктур мембраны отвечают основным предъявляемым к ним при использовании в нанофлюидике требованиям: они устойчивые и тонкие и сохраняют высокую прочность. Исследования ионного транспорта показали, что ячейки, состоящие из разделяющей водные растворы нанопористой мембраны, обладают выпрямляющими и генерирующими электрическую энергию свойствами. Основной движущей силой диффузионно-осмотического ионного потока через нанопоры в борофен-графеновой вертикальной гетероструктуре является поверхностный заряд, а его распределение на поверхности мембраны определяет особенности протекания ионного тока. В общем потоке вклад осмотического движения молекул воды является незначительным, что выгодно отличает ионный транспорт через нанопоры в тонких пленках от такового в нанотрубках. Одностороннее гидрирование пористой борофен-графеновой мембраны (со стороны графена) улучшает ее стабильность, но снижает эффективность ионного транспорта за счет уменьшения величины поверхностного заряда.

Благодарности

Завершая работу над диссертацией, в первую очередь, выражаю слова благодарности своим первым научным наставникам – Бондиной Вере Петровне (руководитель выпускной работы) и Браже Рудольфу Александровичу (руководитель кандидатской диссертации). Огромную благодарность выражаю моему научному консультанту Сибатову Ренату Тимергалиевичу. Выражаю признательность коллегам из научно-образовательных учреждений России Мефтахутдинову Руслану Максutowичу, Катину Константину Петровичу, Маслову Михаилу Михайловичу и за рубежом Мапаше Эдвину (ЮАР), Сингху Сандипу (Индия), Флорес-Морено Роберту (Мексика), Кайа Савашу (Турция), в соавторстве с которым были написаны многие научные работы. Автор благодарит за полезные дискуссии и рекомендации Чернозатонского Леонида Александровича и Хенкельмана Грэма. Отдельные слова благодарности выражаю Львову Павлу Евгеньевичу и Ефимову Владимиру Викторовичу за благожелательное стимулирование и поддержку.

Список сокращений и условных обозначений

h-**BN** : двумерный нитрид бора с гексагональной кристаллической решеткой

DFT : теория (метод) функционала плотности

h-**MoS₂** : псевдо-двумерный дисульфид молибдена с гексагональной кристаллической решеткой

h-**MoSe₂** : псевдо-двумерный диселенид молибдена с гексагональной кристаллической решеткой

h-**MoTe₂** : псевдо-двумерный дителлурид молибдена с гексагональной кристаллической решеткой

h-**WSe₂** : псевдо-двумерный диселенид вольфрама с гексагональной кристаллической решеткой

ВдВ : Ван-дер-Ваальсовое(о,ого,ых)

ВГ : вертикальная(ые) гетероструктура(ы)

ДМ : двумерный(е) материал(ы)

ЛД : парный потенциал Леннард-Джонса, методика Леннард-Джонса

Список литературы

1. A review of the synthesis, properties, and applications of 2D materials / V. Shanmugam [и др.] // *Particle and Particle Systems Characterization*. — 2022. — Т. 39, № 6. — С. 2200031.
2. Suspended 2D materials: a short review / Y. Dai [и др.] // *Crystals*. — 2023. — Т. 13, № 9. — С. 1337.
3. *Cheliotis, I.* A review on transfer methods of two-dimensional materials / I. Cheliotis, I. Zergioti // *2D Materials*. — 2024. — Т. 11, № 2. — С. 022004.
4. Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review / P. Kumbhakar [и др.] // *iScience*. — 2023. — Т. 26, № 5. — С. 106671.
5. *Taghinejad, H.* Lateral and vertical heterostructures in two-dimensional transition-metal dichalcogenides / H. Taghinejad, A. A. Eftekhar, A. Adibi // *Optical Materials Express*. — 2019. — Т. 9, № 4. — С. 1590.
6. Fabrication and applications of van der Waals heterostructures / J. Qi [и др.] // *International Journal of Extreme Manufacturing*. — 2023. — Т. 5, № 2. — С. 022007.
7. Data-driven quest for two-dimensional non-van der Waals materials / R. Friedrich [и др.] // *Nano Letters*. — 2022. — Т. 22, № 3. — С. 989–997.
8. Non-van der Waals quasi-2D materials; recent advances in synthesis, emergent properties and applications / A. P. Balan [и др.] // *Materials Today*. — 2022. — Т. 58. — С. 164–200.
9. Single-phase borophene on Ir(111): formation, structure, and decoupling from the support / N. A. Vinogradov [и др.] // *ACS Nano*. — 2019. — Т. 13, № 12. — С. 14511–14518.

10. *Ebrahimi, M.* The birth of bilayer borophene / M. Ebrahimi // Nature Chemistry. — 2021. — Т. 14, № 1. — С. 3—4.
11. Synthesis of bilayer borophene / C. Chen [и др.] // Nature Chemistry. — 2021. — Т. 14, № 1. — С. 25—31.
12. Ideal strength and elastic instability in single-layer 8-*Pmmn* borophene / J. Yuan [и др.] // RSC Advances. — 2017. — Т. 7, № 14. — С. 8654—8660.
13. Borophene: two-dimensional boron monolayer: synthesis, properties, and potential applications / Y. V. Kaneti [и др.] // Chemical Reviews. — 2021. — Т. 122, № 1. — С. 1000—1051.
14. Borophene synthesis beyond the single-atomic-layer limit / X. Liu [и др.] // Nature Materials. — 2021. — Т. 21, № 1. — С. 35—40.
15. Nano-thermodynamics of chemically induced graphene–diamond transformation / S. V. Erohin [и др.] // Small. — 2020. — Т. 16, № 47. — С. 202004782.
16. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [и др.] // Science. — 2004. — Т. 306, № 5696. — С. 666—669.
17. *Kim, S. Y.* On the effective plate thickness of monolayer graphene from flexural wave propagation / S. Y. Kim, H. S. Park // Journal of Applied Physics. — 2011. — Т. 110, № 5. — С. 054324.
18. Elastic bending modulus of single-layer molybdenum disulfide (MoS_2): finite thickness effect / J.-W. Jiang [и др.] // Nanotechnology. — 2013. — Т. 24, № 43. — С. 435705.
19. Optical contrast for identifying the thickness of two-dimensional materials / D. Bing [и др.] // Optics Communications. — 2018. — Т. 406. — С. 128—138.
20. Highly accurate thickness determination of 2D materials / Y. Xiao [и др.] // Crystal Research and Technology. — 2021. — Т. 56, № 6. — С. 202100056.

21. *Novoselov, K. S.* Discovery of 2D van der Waals layered MoSi₂N₄ family / K. S. Novoselov // National Science Review. — 2020. — Т. 7, № 12. — С. 1842—1844.
22. *Браже, Р. А.* Математические модели двумерных супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Математическое моделирование физических, экономических, технических, социальных систем и процессов (Ульяновск, УлГУ, с. 51). — 2009.
23. *Браже, Р. А.* Компьютерное моделирование физических свойств супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. — 2011. — Т. 18, № 2. — С. 105—112.
24. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzenol / Q.-S. Du [и др.] // Scientific Reports. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 40796.
25. *Ledwaba, K.* Emerging borophene two-dimensional nanomaterials for hydrogen storage / K. Ledwaba, S. Karimzadeh, T.-C. Jen // Materials Today Sustainability. — 2023. — Т. 22. — С. 100412.
26. Biphenylene network: a nonbenzenoid carbon allotrope / Q. Fan [и др.] // Science. — 2021. — Т. 372, № 6544. — С. 852—856.
27. Possible superconductivity in biphenylene / J. Ye [и др.] // Chinese Physics Letters. — 2023. — Т. 40, № 7. — С. 077401.
28. *Meyer, J.* Transmission electron microscopy (TEM) of graphene / J. Meyer // Graphene. — Elsevier, 2014. — С. 101—123.
29. Atomic-scale dynamics of triangular hole growth in monolayer hexagonal boron nitride under electron irradiation / G. H. Ryu [и др.] // Nanoscale. — 2015. — Т. 7, № 24. — С. 10600—10605.
30. Synthesis of borophenes: anisotropic, two-dimensional boron polymorphs / A. J. Mannix [и др.] // Science. — 2015. — Т. 350, № 6267. — С. 1513—1516.

31. *Geim, A. K.* Van der Waals heterostructures / A. K. Geim, I. V. Grigorieva // Nature. — 2013. — Т. 499, № 7459. — С. 419–425.
32. Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride / C. R. Woods [и др.] // Nature Physics. — 2014. — Т. 10, № 6. — С. 451–456.
33. *Coy Diaz, H.* Interface properties of CVD grown graphene transferred onto MoS₂(0001) / H. Coy Diaz, R. Addou, M. Batzill // Nanoscale. — 2014. — Т. 6, № 2. — С. 1071–1078.
34. Moiré M-nitridanes (M = Al, B, Ga) analogues of carbon diamanes: *ab initio* investigation of atomic structures, electronic, and mechanical properties / L. A. Chernozatonskii [и др.] // ACS Applied Electronic Materials. — 2023. — Т. 5, № 10. — С. 5677–5686.
35. *Antonova, I. V.* Vertical heterostructures based on graphene and other 2D materials / I. V. Antonova // Semiconductors. — 2016. — Т. 50, № 1. — С. 66–82.
36. van der Waals bonding in layered compounds from advanced density-functional first-principles calculations / T. Bjorkman [и др.] // Physical Review Letters. — 2012. — Т. 108, № 23. — С. 235502.
37. The inorganic crystal structure data base / G. Bergerhoff [и др.] // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. — 1983. — Т. 23, № 2. — С. 66–69.
38. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds / N. Mounet [и др.] // Nature Nanotechnology. — 2018. — Т. 13, № 3. — С. 246–252.
39. High-refractive index and mechanically cleavable non-van der Waals InGaS₃ / A. N. Toksumakov [и др.] // npj 2D Materials and Applications. — 2022. — Т. 6, № 1. — С. 85.

40. Autonomous robotic searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices / S. Masubuchi [и др.] // *Nature Communications*. — 2018. — Т. 9, № 1. — С. 1413.
41. *Keesom, W.* The second virial coefficient for rigid spherical molecules, whose mutual attraction is equivalent to that of a quadruplet placed at their centre / W. Keesom // 18, Amsterdam, pp. 636-646 (KNAW). — 1915.
42. *Blustin, P. H.* A Floating Gaussian Orbital calculation on argon hydrochloride (Ar HCl) / P. H. Blustin // *Theoretica Chimica Acta*. — 1978. — Т. 47, № 3. — С. 249–257.
43. *Wagner, J. P.* London dispersion in molecular chemistry—reconsidering steric effects / J. P. Wagner, P. R. Schreiner // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2015. — Т. 54, № 42. — С. 12274–12296.
44. *Gordon, R. G.* Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules / R. G. Gordon, Y. S. Kim // *The Journal of Chemical Physics*. — 1972. — Т. 56, № 6. — С. 3122–3133.
45. *Hepburn, J.* A simple but reliable method for the prediction of intermolecular potentials / J. Hepburn, G. Scoles, R. Penco // *Chemical Physics Letters*. — 1975. — Т. 36, № 4. — С. 451–456.
46. Density functional theory including van der Waals forces / B. I. Lundqvist [и др.] // *International Journal of Quantum Chemistry*. — 1995. — Т. 56, № 4. — С. 247–255.
47. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmuller // *Physical Review B*. — 1996. — Т. 54, № 16. — С. 11169–11186.
48. *Becke, A. D.* A density-functional model of the dispersion interaction / A. D. Becke, E. R. Johnson // *The Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Т. 123, вып. 154101, № 15.

49. *Grimme, S.* Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *Journal of Computational Chemistry*. — 2006. — Т. 27, № 15. — С. 1787—1799.
50. *Tkatchenko, A.* Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data / A. Tkatchenko, M. Scheffler // *Physical Review Letters*. — 2009. — Т. 102, № 7. — С. 073005.
51. *Sato, T.* Density functional method including weak interactions: dispersion coefficients based on the local response approximation / T. Sato, H. Nakai // *The Journal of Chemical Physics*. — 2009. — Т. 131, № 22. — С. 224104.
52. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme [и др.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Т. 132, № 15. — С. 154104.
53. *Steinmann, S. N.* A system-dependent density-based dispersion correction / S. N. Steinmann, C. Corminboeuf // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2010. — Т. 6, № 7. — С. 1990—2001.
54. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions / A. Tkatchenko [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2012. — Т. 108, № 23. — С. 236402.
55. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods / S. Grimme [и др.] // *Chemical Reviews*. — 2016. — Т. 116, № 9. — С. 5105—5154.
56. Cohesive properties and asymptotics of the dispersion interaction in graphite by the random phase approximation / S. Lebègue [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2010. — Т. 105, № 19. — С. 196401.
57. *Ordin, S.* Electronic levels and crystal structure / S. Ordin // *Journal of Modern Technology Engineering*. — 2018. — Т. 3, № 2. — С. 125—142.

58. *Ордин, С.* Нормальные решеточные колебания и кристаллическая структура анизотропных модификаций нитрида бора / С. Ордин, Б. Шурупин, М. Федоров // *Физика и техника полупроводников.* — 1998. — Т. 32, № 9. — С. 1033–1042.
59. Stanene-hexagonal boron nitride heterobilayer: structure and characterization of electronic property / A. I. Khan [и др.] // *Scientific Reports.* — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 16347.
60. *Nguyen, T. C.* Semiconducting electronic property of graphene adsorbed on (0001) surfaces of SiO₂ / T. C. Nguyen, M. Otani, S. Okada // *Physical Review Letters.* — 2011. — Т. 106, № 10. — С. 106801.
61. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: *ab initio* density functional calculations / G. Giovannetti [и др.] // *Physical Review B.* — 2007. — Т. 76, № 7. — С. 073103.
62. The electronic properties of the stanene/MoS₂ heterostructure under strain / C.-C. Ren [и др.] // *RSC Advances.* — 2017. — Т. 7, № 15. — С. 9176–9181.
63. *Kamiya, K.* Energetics and electronic structure of graphene adsorbed on HfO₂(111): density functional theory calculations / K. Kamiya, N. Umezawa, S. Okada // *Physical Review B.* — 2011. — Т. 83, № 15. — С. 153413.
64. Electronic structure and optical properties of graphene/stanene heterobilayer / X. Chen [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics.* — 2016. — Т. 18, № 24. — С. 16302–16309.
65. *Klimchitskaya, G. L.* Uspekhi i problemy v izuchenii sil van der Waalsa i Kazimira / G. L. Klimchitskaya, V. M. Mostepanenko // *Proceedings of Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* — 2015. — № 517. — С. 144–171.
66. Two-dimensional graphene–HfS₂ van der Waals heterostructure as electrode material for alkali-ion batteries / G. W. King'ori [и др.] // *RSC Advances.* — 2020. — Т. 10, № 50. — С. 30127–30138.

67. Straintronics: a new trend in micro- and nanoelectronics and material science / A. Bukharaev [и др.] // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* — 2018. — Т. 188, № 12. — С. 1288—1330.
68. *Le, N. B.* Interlayer interactions in van der Waals heterostructures: electron and phonon properties / N. B. Le, T. D. Huan, L. M. Woods // *ACS Applied Materials and Interfaces.* — 2016. — Т. 8, № 9. — С. 6286—6292.
69. First-principles study of graphenylene/MoX₂ (X = S, Te, and Se) van der Waals heterostructures / R. M. Meftakhutdinov [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics.* — 2021. — Т. 23, № 26. — С. 14315—14324.
70. *Meftakhutdinov, R. M.* Graphenylene nanoribbons: electronic, optical and thermoelectric properties from first-principles calculations / R. M. Meftakhutdinov, R. T. Sibatov, A. I. Kochaev // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2020. — Т. 32, № 34. — С. 345301.
71. Direct observation of interlayer hybridization and Dirac relativistic carriers in graphene/MoS₂ van der Waals heterostructures / H. Coy Diaz [и др.] // *Nano Letters.* — 2015. — Т. 15, № 2. — С. 1135—1140.
72. Moiré engineering in van der Waals heterostructures / T. Rakib [и др.] // *Journal of Applied Physics.* — 2022. — Т. 132, № 12. — С. 120901.
73. Van der Waals heterostructures and devices / Y. Liu [и др.] // *Nature Reviews Materials.* — 2016. — Т. 1, № 9. — С. 16042.
74. *Hennighausen, Z.* Twistronics: a turning point in 2D quantum materials / Z. Hennighausen, S. Kar // *Electronic Structure.* — 2021. — Т. 3, № 1. — С. 014004.
75. Recent advances in the controlled chemical vapor deposition growth of bilayer 2D single crystals / Z. Han [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C.* — 2022. — Т. 10, № 37. — С. 13324—13350.

76. Twistronics: manipulating the electronic properties of two-dimensional layered structures through their twist angle / S. Carr [и др.] // *Physical Review B*. — 2017. — Т. 95, № 7. — С. 075420.
77. Бегунович, Л. В. Структура и свойства соединений VTe_2 /графен, VTe_2 /графен/ VTe_2 , $FeSe/Se/SrTiO_3$ и допированных атомами металлов тетраоксо[8]циркуленов : Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук / Бегунович Людмила Витальевна. — Красноярск : Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения РАН, 2021. — С. 120.
78. Unveiling the adsorption properties of 3D, 4D, and 5D metal adatoms on the MoS_2 monolayer: a DFT-D3 investigation / R. Costa-Amaral [и др.] // *Surface Science*. — 2020. — Т. 701. — С. 121700.
79. Charge-transfer induced high efficient hydrogen evolution of MoS_2 /graphene cocatalyst / H. Li [и др.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Т. 5, № 1. — С. 18730.
80. Genesis of magnetism in graphene/ MoS_2 van der Waals heterostructures via interface engineering using Cr-adsorption / R. Singla [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — Т. 859. — С. 157776.
81. Strain and electric field controllable schottky barriers and contact types in graphene- $MoTe_2$ van der Waals heterostructure / Y. Lan [и др.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2020. — Т. 15, № 1. — С. 180.
82. Phonons in $WSe_2/MoSe_2$ van der Waals heterobilayers / F. Mahrouche [и др.] // *Physica Status Solidi (b)*. — 2021. — Т. 259, № 1. — С. 202100321.
83. *Borgnis, F. E.* Specific directions of longitudinal wave propagation in anisotropic media / F. E. Borgnis // *Physical Review*. — 1955. — Т. 98, № 4. — С. 1000–1005.
84. Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS_2 and WSe_2 / Y. Zhao [и др.] // *Nano Letters*. — 2013. — Т. 13, № 3. — С. 1007–1015.

85. *Lui, C. H.* Measurement of layer breathing mode vibrations in few-layer graphene / C. H. Lui, T. F. Heinz // *Physical Review B*. — 2013. — Т. 87, № 12. — С. 121404.
86. Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite / A. Puthirath Balan [и др.] // *Nature Nanotechnology*. — 2018. — Т. 13, № 7. — С. 602—609.
87. Scale-enhanced magnetism in exfoliated atomically thin magnetite sheets / A. B. Puthirath [и др.] // *Small*. — 2020. — Т. 16, № 45. — С. 202004208.
88. A non-van der Waals two-dimensional material from natural titanium mineral ore ilmenite / A. Puthirath Balan [и др.] // *Chemistry of Materials*. — 2018. — Т. 30, № 17. — С. 5923—5931.
89. Chromiteen: a new 2D oxide magnetic material from natural ore / T. P. Yadav [и др.] // *Advanced Materials Interfaces*. — 2018. — Т. 5, № 19. — С. 201800549.
90. Production of quasi-2D platelets of nonlayered iron pyrite (FeS_2) by liquid-phase exfoliation for high performance battery electrodes / H. Kaur [и др.] // *ACS Nano*. — 2020. — Т. 14, № 10. — С. 13418—13432.
91. Stoichiometric two-dimensional non-van der Waals AgCrS_2 with superionic behaviour at room temperature / J. Peng [и др.] // *Nature Chemistry*. — 2021. — Т. 13, № 12. — С. 1235—1240.
92. AFLOWLIB.org: a distributed materials properties repository from high-throughput *ab initio* calculations / S. Curtarolo [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2012. — Т. 58. — С. 227—235.
93. Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals / C. Xu [и др.] // *Nature Materials*. — 2015. — Т. 14, № 11. — С. 1135—1141.
94. Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development / A. J. Mannix [и др.] // *Nature Nanotechnology*. — 2018. — Т. 13, № 6. — С. 444—450.

95. Sandwiched epitaxy growth of 2D single-crystalline hexagonal bismuthene nanoflakes for electrocatalytic CO₂ reduction / Y. Hu [и др.] // Nano Letters. — 2023. — Т. 23, № 22. — С. 10512—10521.
96. Continuous germanene layer on Al(111) / M. Derivaz [и др.] // Nano Letters. — 2015. — Т. 15, № 4. — С. 2510—2516.
97. *Masson, L.* Epitaxial growth and structural properties of silicene and other 2D allotropes of Si / L. Masson, G. Prévot // Nanoscale Advances. — 2023. — Т. 5, № 6. — С. 1574—1599.
98. Epitaxial growth of two-dimensional stanene / F.-f. Zhu [и др.] // Nature Materials. — 2015. — Т. 14, № 10. — С. 1020—1025.
99. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy / J. Ji [и др.] // Nature Communications. — 2016. — Т. 7, № 1. — С. 13352.
100. Controllable synthesis of high-quality two-dimensional tellurium by a facile chemical vapor transport strategy / X. Zhao [и др.] // iScience. — 2022. — Т. 25, № 1. — С. 103594.
101. *Larionov, K. V.* Investigation of atomically thin films: state of the art / K. V. Larionov, P. B. Sorokin // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. — 2020. — Т. 191, № 01. — С. 30—51.
102. *Andres, P. L. de.* Strong covalent bonding between two graphene layers / P. L. de Andres, R. Ramirez, J. A. Vergés // Physical Review B. — 2008. — Т. 77, № 4. — С. 045403.
103. Epitaxial two-layer graphene under pressure: diamene stiffer than diamond / F. Cellini [и др.] // FlatChem. — 2018. — Т. 10. — С. 8—13.
104. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: simulation of the structure and properties / L. A. Chernozatonskii [и др.] // JETP Letters. — 2009. — Т. 90, № 2. — С. 134—138.

105. *Lu, Y.* Adsorptions of hydrogen on graphene and other forms of carbon structures: first principle calculations / Y. Lu, Y. P. Feng // *Nanoscale*. — 2011. — Т. 3, № 6. — С. 2444.
106. Layer number-dependent structural evolution of two-dimensional diamond films / H. Li [и др.] // *Chemical Physics Letters*. — 2012. — Т. 550. — С. 130–133.
107. *Chernozatonskii, L. A.* Determination of ultrathin diamond films by Raman spectroscopy / L. A. Chernozatonskii, B. N. Mavrin, P. B. Sorokin // *Physica Status Solidi (b)*. — 2012. — Т. 249, № 8. — С. 1550–1554.
108. Structure, magnetic, and electronic properties of hydrogenated two-dimensional diamond films / J. Li [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Т. 102, № 7. — С. 073114.
109. Conversion of multilayer graphene into continuous ultrathin sp^3 -bonded carbon films on metal surfaces / D. Odkhuu [и др.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Т. 3, № 1. — С. 3276.
110. Phase diagram of quasi-two-dimensional carbon, from graphene to diamond / A. G. Kvashnin [и др.] // *Nano Letters*. — 2014. — Т. 14, № 2. — С. 676–681.
111. *Muniz, A. R.* Mechanical behavior of interlayer-bonded nanostructures obtained from bilayer graphene / A. R. Muniz, A. S. Machado, D. Maroudas // *Carbon*. — 2015. — Т. 81. — С. 663–677.
112. Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond / P. V. Bakharev [и др.] // *Nature Nanotechnology*. — 2019. — Т. 15, № 1. — С. 59–66.
113. Progress in diamanes and diamanoids nanosystems for emerging technologies / S. K. Tiwari [и др.] // *Advanced Science*. — 2022. — Т. 9, № 11. — С. 2105770.
114. Compression-induced modification of boron nitride layers: a conductive two-dimensional BN compound / A. P. M. Barboza [и др.] // *ACS Nano*. — 2018. — Т. 12, № 6. — С. 5866–5872.

115. Zhang, Z. Fluorinating hexagonal boron nitride into diamond-like nanofilms with tunable band gap and ferromagnetism / Z. Zhang, X. C. Zeng, W. Guo // Journal of the American Chemical Society. — 2011. — Т. 133, № 37. — С. 14831–14838.
116. Zhang, Z. Fluorinating hexagonal boron nitride/graphene multilayers into hybrid diamondlike nanofilms with tunable energy gap / Z. Zhang, X. C. Zeng, W. Guo // The Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Т. 115, № 44. — С. 21678–21684.
117. Moiré and non-twisted sp^3 -hybridized structures based on hexagonal boron nitride bilayers: *ab initio* insight into infrared and Raman spectra, bands structures and mechanical properties / L. A. Chernozatonskii [и др.] // Applied Surface Science. — 2022. — Т. 606. — С. 154909.
118. Engineering covalently bonded 2D layered materials by self-intercalation / X. Zhao [и др.] // Nature. — 2020. — Т. 581, № 7807. — С. 171–177.
119. K. Nair, A. Enhanced alkali-ion adsorption in strongly bonded two-dimensional TiS_2/MoS_2 van der Waals heterostructures / A. K. Nair, C. M. Da Silva, C. H. Amon // The Journal of Physical Chemistry C. — 2023. — Т. 127, № 20. — С. 9541–9553.
120. Fabrication of devices featuring covalently linked MoS_2 -graphene heterostructures / M. Vázquez Sulleiro [и др.] // Nature Chemistry. — 2022. — Т. 14, № 6. — С. 695–700.
121. Experimental demonstration of an electride as a 2D material / D. L. Druffel [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2016. — Т. 138, № 49. — С. 16089–16094.
122. Electrons on the surface of 2D materials: from layered electriles to 2D electrenes / D. L. Druffel [и др.] // Journal of Materials Chemistry C. — 2017. — Т. 5, № 43. — С. 11196–11213.

123. Bonding in 2D donor–acceptor heterostructures / A. H. Woomer [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2019. — Т. 141, № 26. — С. 10300–10308.
124. *Bader, R. F. W.* A quantum theory of molecular structure and its applications / R. F. W. Bader // *Chemical Reviews*. — 1991. — Т. 91, № 5. — С. 893–928.
125. Interlayer charge transfer regulates single-atom catalytic activity on electride/graphene 2D heterojunctions / W. Li [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2023. — Т. 145, № 8. — С. 4774–4783.
126. Interlayer bonding in two-dimensional materials: the special case of SnP₃ and GeP₃ / A. Slassi [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2020. — Т. 11, № 11. — С. 4503–4510.
127. Electronic structure of graphene/Y₂C heterostructure and related doping effect / C.-G. Choi [и др.] // *Current Applied Physics*. — 2021. — Т. 28. — С. 13–18.
128. Hydrogenated borophene/blue phosphorene: a novel two-dimensional donor–acceptor heterostructure with shrunken interlayer distance as a potential anode material for Li/Na ion batteries / H. Li [и др.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2021. — Т. 155. — С. 110108.
129. A new concept of atomically thin p–n junction based on Ca₂N/Na₂N donor–acceptor heterostructure: a first-principles study / S. Yu [и др.] // *Nanoscale*. — 2022. — Т. 14, № 27. — С. 9661–9668.
130. Ohmic contacts of the two-dimensional Ca₂N/MoS₂ donor–acceptor heterostructure / X. Wang [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2023. — Т. 25, № 22. — С. 15433–15440.
131. Charge-transfer-driven phase transition of two-dimensional MoTe₂ in donor–acceptor heterostructures / S. Yu [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2023. — Т. 14, № 35. — С. 7946–7952.

132. Elastic properties of chemical-vapor-deposited monolayer MoS₂, WS₂, and their bilayer heterostructures / K. Liu [и др.] // Nano Letters. — 2014. — Т. 14, № 9. — С. 5097—5103.
133. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика: учебное пособие: для вузов. В 10 т. Т. Iii. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. — М. : Наука, 1989. — 768 с.
134. *Мехра, Д.* "Золотой век теоретической физики": научная деятельность П.А.М. Дирака с 1924-го по 1933 год / Д. Мехра // Успехи физических наук. — 1987. — Т. 153, № 1. — С. 135—165.
135. *Born, M.* Zur quantentheorie der molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der Physik. — 1927. — Т. 389, № 20. — С. 457—484.
136. *Pauli, W.* Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren / W. Pauli // Zeitschrift für Physik. — 1925. — Т. 31, № 1. — С. 765—783.
137. *Slater, J. C.* The theory of complex spectra / J. C. Slater // Physical Review. — 1929. — Т. 34, № 10. — С. 1293—1322.
138. *Hartree, D. R.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part ii. Some results and discussion / D. R. Hartree // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. — 1928. — Т. 24, № 1. — С. 111—132.
139. *Fock, V.* Naherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkorperproblems / V. Fock // Zeitschrift fur Physik. — 1930. — Т. 61, № 1/2. — С. 126—148.
140. *Pietronero, L.* Limitations and validity of the Hartree-Fock method / L. Pietronero, F. Zirilli // Il Nuovo Cimento B Series 11. — 1974. — Т. 24, № 1. — С. 57—62.

141. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул. Серия "учебники и учебные пособия" / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — Ростов-на-Дону : Феникс, 1997. — 560 с.
142. *Cramer, C. J.* Essentials of computational chemistry : Theories and Models / C. J. Cramer. — John Wiley Sons, 2002. — С. 562.
143. A full CI algorithm on the CRAY T3D. Application to the NH₃ molecule / S. Evangelisti [и др.] // Chemical Physics Letters. — 1995. — Т. 233, № 4. — С. 353—358.
144. *Sherrill, C. D.* The configuration interaction method: advances in highly correlated approaches / C. D. Sherrill, H. F. Schaefer // Advances in Quantum Chemistry. — Elsevier, 1999. — С. 143—269.
145. *Buenker, R. J.* Individualized configuration selection in CI calculations with subsequent energy extrapolation / R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff // Theoretica Chimica Acta. — 1974. — Т. 35, № 1. — С. 33—58.
146. *Buenker, R. J.* Applicability of the multi-reference double-excitation CI (MRD-CI) method to the calculation of electronic wavefunctions and comparison with related techniques / R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, W. Butscher // Molecular Physics. — 1978. — Т. 35, № 3. — С. 771—791.
147. *Hoffmann, R.* An extended Hückel theory. I. Hydrocarbons / R. Hoffmann // The Journal of Chemical Physics. — 1963. — Т. 39, № 6. — С. 1397—1412.
148. *Pople, J. A.* Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB₂ and AB₃ systems / J. A. Pople, G. A. Segal // The Journal of Chemical Physics. — 1966. — Т. 44, № 9. — С. 3289—3296.
149. *Pople, J. A.* Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. Intermediate neglect of differential overlap / J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Т. 47, № 6. — С. 2026—2033.

150. *Thiel, W.* MNDOC study of reactive intermediates and transition states / W. Thiel // *Journal of the American Chemical Society*. — 1981. — T. 103, № 6. — С. 1420—1425.
151. *Schweig, A.* MNDOC study of excited states / A. Schweig, W. Thiel // *Journal of the American Chemical Society*. — 1981. — T. 103, № 6. — С. 1425—1431.
152. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. J. S. Dewar [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 1985. — T. 107, № 13. — С. 3902—3909.
153. *Dewar, M. J.* SAM₁; the first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models / M. J. Dewar, C. Jie, J. Yu // *Tetrahedron*. — 1993. — T. 49, № 23. — С. 5003—5038.
154. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. — 1964. — T. 136, 3B. — B864—B871.
155. *Parr, R. G.* Density-functional theory of atoms and molecules (international series of monographs on chemistry) / R. G. Parr, Y. Weitao. — Oxford University Press, USA, 1994. — С. 352.
156. *Mulliken, R. S.* Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I / R. S. Mulliken // *The Journal of Chemical Physics*. — 1955. — T. 23, № 10. — С. 1833—1840.
157. *Atkins, P. W.* Atkins' physical chemistry. / P. W. Atkins. — Oxford University Press, 2002. — С. 1149.
158. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review*. — 1965. — T. 140, 4A. — A1133—A1138.
159. *Sarry, A. M.* On the density functional theory / A. M. Sarry, M. F. Sarry // *Physics of the Solid State*. — 2012. — T. 54, № 6. — С. 1315—1322.

160. *Tsuneda, T.* Density functional theory in quantum chemistry / T. Tsuneda. — Springer, 2014. — C. 200.
161. *Vosko, S. H.* Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian Journal of Physics*. — 1980. — T. 58, № 8. — C. 1200–1211.
162. *Perdew, J. P.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B*. — 1981. — T. 23, № 10. — C. 5048–5079.
163. *Perdew, J. P.* Accurate density functional for the energy: real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole / J. P. Perdew // *Physical Review Letters*. — 1985. — T. 55, № 16. — C. 1665–1668.
164. *Becke, A. D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // *Physical Review A*. — 1988. — T. 38, № 6. — C. 3098–3100.
165. *Perdew, J. P.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // *Physical Review B*. — 1992. — T. 45, № 23. — C. 13244–13249.
166. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional / J. Sun [и др.] // *Nature Chemistry*. — 2016. — T. 8, № 9. — C. 831–836.
167. *Dirac, P. A. M.* Note on exchange phenomena in the Thomas atom / P. A. M. Dirac // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. — 1930. — T. 26, № 3. — C. 376–385.
168. *Gell-Mann, M.* Correlation energy of an electron gas at high density / M. Gell-Mann, K. A. Brueckner // *Physical Review*. — 1957. — T. 106, № 2. — C. 364–368.

169. *Ceperley, D. M.* Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // *Physical Review Letters*. — 1980. — Т. 45, № 7. — С. 566–569.
170. *Perdew, J. P.* Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. — 1996. — Т. 77, № 18. — С. 3865–3868.
171. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids / G. I. Csonka [и др.] // *Physical Review B*. — 2009. — Т. 79, № 15. — С. 155107.
172. *Luo, K.* A simple generalized gradient approximation for the noninteracting kinetic energy density functional / K. Luo, V. V. Karasiev, S. B. Trickey // *Physical Review B*. — 2018. — Т. 98, № 4. — С. 041111.
173. *Marques, M. A.* Libxc: a library of exchange and correlation functionals for density functional theory / M. A. Marques, M. J. Oliveira, T. Burnus // *Computer Physics Communications*. — 2012. — Т. 183, № 10. — С. 2272–2281.
174. Recent developments in libxc – a comprehensive library of functionals for density functional theory / S. Lehtola [и др.] // *SoftwareX*. — 2018. — Т. 7. — С. 1–5.
175. *Heyd, J.* Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Т. 118, № 18. — С. 8207–8215.
176. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2008. — Т. 100, № 13. — С. 136406.
177. *Phillips, J. C.* Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential / J. C. Phillips // *Physical Review*. — 1958. — Т. 112, № 3. — С. 685–695.
178. *Phillips, J. C.* New method for calculating wave functions in crystals and molecules / J. C. Phillips, L. Kleinman // *Physical Review*. — 1959. — Т. 116, № 2. — С. 287–294.

179. *Cohen, M. L.* The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application / M. L. Cohen, V. Heine // *Solid State Physics*. — Elsevier, 1970. — С. 37–248.
180. *Bloch, F.* Uber die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern / F. Bloch // *Zeitschrift fur Physik*. — 1929. — Т. 52, № 7/8. — С. 555–600.
181. *Chadi, D. J.* Special points in the Brillouin zone / D. J. Chadi, M. L. Cohen // *Physical Review B*. — 1973. — Т. 8, № 12. — С. 5747–5753.
182. *Monkhorst, H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Physical Review B*. — 1976. — Т. 13, № 12. — С. 5188–5192.
183. *Moreno, J.* Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells / J. Moreno, J. M. Soler // *Physical Review B*. — 1992. — Т. 45, № 24. — С. 13891–13898.
184. *Kochaev, A. I.* Anisotropic diffusion in symmetric tilt grain boundaries in bcc iron: A DFT study / A. I. Kochaev, P. E. L'vov // *Materialia*. — 2023. — Дек. — Т. 32. — С. 101953.
185. *Заводинский, В. Г.* Сравнительное моделирование поведения атомов благородных металлов в графитовых сланцах / В. Г. Заводинский, Е. А. Михайленко, А. И. Ханчук // *Георесурсы*. — 2012. — Т. 43, № 1. — С. 25–28.
186. *Давыдов, С.* Силы связи в твердых телах / С. Давыдов, О. Посредник. — СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009. — 96 с.
187. *Israelachvili, J. N.* Intermolecular and surface forces / J. N. Israelachvili. — Third. — Academic press, 2011.
188. *Yakoubi, A.* Structural and electronic properties of the Laves phase based on rare earth type BaM_2 ($M=Rh, Pd, Pt$) / A. Yakoubi, O. Baraka, B. Bouhafs // *Results in Physics*. — 2012. — Т. 2. — С. 58–65.

189. Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study / H. Shin [и др.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Т. 140, № 11. — С. 114702.
190. *Buschow, K. H. J.* The encyclopedia of materials: science and technology : Science and Technology / K. H. J. Buschow. — Pergamon, 2001. — С. 10000.
191. *Szwacki, N. G.* B₈₀ fullerene: an *ab initio* prediction of geometry, stability, and electronic Structure / N. G. Szwacki, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson // *Physical Review Letters*. — 2007. — Т. 98, № 16. — С. 166804.
192. *Drummond, N. D.* Electrically tunable band gap in silicene / N. D. Drummond, V. Zólyomi, V. I. Fal // *Physical Review B*. — 2012. — Т. 85, № 7. — С. 075423.
193. *Vierimaa, V.* Phosphorene under electron beam: from monolayer to one-dimensional chains / V. Vierimaa, A. V. Krasheninnikov, H.-P. Komsa // *Nanoscale*. — 2016. — Т. 8, № 15. — С. 7949—7957.
194. Borophene layers on an Al(111) surface – the finding of a borophene layer with hexagonal double chains and B₉ nonagons using *ab initio* calculations / J. Karthikeyan [и др.] // *Nanoscale*. — 2018. — Т. 10, № 36. — С. 17198—17205.
195. Hydrogen adsorption on graphene: a first principles study / V. V. Ivanovskaya [и др.] // *The European Physical Journal B*. — 2010. — Т. 76, № 3. — С. 481—486.
196. Highly stable two-dimensional metal-carbon monolayer with interpenetrating honeycomb structures / S. Li [и др.] // *npj 2D Materials and Applications*. — 2021. — Т. 5, № 1. — С. 52.
197. *Давыдов, С. Ю.* Энергия замещения атомов в системе эпитаксиальный графен-буферный слой-SiC-подложка / С. Ю. Давыдов // *Физика твердого тела*. — 2012. — Т. 54, № 4. — С. 821—827.

198. Charged point defects in the flatland: accurate formation energy calculations in two-dimensional materials / H.-P. Komsa [и др.] // *Physical Review X*. — 2014. — Т. 4, № 3. — С. 031044.
199. Structure, energetic stability and tunable electronic properties of $B_xC_yN_z$ armchair nanotubes: a theoretical study on the influence of diameter and local carbon concentration / J. P. Guedes [и др.] // *The European Physical Journal B*. — 2015. — Т. 88, № 9. — С. 236.
200. Diamane quasicrystals / L. A. Chernozatonskii [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2022. — Т. 572. — С. 151362.
201. Суетин, Д. В. Электронные и механические свойства, фазовая стабильности энергии образования точечных дефектов боронитрида Nb_2BN / Д. В. Суетин, И. Р. Шеин // *Физика твердого тела*. — 2017. — Т. 59, № 8. — С. 1459–1469.
202. *El-Mellouhi, F.* Self-vacancies in gallium arsenide: an *ab initio* calculation / F. El-Mellouhi, N. Mousseau // *Physical Review B*. — 2005. — Т. 71, № 12. — С. 125207.
203. Low temperature, pressureless sp^2 to sp^3 transformation of ultrathin, crystalline carbon films / F. Piazza [и др.] // *Carbon*. — 2019. — Т. 145. — С. 10–22.
204. Raman evidence for the successful synthesis of diamane / F. Piazza [и др.] // *Carbon*. — 2020. — Т. 169. — С. 129–133.
205. *Muniz, A. R.* Superlattices of fluorinated interlayer-bonded domains in twisted bilayer graphene / A. R. Muniz, D. Maroudas // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Т. 117, № 14. — С. 7315–7325.
206. Structure and stability of bilayer borophene: the roles of hexagonal holes and interlayer bonding / N. Gao [и др.] // *FlatChem*. — 2018. — Т. 7. — С. 48–54.
207. *Joshi, D. J.* Borophene as a rising star in materials chemistry: synthesis, properties and applications in analytical science and energy devices /

- D. J. Joshi, N. I. Malek, S. K. Kailasa // *New Journal of Chemistry*. — 2022. — Т. 46, № 10. — С. 4514—4533.
208. Low-dimensional boron structures based on icosahedron B_{12} / C. B. Kah [и др.] // *Nanotechnology*. — 2015. — Т. 26, № 40. — С. 405701.
209. *Kulish, V. V.* Surface reactivity and vacancy defects in single-layer borophene polymorphs / V. V. Kulish // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2017. — Т. 19, № 18. — С. 11273—11281.
210. Borophene with large holes / Y. Wang [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2020. — Т. 11, № 15. — С. 6235—6241.
211. Polymorphism of two-dimensional boron / E. S. Penev [и др.] // *Nano Letters*. — 2012. — Т. 12, № 5. — С. 2441—2445.
212. *Wang, V.* Lattice defects and the mechanical anisotropy of borophene / V. Wang, W. T. Geng // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2017. — Т. 121, № 18. — С. 10224—10232.
213. Structural defects, mechanical behaviors, and properties of two-dimensional materials / Z. Xiong [и др.] // *Materials*. — 2021. — Т. 14, № 5. — С. 1192.
214. Optical and thermoelectric properties of graphenylene and octagraphene nanotubes from first-principles calculations / A. I. Kochaev [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2021. — Т. 186. — С. 109999.
215. *Sibatov, R. T.* Asymmetric $X\text{MoSiN}_2$ ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) monolayers as novel promising 2D materials for nanoelectronics and photovoltaics / R. T. Sibatov, R. M. Meftakhutdinov, A. I. Kochaev // *Applied Surface Science*. — 2022. — Т. 585. — С. 152465.
216. Stability and electronic properties of two-dimensional silicene and germanene on graphene / Y. Cai [и др.] // *Physical Review B*. — 2013. — Т. 88, № 24. — С. 245408.

217. Vibrational properties of h-BN and h-BN-graphene heterostructures probed by inelastic electron tunneling spectroscopy / S. Jung [и др.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Т. 5, № 1. — С. 16642.
218. *Padilha, J. E.* Van der Waals heterostructure of phosphorene and graphene: tuning the Schottky barrier and doping by electrostatic gating / J. E. Padilha, A. Fazzio, A. J. R. da Silva // *Physical Review Letters*. — 2015. — Т. 114, № 6. — С. 066803.
219. *Ab initio* prediction of a silicene and graphene heterostructure as an anode material for Li- and Na-ion batteries / L. Shi [и др.] // *Journal Material Chemistry A*. — 2016. — Т. 4, № 42. — С. 16377–16382.
220. Graphene/hBN heterostructures as high-capacity cathodes with high voltage for next-generation aluminum batteries / P. Bhauriyal [и др.] // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Т. 123, № 7. — С. 3959–3967.
221. *Meftakhutdinov, R. M.* Graphenylene/Janus transition metal dichalcogenides $XMoY$ ($X \neq Y = S, Te, Se$) as novel van der Waals heterostructures for optoelectronic applications / R. M. Meftakhutdinov, A. I. Kochaev, R. T. Sibatov // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2022. — Т. 143. — С. 115305.
222. Interlayer binding energy of graphite: a mesoscopic determination from deformation / Z. Liu [и др.] // *Physical Review B*. — 2012. — Т. 85, № 20. — С. 205418.
223. Two-dimensional *n*-InSe/*p*-GeSe(SnS) van der Waals heterojunctions: high carrier mobility and broadband performance / С.-х. Xia [и др.] // *Physical Review B*. — 2018. — Т. 97, № 11. — С. 115416.
224. Large-gap Quantum spin Hall insulator in single layer bismuth monobromide Bi_4Br_4 / J.-J. Zhou [и др.] // *Nano Letters*. — 2014. — Т. 14, № 8. — С. 4767–4771.

225. Functionalizing graphene by embedded boron clusters / A. Quandt [и др.] // *Nanotechnology*. — 2008. — Т. 19, № 33. — С. 335707.
226. Stable and metallic borophene nanoribbons from first-principles calculations / Y. Liu [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2016. — Т. 4, № 26. — С. 6380—6385.
227. The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations / B. Peng [и др.] // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2016. — Т. 4, № 16. — С. 3592—3598.
228. Stability and strength of atomically thin borophene from first principles calculations / B. Peng [и др.] // *Materials Research Letters*. — 2017. — Т. 5, № 6. — С. 399—407.
229. Effect of oxygen doping on the stability and band structure of borophene nanoribbons / A. A. Kistanov [и др.] // *Chemical Physics Letters*. — 2019. — Т. 728. — С. 53—56.
230. Упругие характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном / Р. А. Браже [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т. 53, № 7. — С. 1406—1408.
231. First-principles investigation of bilayer fluorographene / J. Sivek [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Т. 116, № 36. — С. 19240—19245.
232. 2D supracrystals as a promising materials for planar nanoacoustoelectronics / A. I. Kochaev [и др.] // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2012. — Т. 345. — С. 012007.
233. *Kochaev, A. I.* Hypothetical planar and nanotubular crystalline structures with five interatomic bonds of Kepler nets type / A. I. Kochaev // *AIP Advances*. — 2017. — Т. 7, № 2. — С. 025202.
234. *Kochaev, A. I.* Elastic properties of noncarbon nanotubes as compared to carbon nanotubes / A. I. Kochaev // *Physical Review B*. — 2017. — Т. 96, № 15. — С. 155428.

235. Exploring the charge localization and band gap opening of borophene: a first-principles study / A. A. Kistanov [и др.] // *Nanoscale*. — 2018. — Т. 10, № 3. — С. 1403—1410.
236. *Grishakov, K.* The effects of doping on the electronic characteristics and adsorption behavior of silicon polyprismanes / K. Grishakov, K. Katin, M. Maslov // *Computation*. — 2020. — Т. 8, № 2. — С. 25.
237. Non-local density functional calculations of binding energies of carbon fullerenes C_n , with $n = 10, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110$ and 120 / N. Kurita [и др.] // *Chemical Physics Letters*. — 1992. — Т. 188, № 3/4. — С. 181—186.
238. *Erkoç, S.* Energetics of carbon nanotubes / S. Erkoç, S. Özkaymak // *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 1998. — Т. 4, № 3. — С. 331—333.
239. *Contreras, C. N.* Theoretical study of the electronic properties of fluorographene / C. N. Contreras, H. H. Coccoletzi, E. C. Anota // *Journal of Molecular Modeling*. — 2010. — Т. 17, № 8. — С. 2093—2097.
240. Molecular hyperdynamics coupled with the nonorthogonal tight-binding approach: implementation and validation / K. P. Katin [и др.] // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2020. — Т. 16, № 4. — С. 2065—2070.
241. Silicon rebirth: *ab initio* prediction of metallic sp^3 -hybridized silicon allotropes / K. P. Katin [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2020. — Т. 174. — С. 109480.
242. *Tarkowski, T.* Energy decomposition analysis of neutral and negatively charged borophenes / T. Tarkowski, J. A. Majewski, N. G. Szwacki // *FlatChem*. — 2018. — Т. 7. — С. 42—47.
243. *Tarkowski, T.* Structure of porous two-dimensional boron crystals / T. Tarkowski, N. G. Szwacki, M. Marchwiany // *Physical Review B*. — 2021. — Т. 104, № 19. — С. 195423.

244. *Harrison, W. A.* Solid state theory / W. A. Harrison. — McGraw-Hill, 1970.
245. *Harrison, W. A.* Energies of substitution and solution in semiconductors / W. A. Harrison, E. A. Kraut // *Physical Review B*. — 1988. — Т. 37, № 14. — С. 8244—8256.
246. *Bechstedt, F.* Lattice relaxation around substitutional defects in semiconductors / F. Bechstedt, W. A. Harrison // *Physical Review B*. — 1989. — Т. 39, № 8. — С. 5041—5050.
247. *Давыдов, С.* Расчет энергии замещения атомов кремния и углерода элементами III и V групп в карбиде кремния / С. Давыдов // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, № 2. — С. 235—242.
248. *Давыдов, С.* Простой модельный потенциал для описания упругих свойств однослойного графена / С. Давыдов // *Физика твердого тела*. — 2013. — Т. 55, № 4. — С. 813—815.
249. *Walle, C. G. V. de.* First-principles calculations for defects and impurities: applications to III-nitrides / C. G. V. de Walle, J. Neugebauer // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Т. 95, № 8. — С. 3851—3879.
250. *Das, T.* Long-range charge transfer and oxygen vacancy interactions in strontium ferrite / T. Das, J. D. Nicholas, Y. Qi // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2017. — Т. 5, № 9. — С. 4493—4506.
251. *Wang, L.* Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework / L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder // *Physical Review B*. — 2006. — Т. 73, № 19. — С. 195107.
252. *Huang, B.* Controlling doping in graphene through a SiC substrate: a first-principles study / B. Huang, H. J. Xiang, S.-H. Wei // *Physical Review B*. — 2011. — Т. 83, № 16. — С. 161405.
253. First-principle study of magnetism induced by vacancies in graphene / X. Q. Dai [и др.] // *The European Physical Journal B*. — 2011. — Т. 80, № 3. — С. 343—349.

254. *Francis, P.* The nonchalant magnetic ordering of vacancies in graphene / P. Francis, C. Majumder, S. Ghaisas // *Carbon*. — 2015. — Т. 91. — С. 358–369.
255. Electronic and magnetic properties of graphene, silicene and germanene with varying vacancy concentration / М. Ali [и др.] // *AIP Advances*. — 2017. — Т. 7, № 4. — С. 045308.
256. *Le, D.* Single-layer MoS₂ with sulfur vacancies: structure and catalytic application / D. Le, T. B. Rawal, T. S. Rahman // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Т. 118, № 10. — С. 5346–5351.
257. *Noh, J.-Y.* Stability and electronic structures of native defects in single-layer MoS₂ / J.-Y. Noh, H. Kim, Y.-S. Kim // *Physical Review B*. — 2014. — Т. 89, № 20. — С. 205417.
258. *Miralrio, A.* Electronic properties and enhanced reactivity of MoS₂ monolayers with substitutional gold atoms embedded into sulfur vacancies / A. Miralrio, E. R. Cortes, M. Castro // *Applied Surface Science*. — 2018. — Т. 455. — С. 758–770.
259. *Northrup, J. E.* Dopant and defect energetics: Si in GaAs / J. E. Northrup, S. B. Zhang // *Physical Review B*. — 1993. — Т. 47, № 11. — С. 6791–6794.
260. *Карпов, С.* Физика фононов : учебное пособие / С. Карпов. — СПб. : СПб-ГУ, 2006. — С. 129.
261. *Wallace, D. C.* Thermodynamics of crystals / D. C. Wallace, H. Callen // *American Journal of Physics*. — 1972. — Т. 40, № 11. — С. 1718–1719.
262. *Togo, A.* First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // *Scripta Materialia*. — 2015. — Т. 108. — С. 1–5.
263. *Born, M.* Dynamical theory of crystal lattices / М. Born, К. Huang. — Oxford: Clarendon Press, 1954.
264. *Федоров, Ф.* Теория упругих волн в кристаллах / Ф. Федоров. — М. : Наука, 1965. — 388 с.

265. Браже, Р. А. 2D-кристаллы с пятью межатомными связями типа сеток Кеплера / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. — 2016. — Т. 37, № 1. — С. 87—100.
266. Interaction of dopants and functional groups adsorbed on the carbon fullerenes: computational study / М. Salem [и др.] // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. — 2020. — Т. 124. — С. 114319.
267. Gimaldinova, M. *Ab initio* modeling of dynamic stability of silicon prismanes / M. Gimaldinova, A. Kochaev, M. Maslov // Letters on Materials. — 2020. — Т. 10, № 3. — С. 283—287.
268. Probing of neural networks as a bridge from *ab initio* relevant characteristics to differential scanning calorimetry measurements of high-energy compounds / N. V. Bondarev [и др.] // Physica Status Solidi – Rapid Research Letters. — 2021. — Т. 16, № 3. — С. 202100191.
269. Electronic and optical characteristics of graphene on the molybdenum ditelluride substrate under the uniform mechanical stress / P. A. Kulyamin [и др.] // Diamond and Related Materials. — 2023. — Т. 140. — С. 110547.
270. Thermal stability and vibrational properties of the 6,6,12-graphyne-based isolated molecules and two-dimensional crystal / E. S. Dolina [и др.] // Materials. — 2023. — Т. 16, № 5. — С. 1964.
271. Hypercubane covalent crystals: insight from density functional theory / M. M. Maslov [и др.] // Materials Today Communications. — 2023. — Т. 35. — С. 106146.
272. Diamanes from novel graphene allotropes: computational study on structures, stabilities and properties / К. Р. Катын [и др.] // FlatChem. — 2024. — Т. 44. — С. 100622.

273. *Fwalo, C.* Investigating the effectiveness of borophene on anchoring and influence on kinetics of sodium superoxide in sodium–oxygen batteries / C. Fwalo, A. I. Kochaev, R. Mapasha // *Journal of Energy Storage*. — 2024. — Т. 84. — С. 110977.
274. Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes / E. Hernández [и др.] // *Physical Review Letters*. — 1998. — Т. 80, № 20. — С. 4502–4505.
275. *Xin, Z.* Strain energy and Young’s modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory / Z. Xin, Z. Jianjun, O.-Y. Zhong-can // *Physical Review B*. — 2000. — Т. 62, № 20. — С. 13692–13696.
276. *Lu, J. P.* Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes / J. P. Lu // *Physical Review Letters*. — 1997. — Т. 79, № 7. — С. 1297–1300.
277. Mechanical properties of graphene nanoribbons / R. Faccio [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Т. 21, № 28. — С. 285304.
278. *Ab initio* study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene / G. V. Lier [и др.] // *Chemical Physics Letters*. — 2000. — Т. 326, № 1/2. — С. 181–185.
279. *Kudin, K. N.* C_2F , BN, and C nanoshell elasticity from *ab initio* computations / K. N. Kudin, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson // *Physical Review B*. — 2001. — Т. 64, № 23. — С. 235406.
280. *Cornwell, C.* Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression / C. Cornwell, L. Wille // *Solid State Communications*. — 1997. — Т. 101, № 8. — С. 555–558.
281. *Yakobson, B. I.* Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response / B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc // *Physical Review Letters*. — 1996. — Т. 76, № 14. — С. 2511–2514.

282. Глухова, О. Е. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок типа zigzag и armchair от геометрических параметров / О. Е. Глухова, О. А. Терентьев // Физика твердого тела. — 2006. — Т. 48, № 7. — С. 1329—1335.
283. Глухова, О. Эмпирическое моделирование продольного растяжения и сжатия графеновых наночастиц и нанолент / О. Глухова, А. Колесникова // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53, № 9. — С. 1855—1860.
284. Сиротин, Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. — М. : Наука, 1975. — 680 с.
285. Современная кристаллография. В 4 т. Т.4. / Б. Гречушников [и др.]. — М. : Наука, 1981. — 496 с. — 4 т.
286. Kochan, D. Model spin-orbit coupling Hamiltonians for graphene systems / D. Kochan, S. Irmer, J. Fabian // Physical Review B. — 2017. — Т. 95, № 16. — С. 165415.
287. Yu, Y.-X. Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage / Y.-X. Yu // Journal Material Chemistry A. — 2013. — Т. 1, № 43. — С. 13559.
288. Octagraphene as a versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes, unconventional fullerenes, and hydrogen storage / X.-L. Sheng [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Т. 112, № 7. — С. 074315.
289. Elastic: a universal tool for calculating elastic constants from first principles / R. Golezorkhtabar [и др.] // — 2010. — URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:56567009>.
290. ElasTool: An automated toolkit for elastic constants calculation / Z.-L. Liu [и др.] // Computer Physics Communications. — 2022. — Т. 270. — С. 108180.
291. Keating, P. N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure / P. N. Keating // Physical Review. — 1966. — Т. 145, № 2. — С. 637—645.

292. *Давыдов, С.* Оценки упругих характеристик графенов / С. Давыдов // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 10. — С. 2041—2042.
293. *Давыдов, С.* Об упругих характеристиках графена и силицена / С. Давыдов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 1. — С. 172—174.
294. *Давыдов, С.* Упругие свойства графена: модель китинга / С. Давыдов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 4. — С. 756—758.
295. *Давыдов, С.* Вклад π -связей в эффективные заряды, энергию когезии и силовые константы графеноподобных соединений / С. Давыдов // Физика твердого тела. — 2016. — Т. 58, № 2. — С. 392—400.
296. *Давыдов, С.* Упругие и фотоупругие характеристики графеноподобных соединений / С. Давыдов // Письма в журнал технической физики. — 2017. — Т. 43, № 5. — С. 53.
297. *Давыдов, С.* Упругие свойства графеноподобных соединений: модели Китинга и Харрисона / С. Давыдов, О. Посредник // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63, № 2. — С. 304.
298. *Давыдов, С. Ю.* Упругость 3D- и 2D-соединений XC (X=Si, Ge, Sn): модели Китинга и Харрисона / С. Ю. Давыдов // Физика твердого тела. — 2022. — Т. 64, № 6. — С. 619.
299. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика: учебное пособие: для вузов. В 10 т. Т. Vii. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 264 с.
300. *Tang, H.* Novel precursors for boron nanotubes: the competition of two-center and three-center bonding in boron sheets / H. Tang, S. Ismail-Beigi // Physical Review Letters. — 2007. — Т. 99, № 11. — С. 115501.
301. *Christoffel, E.* Ueber die Fortpflanzung von Stößen durch elastische feste Körper / E. Christoffel // Ann. di matematica pura ed applicata. — 1877. — Т. 8. — С. 193—243.

302. *Браже, Р. А.* Общий метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. — 2010. — Т. 15, № 3. — С. 115—125.
303. *Балакирев, М. А.* Волны в пьезокристаллах / М. А. Балакирев, И. А. Гилинский. — Новосибирск : Наука, 1982. — 242 с.
304. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика: учебное пособие: для вузов. В 10 т. Т. Viii. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. — 4-е изд., стереот. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 656 с.
305. *Lawson, A. W.* The vibration of piezoelectric plates / A. W. Lawson // Physical Review. — 1942. — Т. 62, № 1/2. — С. 71—76.
306. *Любимов, В. Н.* Учет пьезоэффекта в теории упругих волн для кристалло-различной симметрии / В. Н. Любимов // Доклады АН СССР. — 1969. — Т. 186, вып. 5. — С. 1055—1058.
307. *Brugger, K.* Pure modes for elastic waves in crystals / K. Brugger // Journal of Applied Physics. — 1965. — Т. 36, № 3. — С. 759—768.
308. *Kochaev, A. I.* Pure modes for elastic waves in crystals: mathematical modeling and search / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. — 2011. — Т. 220, № 1—4. — С. 199—207.
309. *Kochaev, A. I.* Mathematical modeling of elastic wave propagation in crystals: 3D-wave surfaces / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. — 2011. — Т. 222, № 1/2. — С. 193—198.
310. *Мэзон, У.* Физическая акустика. Методы и приборы ультразвуковых исследований. Т. I. Ч. А. / У. Мэзон. — М. : МИР, 1965. — С. 566.
311. *Фальковский, Л. А.* Динамические свойства графена / Л. А. Фальковский // Журнал экспериментальной и технической физики. — 2012. — Т. 142, № 3. — С. 560—573.

312. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering / M. Mohr [и др.] // *Physical Review B*. — 2007. — Т. 76, № 3. — С. 035439.
313. *Ипатов, А. Н.* Дисперсия изгибных волн в графене / А. Н. Ипатов, Д. А. Паршин, Д. А. Конюх // *Журнал экспериментальной и технической физики*. — 2021. — Т. 160, № 4. — С. 534—545.
314. *Ипатов, А. Н.* Дисперсия изгибных мод в мягких двумерных решетках / А. Н. Ипатов, Д. А. Паршин, Д. А. Конюх // *Журнал экспериментальной и технической физики*. — 2022. — Т. 161, № 1. — С. 40—52.
315. *Lu, Q.* Elastic bending modulus of monolayer graphene / Q. Lu, M. Arroyo, R. Huang // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2009. — Т. 42, № 10. — С. 102002.
316. Can a single-wall carbon nanotube be modeled as a thin shell? / J. Peng [и др.] // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2008. — Т. 56, № 6. — С. 2213—2224.
317. Resonance Raman spectroscopy of the radial breathing modes in carbon nanotubes / P. Araujo [и др.] // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2010. — Т. 42, № 5. — С. 1251—1261.
318. Radial breathing mode of carbon nanotubes subjected to axial pressure / X.-W. Lei [и др.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2011. — Т. 6, № 1. — С. 492.
319. An observation of the radial breathing mode in the Raman spectra of CVD-grown multi-wall carbon nanotubes / V. V. Bolotov [и др.] // *New Carbon Materials*. — 2015. — Т. 30, № 5. — С. 385—390.
320. *Браже, Р. А.* Метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах из 3D-поверхностей фазовых скоростей / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. — 2011. — Т. 17, № 1. — С. 116—125.

321. Браже, Р. А. Упругие волны в углеродных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53, № 8. — С. 1614—1617.
322. Браже, Р. А. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона планарных и нанотубулярных супракристаллических структур / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, В. С. Нефедов // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 7. — С. 1347—1349.
323. Браже, Р. А. Изгибные волны в графене и 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 7. — С. 1512—1514.
324. Браже, Р. А. Упругие и акустические характеристики углеродного супракристалла (C)_{СТО} / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 7. — С. 1384—1386.
325. Браже, Р. А. Пьезоэффект во фторографаноподобных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, № 10. — С. 1979—1981.
326. Браже, Р. А. Пьезоэффект в графеноподобных 2D-супракристаллах с нарушающей центросимметричность периодической перфорацией / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, № 9. — С. 1809—1812.
327. Браже, Р. А. Пьезопреобразователи для возбуждения упругих волн терагерцевого диапазона в графеноподобных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2014. — Т. 17, № 1. — С. 19—26.
328. Kochaev, A. I. Acoustical characteristics of single-walled noncarbon nanotubes: longitudinal and torsional waves / A. I. Kochaev, K. P. Katin, M. M. Maslov // Computational Condensed Matter. — 2019. — Т. 18. — С. 00350.

329. *Laissardiere, G. T. de.* Localization of Dirac electrons in rotated graphene bilayers / G. T. de Laissardiere, D. Mayou, L. Magaud // *Nano Letters*. — 2010. — Т. 10, № 3. — С. 804–808.
330. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov [и др.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2005. — Т. 102, № 30. — С. 10451–10453.
331. Two-dimensional fluorinated boron sheets: mechanical, electronic, and thermal properties / R. Pekož [и др.] // *ACS Omega*. — 2018. — Т. 3, № 2. — С. 1815–1822.
332. *Kunstmann, J.* Broad boron sheets and boron nanotubes: an *ab initio* study of structural, electronic, and mechanical properties / J. Kunstmann, A. Quandt // *Physical Review B*. — 2006. — Т. 74, № 3. — С. 035413.
333. High anisotropy of fully hydrogenated borophene / Z. Wang [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Т. 18, № 46. — С. 31424–31430.
334. Straintronics in graphene: extra large electronic band gap induced by tensile and shear strains / I. Y. Sahalianov [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — Т. 126, № 5. — С. 054302.
335. Intramolecular London dispersion interaction effects on gas-phase and solid-state structures of diamondoid dimers / A. A. Fokin [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — Т. 139, № 46. — С. 16696–16707.
336. Longest C–C single bond among neutral hydrocarbons with a bond length beyond 1.8 Å / Y. Ishigaki [и др.] // *Chem*. — 2018. — Т. 4, № 4. — С. 795–806.
337. *Brazhe, R. A.* Transverse piezo- and pyroelectric effects in 2D nanoallotropes of boron nitride caused by the ripple formation / R. A. Brazhe, D. A. Dolgov // *Physics of the Solid State*. — 2020. — Т. 62, № 8. — С. 1421–1425.
338. *Koskinen, P.* Self-passivating edge reconstructions of graphene / P. Koskinen, S. Malola, H. Hakkinen // *Physical Review Letters*. — 2008. — Т. 101, № 11. — С. 115502.

339. *Liu, H.* Band gap opening in bilayer silicene by alkali metal intercalation / H. Liu, N. Han, J. Zhao // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — Т. 26, № 47. — С. 475303.
340. Structural and electronic properties of T graphene: a two-dimensional carbon allotrope with tetrarings / Y. Liu [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2012. — Т. 108, № 22. — С. 225505.
341. *Tang, B.* Raman spectroscopic characterization of graphene / B. Tang, H. Guoxin, H. Gao // *Applied Spectroscopy Reviews*. — 2010. — Т. 45, № 5. — С. 369–407.
342. *Sen, R.* Modulation of electronic and transport properties of bilayer heterostructures: InSe/MoS₂ and InSe/h-BN as the prototype / R. Sen, K. Jatkar, P. Johari // *Physical Review B*. — 2020. — Т. 101, № 23. — С. 235425.
343. Elastic and nonlinear response of nanomechanical graphene devices / M. Annamalai [и др.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. — 2012. — Т. 22, № 10. — С. 105024.
344. Anomalous dynamical behavior of freestanding graphene membranes / M. L. Ackerman [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2016. — Т. 117, № 12. — С. 126801.
345. Lattice thermal conductivity of borophene from first principle calculation / H. Xiao [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Т. 7, № 1. — С. 45986.
346. *Sun, H.* First-principles study of thermal properties of borophene / H. Sun, Q. Li, X. G. Wan // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Т. 18, № 22. — С. 14927–14932.
347. *Liu, X.* Borophene-graphene heterostructures / X. Liu, M. C. Hersam // *Science Advances*. — 2019. — Т. 5, № 10. — eaax6444.
348. Electronic and magnetic properties of a BN sheet decorated with hydrogen and fluorine / J. Zhou [и др.] // *Physical Review B*. — 2010. — Т. 81, № 8. — С. 085442.

349. *Pumera, M.* Graphane and hydrogenated graphene / M. Pumera, C. H. A. Wong // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — Т. 42, № 14. — С. 5987.
350. Tuning hydrogen adsorption and electronic properties from graphene to fluorographane / G. R. Schleder [и др.] // *Physical Review Materials*. — 2020. — Т. 4, № 7. — С. 074005.
351. *Sofo, J. O.* Graphane: a two-dimensional hydrocarbon / J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber // *Physical Review B*. — 2007. — Т. 75, № 15. — С. 153401.
352. *Reshak, A. H.* Electronic and optical properties of chair-like and boat-like graphane / A. H. Reshak, S. Auluck // *RSC Advances*. — 2014. — Т. 4, № 70. — С. 37411–37418.
353. *Yazyev, O. V.* Defect-induced magnetism in graphene / O. V. Yazyev, L. Helm // *Physical Review B*. — 2007. — Т. 75, № 12. — С. 125408.
354. Flexibility of fluorinated graphene-based materials / I. Antonova [и др.] // *Materials*. — 2020. — Т. 13, № 5. — С. 1032.
355. *Xu, L.-C.* Hydrogenated borophene as a stable two-dimensional Dirac material with an ultrahigh Fermi velocity / L.-C. Xu, A. Du, L. Kou // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Т. 18, № 39. — С. 27284–27289.
356. Flat band carrier confinement in magic-angle twisted bilayer graphene / N. Tilak [и др.] // *Nature Communications*. — 2021. — Т. 12, № 1. — С. 4180.
357. AA-stacked borophene-graphene bilayer with covalent bonding: *ab initio* investigation of structural, electronic and elastic properties / A. I. Kochaev [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2020. — Т. 11, № 14. — С. 5668–5673.
358. *Абдуллаев, Н. А.* Особенности упругих свойств слоистых кристаллов / Н. А. Абдуллаев // *Физика твердого тела*. — 2006. — Т. 48, № 4. — С. 623–629.

359. Phonon stability and phonon transport of graphene-like borophene / Y. Yin [и др.] // *Nanotechnology*. — 2020. — Т. 31, № 31. — С. 315709.
360. Stabilization of porous borophene-graphene vertical heterostructure using unilateral hydrogenation / A. I. Kochaev [и др.] // *Materials Today Nano*. — 2022. — Т. 20. — С. 100247.
361. Ideal strength of silicon: an *ab initio* study / S. M.-M. Dubois [и др.] // *Physical Review B*. — 2006. — Т. 74, № 23. — С. 235203.
362. *Liu, F.* *Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension / F. Liu, P. Ming, J. Li // *Physical Review B*. — 2007. — Т. 76, № 6. — С. 064120.
363. *Silvi, B.* Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions / B. Silvi, A. Savin // *Nature*. — 1994. — Т. 371, № 6499. — С. 683–686.
364. ELF: the electron localization function / A. Savin [и др.] // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1997. — Т. 36, № 17. — С. 1808–1832.
365. *Gillespie, R. J.* Inorganic stereochemistry / R. J. Gillespie, R. S. Nyholm // *Quarterly Reviews, Chemical Society*. — 1957. — Т. 11, № 4. — С. 339.
366. *Fuentealba, P.* Chapter 5 understanding and using the electron localization function / P. Fuentealba, E. Chamorro, J. C. Santos // *Theoretical and Computational Chemistry*. — Elsevier, 2007. — С. 57–85.
367. *Soriano, M.* Theory of projections with nonorthogonal basis sets: partitioning techniques and effective hamiltonians / M. Soriano, J. J. Palacios // *Physical Review B*. — 2014. — Т. 90, № 7. — С. 075128.
368. *Liu, H.* Chemical doping of graphene / H. Liu, Y. Liu, D. Zhu // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — Т. 21, № 10. — С. 3335–3345.
369. *Latil, S.* Charge carriers in few-layer graphene films / S. Latil, L. Henrard // *Physical Review Letters*. — 2006. — Т. 97, № 3. — С. 036803.

370. Graphene p-n vertical tunneling diodes / S. Kim [и др.] // ACS Nano. — 2013. — Т. 7, № 6. — С. 5168—5174.
371. Graphene Q-switched distributed feedback fiber lasers with narrow linewidth approaching the transform limit / B. C. Yao [и др.] // Optics Express. — 2017. — Т. 25, № 7. — С. 8202—8211.
372. *Sipe, J. E.* Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation / J. E. Sipe, E. Ghahramani // Physical Review B. — 1993. — Т. 48, № 16. — С. 11705—11722.
373. *Griffiths, D. J.* Introduction to electrodynamics / D. J. Griffiths. — 3-е изд. — Prentice Hall, 1999.
374. *Kubo, R.* Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems / R. Kubo // Journal of the Physical Society of Japan. — 1957. — Т. 12, № 6. — С. 570—586.
375. *Greenwood, D. A.* The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals / D. A. Greenwood // Proceedings of the Physical Society. — 1958. — Т. 71, № 4. — С. 585—596.
376. *Bernardi, M.* Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials / M. Bernardi, M. Palumbo, J. C. Grossman // Nano Letters. — 2013. — Т. 13, № 8. — С. 3664—3670.
377. *Kwak, J. Y.* Absorption coefficient estimation of thin MoS₂ film using attenuation of silicon substrate Raman signal / J. Y. Kwak // Results in Physics. — 2019. — Т. 13. — С. 102202.
378. Thiophene-Tetrathia-Annulene monolayer (TTA-2D): a new 2D semiconductor material with indirect bandgap / R. M. Tromer [и др.] // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. — 2021. — Т. 129. — С. 114586.

379. *Lee, J.-U.* Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy / J.-U. Lee, D. Yoon, H. Cheong // *Nano Letters*. — 2012. — Т. 12, № 9. — С. 4444–4448.
380. Elastic properties of hydrogenated graphene / E. Cadelano [и др.] // *Physical Review B*. — 2010. — Т. 82, № 23. — С. 235414.
381. Two-dimensional materials with piezoelectric and ferroelectric functionalities / C. Cui [и др.] // *npj 2D Materials and Applications*. — 2018. — Т. 2, № 1. — С. 18.
382. *Chandratre, S.* Coaxing graphene to be piezoelectric / S. Chandratre, P. Sharma // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Т. 100, № 2. — С. 023114.
383. *Ong, M. T.* Engineered piezoelectricity in graphene / M. T. Ong, E. J. Reed // *ACS Nano*. — 2012. — Т. 6, № 2. — С. 1387–1394.
384. Piezoelectric properties in two-dimensional materials: simulations and experiments / R. Hinchet [и др.] // *Materials Today*. — 2018. — Т. 21, № 6. — С. 611–630.
385. A database to enable discovery and design of piezoelectric materials / M. de Jong [и др.] // *Scientific Data*. — 2015. — Т. 2, № 1. — С. 150053.
386. *Duerloo, K.-A. N.* Intrinsic piezoelectricity in two-dimensional materials / K.-A. N. Duerloo, M. T. Ong, E. J. Reed // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2012. — Т. 3, № 19. — С. 2871–2876.
387. Two-dimensional covalent crystals by chemical conversion of thin van der Waals materials / V. Sreepal [и др.] // *Nano Letters*. — 2019. — Т. 19, № 9. — С. 6475–6481.
388. Enhanced properties of covalently coupled borophene-graphene layers through fluorination and hydrogenation / A. I. Kochaev [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2021. — Т. 562. — С. 150150.
389. *Ab initio* study of hydrogen adsorption on metal-decorated borophene-graphene bilayer / K. S. Grishakov [и др.] // *Energies*. — 2021. — Т. 14, № 9. — С. 2473.

390. Interaction of pristine and novel graphene allotropes with copper nanoparticles: coupled density functional and molecular dynamics study / K. P. Katin [и др.] // *Diamond and Related Materials*. — 2023. — Т. 138. — С. 110190.
391. *Chernozatonskii, L. A.* BN diamane-like quasicrystal based on 30° twisted h-BN bilayers and its approximants: features of the atomic structure and electronic properties / L. A. Chernozatonskii, A. I. Kochaev // *Crystals*. — 2023. — Т. 13, № 3. — С. 421.
392. *Momma, K.* VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography*. — 2008. — Т. 41, № 3. — С. 653–658.
393. *Okhotnikov, K.* Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals / K. Okhotnikov, T. Charpentier, S. Cadars // *Journal of Cheminformatics*. — 2016. — Т. 8, № 1. — С. 17.
394. Atomic adsorption on graphene with a single vacancy: systematic DFT study through the periodic table of elements / I. A. Pašti [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Т. 20, № 2. — С. 858–865.
395. *Boyd, S.* Convex optimization / S. Boyd, L. Vandenberghe. — Cambridge University Press, 2004. — С. 730.
396. Solid-state nanopore systems: from materials to applications / Y. He [и др.] // *NPG Asia Materials*. — 2021. — Т. 13, № 1.
397. *Pedersen, A.* Atomic and electronic structures of a vacancy in amorphous silicon / A. Pedersen, L. Pizzagalli, H. Jónsson // *Physical Review B*. — 2020. — Т. 101, № 5. — С. 054204.
398. Vacancy-like defects in a-Si: a first principles study / C. Miranda [и др.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2004. — Т. 338–340. — С. 400–402.
399. Point defects stabilise cubic Mo-N and Ta-N / N. Koutná [и др.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2016. — Т. 49, № 37. — С. 375303.

400. *Bhatt, M. D.* Various defects in graphene: a review / M. D. Bhatt, H. Kim, G. Kim // *RSC Advances*. — 2022. — Т. 12, № 33. — С. 21520–21547.
401. The emergence and evolution of borophene / M. Ou [и др.] // *Advanced Science*. — 2021. — Т. 8, № 12. — С. 2001801.
402. Calculating the energy of vacancies and adatoms in a hexagonal SiC monolayer / A. A. Kuzubov [и др.] // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. — 2012. — Т. 86, № 7. — С. 1091–1095.
403. Disorder and defects are not intrinsic to boron carbide / S. Mondal [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Т. 6, № 1. — С. 19330.
404. Addressing the isomer cataloguing problem for nanopores in two-dimensional materials / A. G. Rajan [и др.] // *Nature Materials*. — 2019. — Т. 18, № 2. — С. 129–135.
405. Moiré diamonds based on the hydrogenated or fluorinated twisted bigraphene: the features of atomic and electronic structures, Raman and infrared spectra / L. A. Chernozatonskii [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2021. — Т. 537. — С. 148011.
406. Stabilization of graphene nanopore / J. Lee [и др.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2014. — Т. 111, № 21. — С. 7522–7526.
407. Porous graphene: properties, preparation, and potential applications / P. Xu [и др.] // *Chinese Science Bulletin*. — 2012. — Т. 57, № 23. — С. 2948–2955.
408. Computational discovery of new 2D materials using deep learning generative models / Y. Song [и др.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2021. — Т. 13, № 45. — С. 53303–53313.
409. Benchmarks for characterization of minima, transition states, and pathways in atomic, molecular, and condensed matter systems / S. T. Chill [и др.] // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2014. — Т. 10, № 12. — С. 5476–5482.

410. Experimental realization of two-dimensional boron sheets / B. Feng [и др.] // *Nature Chemistry*. — 2016. — Т. 8, № 6. — С. 563—568.
411. Experimental realization of honeycomb borophene / W. Li [и др.] // *Science Bulletin*. — 2018. — Т. 63, № 5. — С. 282—286.
412. New insights into the structure-nonlinear mechanical property relations for graphene allotropes / H. Sun [и др.] // *Carbon*. — 2016. — Т. 110. — С. 443—457.
413. *Gupta, S. K.* Electronic and phonon bandstructures of pristine few layer and metal doped graphene using first principles calculations / S. K. Gupta, H. R. Soni, P. K. Jha // *AIP Advances*. — 2013. — Т. 3, № 3. — С. 032117.
414. *Kurzman, J. A.* Hybrid functional electronic structure of PbPdO_2 , a small-gap semiconductor / J. A. Kurzman, M.-S. Miao, R. Seshadri // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2011. — Т. 23, № 46. — С. 465501.
415. Fundamental band gap and alignment of two-dimensional semiconductors explored by machine learning / Z. Zhu [и др.] // *Chinese Physics B*. — 2020. — Т. 29, № 4. — С. 046101.
416. Symmetry-driven band gap engineering in hydrogen functionalized graphene / J. H. Jørgensen [и др.] // *ACS Nano*. — 2016. — Т. 10, № 12. — С. 10798—10807.
417. *Антонова, И.* Стрейнтроника двумерных неорганических материалов для электронных и оптических приложений / И. Антонова // *Успехи физических наук*. — 2022. — Т. 192, № 6. — С. 609—641.
418. *Haines, J.* Synthesis and design of superhard materials / J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon // *Annual Review of Materials Research*. — 2001. — Т. 31, № 1. — С. 1—23.
419. *Cao, A.* Atomistic simulation study of brittle failure in nanocrystalline graphene under uniaxial tension / A. Cao, J. Qu // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Т. 102, № 7. — С. 071902.

420. Engineering MoS₂ nanomesh with holes and lattice defects for highly active hydrogen evolution reaction / Y. Li [и др.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2018. — Т. 239. — С. 537–544.
421. Spatially controlled epitaxial growth of 2D heterostructures via defect engineering using a focused He ion beam / M. Heilmann [и др.] // *npj 2D Materials and Applications*. — 2021. — Т. 5, № 1. — С. 70.
422. *Maslov, M. M.* On the thermal stability of tetrahedrane: tight-binding molecular dynamics study / M. M. Maslov, K. P. Katin // *Chemical Physics*. — 2011. — Т. 387, № 1–3. — С. 66–68.
423. Effect of the embedded atom on the electronic, optical properties and kinetic stability of [3,6]silaprismane / K. P. Katin [и др.] // *Chemical Physics*. — 2017. — Т. 487. — С. 59–66.
424. Kinetic stability and reactivity of silicon and fluorine-containing CL-20 derivatives / K. P. Katin [и др.] // *ChemistrySelect*. — 2019. — Т. 4, № 33. — С. 9659–9665.
425. Epitaxial growth of borophene on graphene surface towards efficient and broadband photodetector / Z. Wu [и др.] // *Nano Research*. — 2024. — № 17. — С. 3053–3060.
426. Covalent and van der Waals interactions in a vertical heterostructure composed of boron and carbon / A. I. Kochaev [и др.] // *Physical Review B*. — 2022. — Т. 105, № 23. — С. 235444.
427. On point perforating defects in bilayer structures / A. I. Kochaev [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2023. — Т. 25, № 44. — С. 30477–30487.
428. *Homaeigohar, S.* Graphene membranes for water desalination / S. Homaeigohar, M. Elbahri // *NPG Asia Materials*. — 2017. — Т. 9, № 8. — e427.

429. Brogioli, D. Extracting renewable energy from a salinity difference using a capacitor / D. Brogioli // *Physical Review Letters*. — 2009. — Т. 103, № 5. — С. 058501.
430. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube / A. Siria [и др.] // *Nature*. — 2013. — Т. 494. — С. 455—458.
431. A mechanical-electrokinetic battery using a nano-porous membrane / M.-C. Lu [и др.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. — 2006. — Т. 16, № 4. — С. 667—675.
432. Power generation from concentration gradient by reverse electro dialysis in ion-selective nanochannels / D.-K. Kim [и др.] // *Microfluidics and Nanofluidics*. — 2010. — Т. 9, № 6. — С. 1215—1224.
433. Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators / J. Feng [и др.] // *Nature*. — 2016. — Т. 536. — С. 197—200.
434. Strong electroosmotic coupling dominates ion conductance of 1.5 nm diameter carbon nanotube porins / Y.-C. Yao [и др.] // *ACS Nano*. — 2019. — Т. 13, № 11. — С. 12851—12859.
435. Stability and synthesis of 2D metals and alloys: a review / T. Wang [и др.] // *Materials Today Advances*. — 2020. — Т. 8. — С. 100092.
436. Yield, variability, reliability, and stability of two-dimensional materials based solid-state electronic devices / M. Lanza [и др.] // *Nature Communications*. — 2020. — Т. 11, № 1. — С. 5689.
437. Flexible iontronics based on 2D nanofluidic material / D. Wei [и др.] // *Nature Communications*. — 2022. — Т. 13, № 1. — С. 4965.
438. Ion-to-ion amplification through an open-junction ionic diode / S.-M. Lim [и др.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2019. — Т. 116, № 28. — С. 13807—13815.

439. *Liang, T.* Parametrization of a reactive many-body potential for Mo–S systems / T. Liang, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott // *Physical Review B*. — 2009. — T. 79, № 24. — C. 245110.
440. *Henkelman, G.* A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson // *Computational Materials Science*. — 2006. — T. 36, № 3. — C. 354–360.
441. *Tang, W.* A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias / W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — T. 21, № 8. — C. 084204.
442. Functionalization of monolayer MoS₂ by substitutional doping: a first-principles study / Q. Yue [и др.] // *Physics Letters A*. — 2013. — T. 377, № 19/20. — C. 1362–1367.
443. *Abascal, J. L. F.* A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 / J. L. F. Abascal, C. Vega // *The Journal of Chemical Physics*. — 2005. — T. 123, № 23. — C. 234505.
444. *Ciccotti, G.* Molecular dynamics simulation of rigid molecules / G. Ciccotti, J. Ryckaert // *Computer Physics Reports*. — 1986. — T. 4, № 6. — C. 346–392.
445. Boron substituted graphene: energy landscape for hydrogen adsorption / L. Firlej [и др.] // *Adsorption*. — 2009. — T. 15, № 3. — C. 312–317.
446. Fabrication of nanopores in polycrystalline boron-nitride nanosheet by using Si, SiC and diamond clusters bombardment / R. Abadi [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2018. — T. 145. — C. 280–290.
447. *Joung, I. S.* Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations / I. S. Joung, T. E. Cheatham // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2008. — T. 112, № 30. — C. 9020–9041.

448. *Farimani, A. B.* Spatial diffusion of water in carbon nanotubes: from fickian to ballistic motion / A. B. Farimani, N. R. Aluru // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2011. — T. 115, № 42. — C. 12145–12149.
449. *Wu, Y.* Hexagonal boron nitride and water interaction parameters / Y. Wu, L. K. Wagner, N. R. Aluru // *The Journal of Chemical Physics.* — 2016. — T. 144, № 16. — C. 164118.
450. *Wu, Y.* Graphitic carbon–water nonbonded interaction parameters / Y. Wu, N. R. Aluru // *The Journal of Physical Chemistry B.* — 2013. — T. 117, № 29. — C. 8802–8813.
451. *Elber, R.* SHAKE parallelization / R. Elber, A. P. Ruymgaart, B. Hess // *The European Physical Journal Special Topics.* — 2011. — T. 200, № 1. — C. 211–223.
452. *Kochaev, A. I.* On ionic transport through pores in a borophene–graphene membrane / A. I. Kochaev, K. P. Katin, M. M. Maslov // *Materials Today Chemistry.* — 2023. — T. 30. — C. 101512.

Приложение А

Решение системы (4.39) для класса 4

$$\begin{aligned}
 & (c_{11} - c_{12} - 2c_{33}) (\cos^3 \varphi \sin \varphi - \sin^3 \varphi \cos \varphi) = \\
 & = c_{13} (\cos^4 \varphi + \sin^4 \varphi - 6\cos^2 \varphi \sin^2 \varphi); \\
 & \frac{1}{4} (c_{11} - c_{12} - 2c_{33}) \sin 4\varphi = \frac{1}{4} c_{13} (3 + \cos 4\varphi) - \frac{3}{2} (1 - \cos^2 2\varphi); \\
 & \frac{1}{4} (c_{11} - c_{12} - 2c_{33}) \sin 4\varphi = \frac{1}{4} c_{13} (3 + \cos 4\varphi) - \frac{3}{2} \left(1 - \left(\frac{1 + \cos 4\varphi}{2}\right)\right); \\
 & \frac{1}{4} (c_{11} - c_{12} - 2c_{33}) \sin 4\varphi = c_{13} \cos 4\varphi; \\
 & \operatorname{tg} 4\varphi = \frac{4c_{13}}{c_{11} - c_{12} - 2c_{33}}; \\
 & \varphi = \frac{1}{4} \arctan \left(\frac{4c_{13}}{c_{11} - c_{12} - 2c_{33}} \right) + \pi \frac{n}{4}, \quad n \in Z.
 \end{aligned}$$

Некоторые элементы матрицы эффективных модулей упругости

$$\begin{aligned}
 \bar{c}_{1111}^d & = \\
 & = n_1 [n_1^3 \bar{c}_{11} + n_2^3 \bar{c}_{23} + n_3^3 \bar{c}_{35} + 3n_1^2 n_2 \bar{c}_{16} + 3n_1^3 n_3 \bar{c}_{15} + n_2^2 n_1 (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{66}) + \\
 & + n_1 n_2 n_3 (4\bar{c}_{56} + 2\bar{c}_{14}) + n_3^2 n_1 (\bar{c}_{31} + 2\bar{c}_{55}) + n_2^2 n_3 (\bar{c}_{25} + 2\bar{c}_{46}) + n_3^2 n_2 (\bar{c}_{36} + 2\bar{c}_{45})] + \\
 & + n_2 [n_1^3 \bar{c}_{16} + n_2^3 \bar{c}_{22} + n_3^3 \bar{c}_{34} + n_1^2 n_2 (\bar{c}_{12} + 2\bar{c}_{66}) + n_1^3 n_3 (\bar{c}_{14} + 2\bar{c}_{56}) + 3n_2^2 n_1 \bar{c}_{26}) + \\
 & + n_1 n_2 n_3 (4\bar{c}_{46} + 2\bar{c}_{25}) + n_3^2 n_1 (\bar{c}_{36} + 2\bar{c}_{45}) + 3n_2^2 n_3 \bar{c}_{24} + n_3^2 n_2 (\bar{c}_{32} + 2\bar{c}_{44})] + \\
 & + n_3 [n_1^3 \bar{c}_{15} + n_2^3 \bar{c}_{24} + n_3^3 \bar{c}_{33} + n_1^2 n_2 (\bar{c}_{14} + 2\bar{c}_{56}) + n_1^3 n_3 (\bar{c}_{13} + 2\bar{c}_{55}) + n_2^2 n_1 (\bar{c}_{25} + 2\bar{c}_{46}) \\
 & + n_1 n_2 n_3 (4\bar{c}_{45} + 2\bar{c}_{36}) + 3n_3^2 n_1 \bar{c}_{35} + n_2^2 n_3 (\bar{c}_{23} + 2\bar{c}_{44}) + 3n_3^2 n_2 \bar{c}_{34}];
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{c}_{2121}^d & = \\
 & = u_1^2 [n_1^2 \bar{c}_{11} + n_2^2 \bar{c}_{66} + n_3^2 \bar{c}_{55} + 2n_1 n_2 \bar{c}_{16} + 2n_1 n_3 \bar{c}_{15} + 2n_2 n_3 \bar{c}_{56}] + \\
 & + u_2^2 [n_1^2 \bar{c}_{66} + n_2^2 \bar{c}_{22} + n_3^2 \bar{c}_{44} + 2n_1 n_2 \bar{c}_{26} + 2n_1 n_3 \bar{c}_{46} + 2n_2 n_3 \bar{c}_{24}] + \\
 & + u_3^2 [n_1^2 \bar{c}_{55} + n_2^2 \bar{c}_{44} + n_3^2 \bar{c}_{33} + 2n_1 n_2 \bar{c}_{45} + 2n_1 n_3 \bar{c}_{35} + 2n_2 n_3 \bar{c}_{34}] +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2u_1u_2[n_1^2\bar{c}_{16} + n_2^2\bar{c}_{26} + n_3^2\bar{c}_{45} + n_1n_2(\bar{c}_{12} + \bar{c}_{66}) + n_1n_3(\bar{c}_{14} + \bar{c}_{56}) + n_2n_3(\bar{c}_{25} + \bar{c}_{46})] + \\
& + 2u_1u_3[n_1^2\bar{c}_{15} + n_2^2\bar{c}_{46} + n_3^2\bar{c}_{35} + n_1n_2(\bar{c}_{14} + \bar{c}_{56}) + n_1n_3(\bar{c}_{13} + \bar{c}_{55}) + n_2n_3(\bar{c}_{36} + \bar{c}_{45})] + \\
& + 2u_2u_3[n_1^2\bar{c}_{56} + n_2^2\bar{c}_{24} + n_3^2\bar{c}_{34} + n_1n_2(\bar{c}_{25} + \bar{c}_{46}) + n_1n_3(\bar{c}_{36} + \bar{c}_{45}) + n_2n_3(\bar{c}_{23} + \bar{c}_{44})].
\end{aligned}$$

Приложение Б

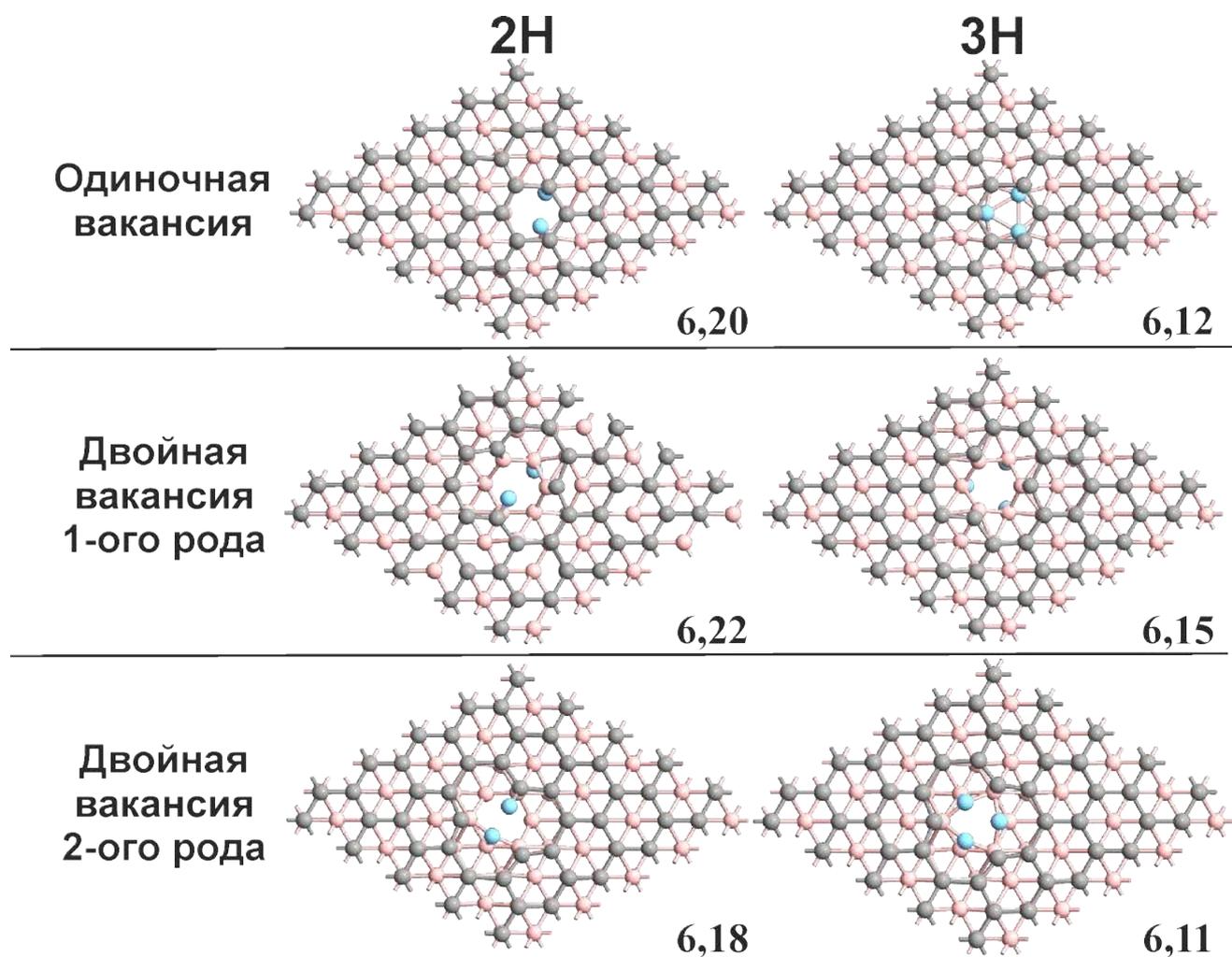


Рисунок Б.1 — Оптимизированные атомные конфигурации пассивированных водородом со стороны борофена вакансионных дефектов в борофен-графеновой гетероструктуре. Числа при рисунках указывают на средние значения энергии когезии в эВ/атом.

Приложение В

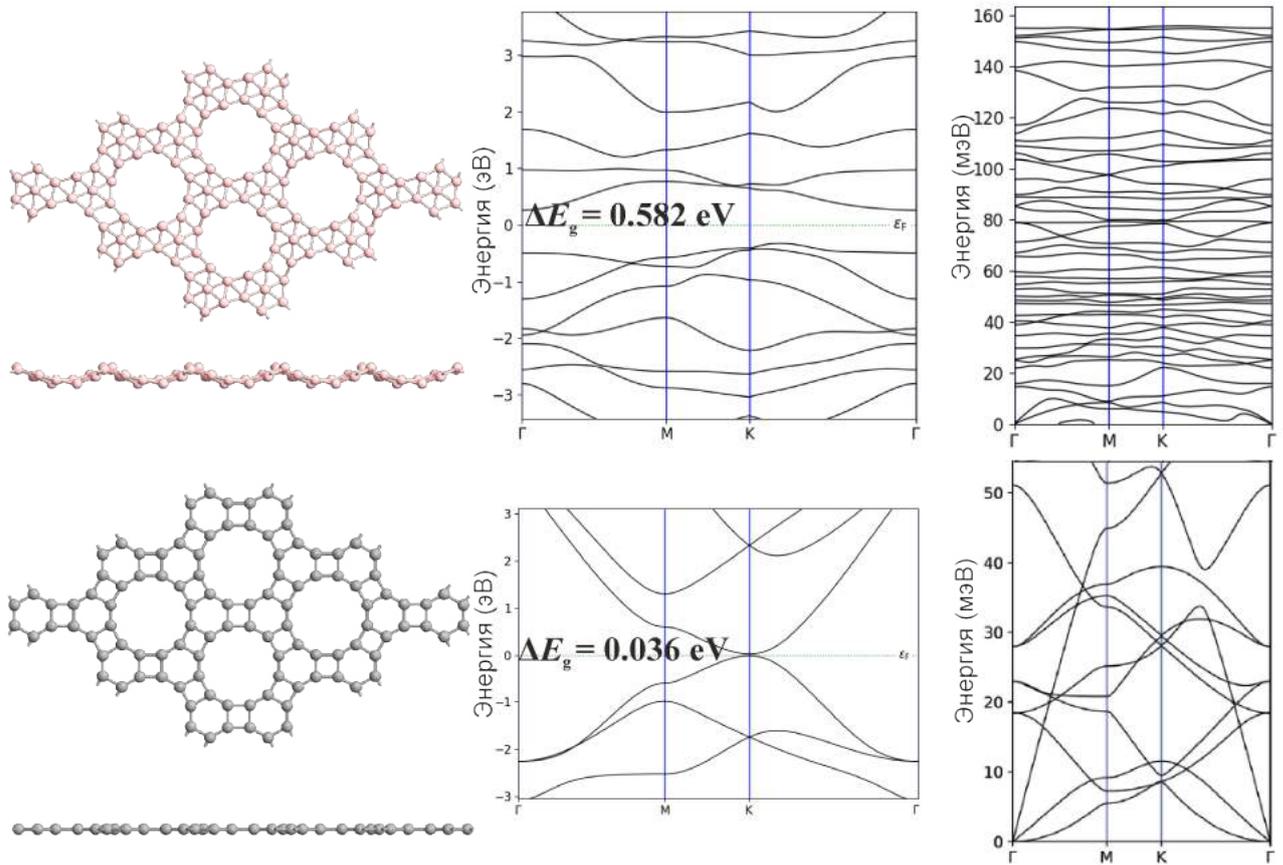


Рисунок В.1 — Оптимизированные атомные конфигурации (слева), электронные (по центру) и фоновые (справа) энергетические спектры перфорированного борофена (сверху) и графенилена (снизу) в отдельности. Числа на электронных спектрах указывают на значения ширины запрещенной зоны.

Приложение Г

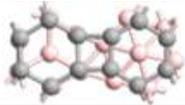
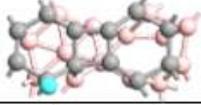
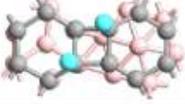
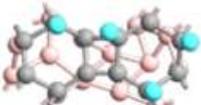
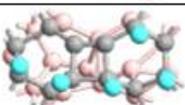
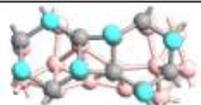
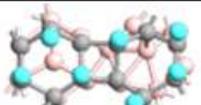
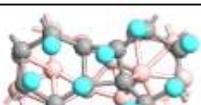
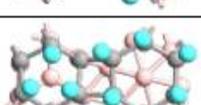
Формула	Число атомов водорода	Вид ЭЯ	E_{coh} (эВ/атом)	$\Delta E_{\text{г}}$ (эВ)
$\text{BCH}_{0.00}$	0		6.27	0.035
$\text{BCH}_{0.04}$	1		4.60	0.000
$\text{BCH}_{0.08}$	2		4.53	0.382
$\text{BCH}_{0.12}$	3		4.46	0.000
$\text{BCH}_{0.15}$	4		4.46	0.661
$\text{BCH}_{0.19}$	5		4.38	0.000
$\text{BCH}_{0.23}$	6		4.39	0.865
$\text{BCH}_{0.27}$	7		4.30	0.000
$\text{BCH}_{0.31}$	8		4.22	1.763
$\text{BCH}_{0.35}$	9		4.12	0.000

Рисунок Г.1 – Формульные обозначения, оптимизированные атомные конфигурации, значения энергий когезии и ширины запрещенной зоны гидрированных борофен-графениленовых гетероструктур в зависимости от количества адсорбированных атомов водорода.

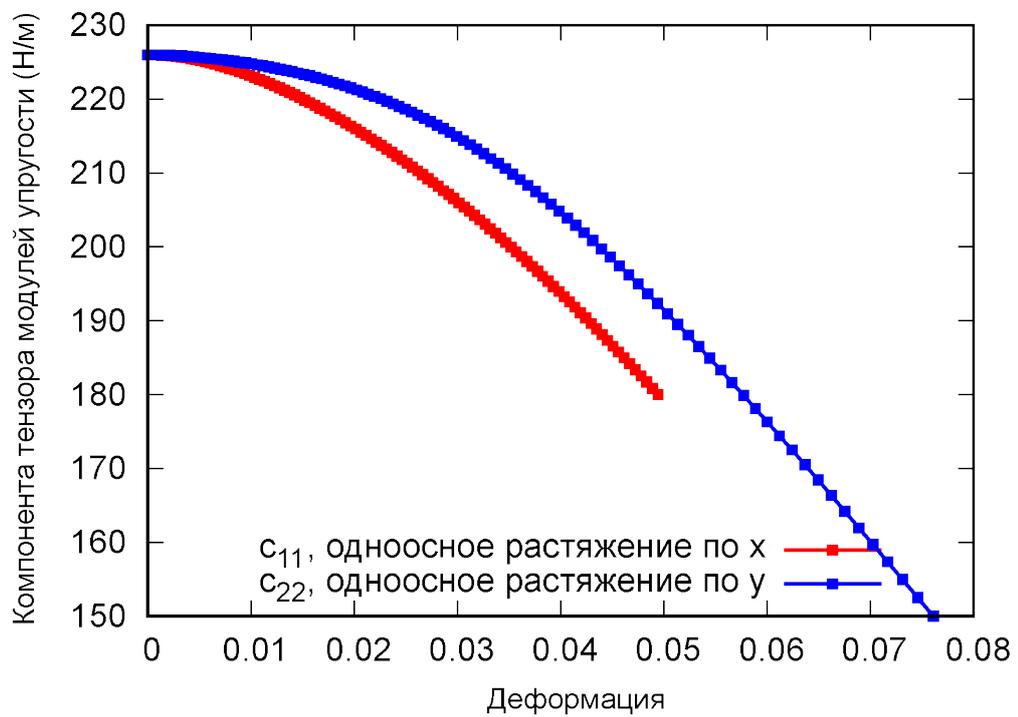


Рисунок Г.2 — Зависимость упругой постоянной c_{11} борофен-графенилена от одноосного растяжения вдоль оси x (красная линия) и зависимость упругой постоянной c_{22} от одноосного растяжения вдоль оси y (синяя линия).

Приложение Д

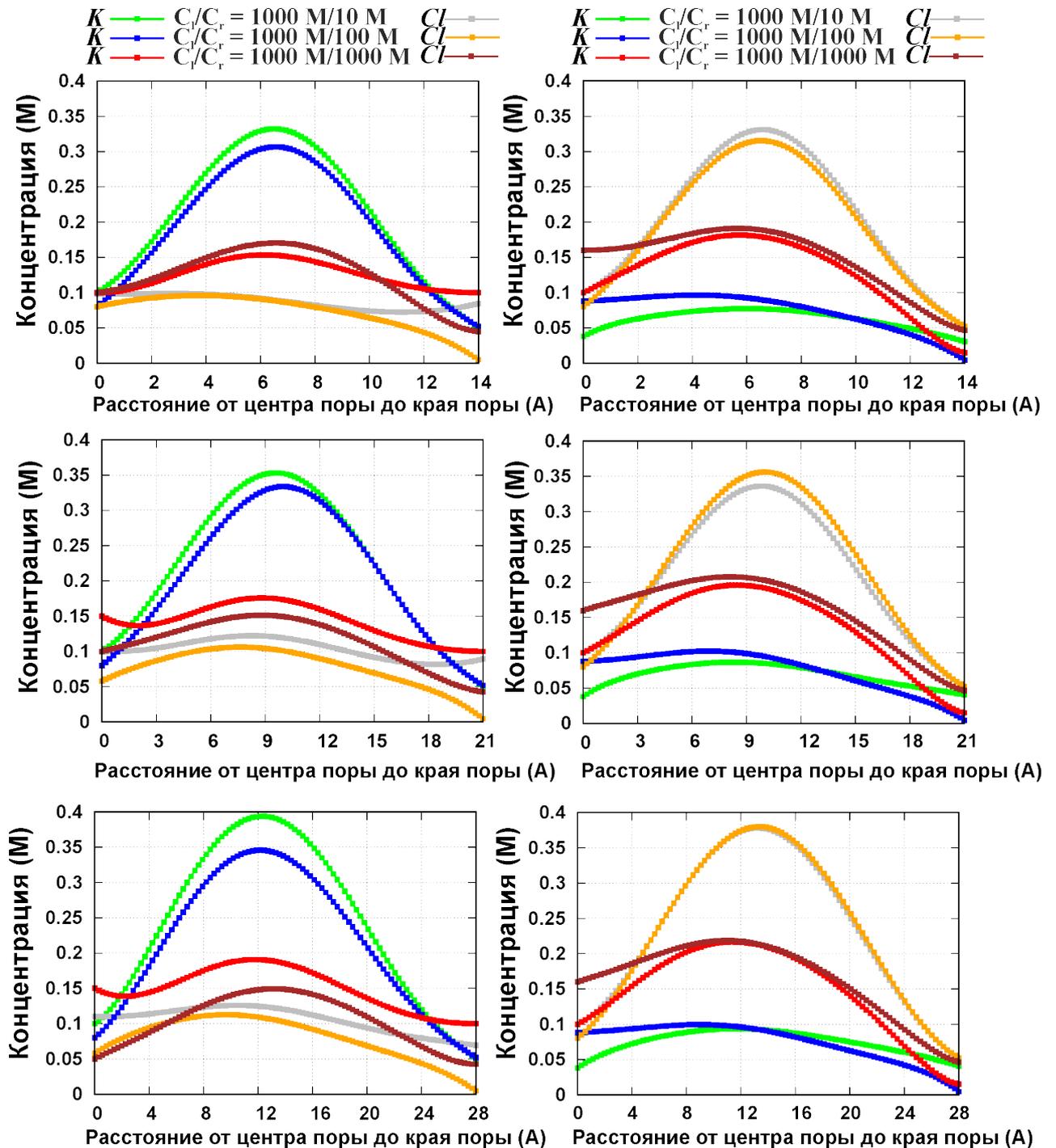


Рисунок Д.1 — Концентрации достигших и перешедших нанопору ионов калия и ионов хлора в зависимости от расстояния от центра до ее края. Поры различного диаметра проделаны в чистой борофен-графеновой ВГ.

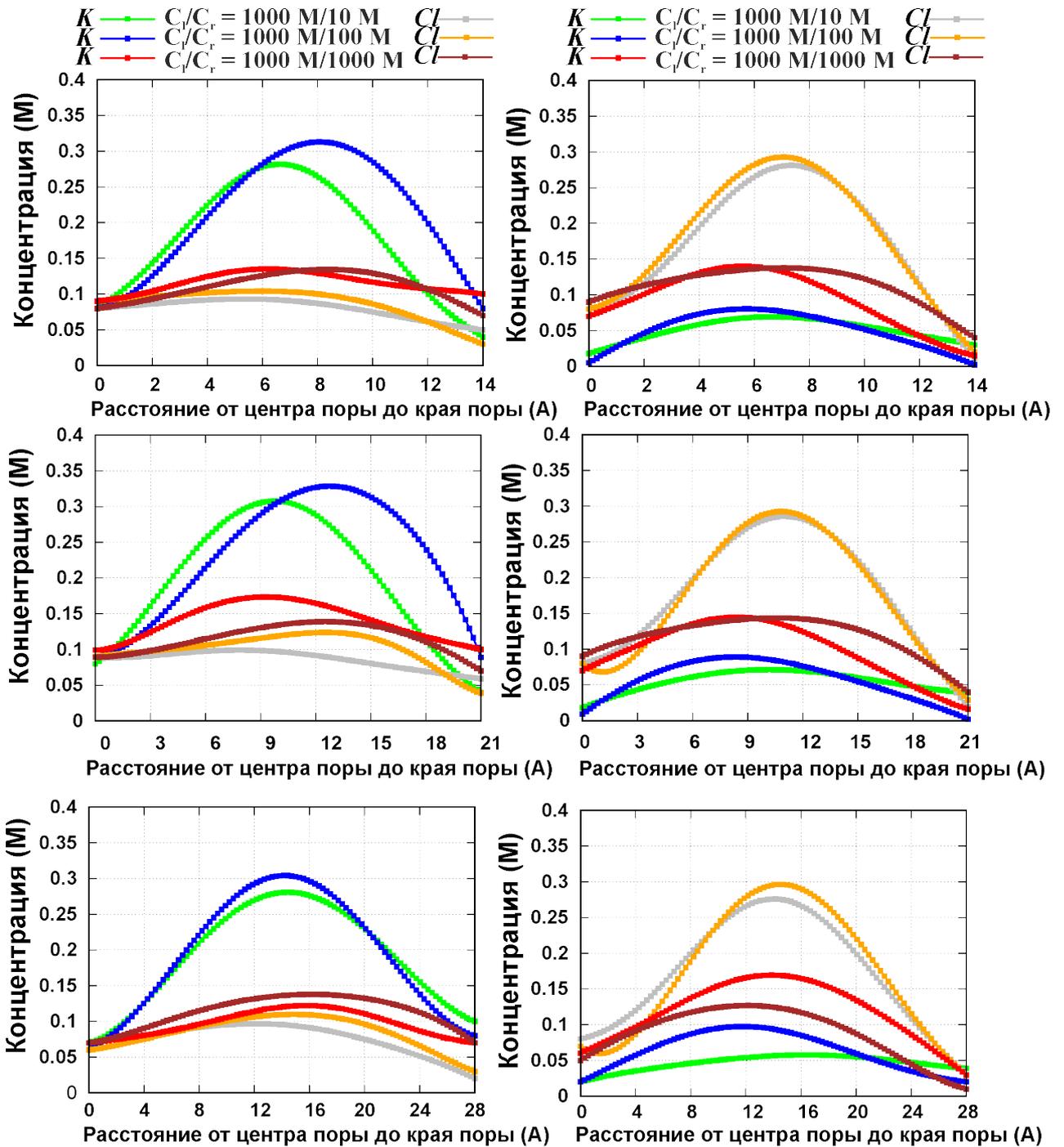


Рисунок Д.2 — Концентрации достигших и перешедших нанопору ионов калия и ионов хлора в зависимости от расстояния от центра до ее края. Поры различного диаметра проделаны в гидрированной борофен-графеновой ВГ.

Приложение Е

Публикации по теме диссертации

**Перечень основных публикаций по теме диссертационного
исследования из списка ВАК**

Статьи в журналах, индексируемых в *Web of Science* или *SCOPUS*:

- E1 *Kochaev, A. I.* On ionic transport through pores in a borophene–graphene membrane / A. I. Kochaev, K. P. Katin, M. M. Maslov // *Materials Today Chemistry*. – 2023. – Т. 30. – С. 101512.
- E2 On point perforating defects in bilayer structures / A. I. Kochaev [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – Т. 25, № 44. – С. 30477–30487.
- E3 Covalent and van der Waals interactions in a vertical heterostructure composed of boron and carbon / A. I. Kochaev [и др.] // *Physical Review B*. – 2022. – Т. 105, № 23. – С. 235444.
- E4 Stabilization of porous borophene-graphene vertical heterostructure using unilateral hydrogenation / A. I. Kochaev [и др.] // *Materials Today Nano*. – 2022. – Т. 20. – С. 100247.
- E5 Enhanced properties of covalently coupled borophene-graphene layers through fluorination and hydrogenation / A. I. Kochaev [и др.] // *Applied Surface Science*. – 2021. – Т. 562. – С. 150150.
- E6 Optical and thermoelectric properties of graphenylene and octagraphene nanotubes from first-principles calculations / A. I. Kochaev [и др.] // *Computational Materials Science*. – 2021. – Т. 186. – С. 109999.
- E7 AA-stacked borophene-graphene bilayer with covalent bonding: *ab initio* investigation of structural, electronic and elastic properties / A. I. Kochaev

- [и др.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – Т. 11, № 14. – С. 5668–5673.
- E8 *Kochaev, A. I.* Hypothetical planar and nanotubular crystalline structures with five interatomic bonds of Kepler nets type / A. I. Kochaev // AIP Advances. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 025202.
- E9 *Kochaev, A. I.* Mathematical modeling of elastic wave propagation in crystals: 3D-wave surfaces / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. – 2011. – Т. 222, № 1/2. – С. 193–198.
- E10 *Kochaev, A. I.* Pure modes for elastic waves in crystals: mathematical modeling and search / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. – 2011. – Т. 220, № 1–4. – С. 199–207.
- E11 *Kochaev, A. I.* Acoustical characteristics of single-walled noncarbon nanotubes: longitudinal and torsional waves / A. I. Kochaev, K. P. Katin, M. M. Maslov // Computational Condensed Matter. – 2019. – Т. 18. – С. 00350.
- E12 *Kochaev, A. I.* Elastic properties of noncarbon nanotubes as compared to carbon nanotubes / A. I. Kochaev // Physical Review B. – 2017. – Т. 96, № 15. – С. 155428.
- E13 2D supracrystals as a promising materials for planar nanoacoustoelectronics / A. I. Kochaev [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – Т. 345. – С. 012007.
- E14 Interaction of dopants and functional groups adsorbed on the carbon fullerenes: computational study / M. Salem [и др.] // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2020. – Т. 124. – С. 114319.
- E15 *Gimaldinova, M.* *Ab initio* modeling of dynamic stability of silicon prismanes / M. Gimaldinova, A. Kochaev, M. Maslov // Letters on Materials. – 2020. – Т. 10, № 3. – С. 283–287.
- E16 Probing of neural networks as a bridge from *ab initio* relevant characteristics to differential scanning calorimetry measurements of high-energy

- compounds / N. V. Bondarev [и др.] // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. – 2021. – Т. 16, № 3. – С. 202100191.
- E17 Moiré and non-twisted sp^3 -hybridized structures based on hexagonal boron nitride bilayers: *ab initio* insight into infrared and Raman spectra, bands structures and mechanical properties / L. A. Chernozatonskii [и др.] // *Applied Surface Science*. – 2022. – Т. 606. – С. 154909.
- E18 *Sibatov, R. T.* Asymmetric XMoSiN₂ (X = S, Se, Te) monolayers as novel promising 2D materials for nanoelectronics and photovoltaics / R. T. Sibatov, R. M. Meftakhutdinov, A. I. Kochaev // *Applied Surface Science*. – 2022. – Т. 585. – С. 152465.
- E19 *Meftakhutdinov, R. M.* Graphenylene/Janus transition metal dichalcogenides XMoY (X = Y = S, Te, Se) as novel van der Waals heterostructures for optoelectronic applications / R. M. Meftakhutdinov, A. I. Kochaev, R. T. Sibatov // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2022. – Т. 143. – С. 115305.
- E20 Moiré M-nitridanes (M = Al, B, Ga) analogues of carbon diamanes: *ab initio* investigation of atomic structures, electronic, and mechanical properties / L. A. Chernozatonskii [и др.] // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2023. – Т. 5, № 10. – С. 5677–5686.
- E21 Electronic and optical characteristics of graphene on the molybdenum ditelluride substrate under the uniform mechanical stress / P. A. Kulyamin [и др.] // *Diamond and Related Materials*. – 2023. – Т. 140. – С. 110547.
- E22 Thermal stability and vibrational properties of the 6,6,12-graphyne-based isolated molecules and two-dimensional crystal / E. S. Dolina [и др.] // *Materials*. – 2023. – Т. 16, № 5. – С. 1964.
- E23 Hypercubane covalent crystals: insight from density functional theory / M. M. Maslov [и др.] // *Materials Today Communications*. – 2023. – Т. 35. – С. 106146.

- E24 Diamanes from novel graphene allotropes: computational study on structures, stabilities and properties / K. P. Katin [и др.] // FlatChem. – 2024. – Т. 44. – С. 100622.
- E25 *Fwalo, C.* Investigating the effectiveness of borophene on anchoring and influence on kinetics of sodium superoxide in sodium–oxygen batteries / C. Fwalo, A. I. Kochaev, R. Mapasha // Journal of Energy Storage. – 2024. – Т. 84. – С. 110977.
- E26 Упругие характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном / Р. А. Браже [и др.] // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1406–1408.
- E27 *Браже, Р. А.* Упругие волны в углеродных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1614–1617.
- E28 *Браже, Р. А.* Модуль Юнга и коэффициент Пуассона планарных и нанотубулярных супракристаллических структур / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, В. С. Нефедов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 7. – С. 1347–1349.
- E29 *Браже, Р. А.* Изгибные волны в графене и 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 7. – С. 1512–1514.
- E30 *Браже, Р. А.* Упругие и акустические характеристики углеродного супракристалла (C)_{СТО} / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 7. – С. 1384–1386.
- E31 *Браже, Р. А.* Пьезоэффект во фторографаноподобных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 10. – С. 1979–1981.
- E32 *Браже, Р. А.* Пьезоэффект в графеноподобных 2D-супракристаллах с нарушающей центросимметричность периодической перфорацией / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 9. – С. 1809–1812.

- E33 *Ab initio* study of hydrogen adsorption on metal-decorated borophene-graphene bilayer / K. S. Grishakov [и др.] // *Energies*. – 2021. – Т. 14, № 9. – С. 2473.
- E34 Interaction of pristine and novel graphene allotropes with copper nanoparticles: coupled density functional and molecular dynamics study / K. P. Katin [и др.] // *Diamond and Related Materials*. – 2023. – Т. 138. – С. 110190.
- E35 *Chernozatonskii, L. A.* BN diamane-like quasicrystal based on 30° twisted h-BN bilayers and its approximants: features of the atomic structure and electronic properties / L. A. Chernozatonskii, A. I. Kochaev // *Crystals*. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 421.
- E36 *Meftakhutdinov, R. M.* Graphenylene nanoribbons: electronic, optical and thermoelectric properties from first-principles calculations / R. M. Meftakhutdinov, R. T. Sibatov, A. I. Kochaev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – Т. 32, № 34. – С. 345301.
- E37 First-principles study of graphenylene/MoX₂ (X = S, Te, and Se) van der Waals heterostructures / R. M. Meftakhutdinov [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Т. 23, № 26. – С. 14315–14324.

Статьи в журналах из списка ВАК, индексируемых в РИНЦ:

- E38 *Браже, Р. А.* 2D-кристаллы с пятью межатомными связями типа сеток Кеплера / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. – 2016. – Т. 37, № 1. – С. 87–100.
- E39 *Браже, Р. А.* Пьезопреобразователи для возбуждения упругих волн тера- герцевого диапазонов графеноподобных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. – 2014. – Т. 17, № 1. – С. 19–26.

- E40 *Браже, Р. А.* Метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах из 3D-поверхностей фазовых скоростей / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – Т. 17, № 1. – С. 116–125.
- E41 *Браже, Р. А.* Общий метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – Т. 15, № 3. – С. 115–125.

Свидетельства о гос. регистрации программ для ЭВМ:

- E42 *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.* Программа поиска направлений и скоростей распространения чистых мод упругих волн в кристаллах, в общем случае, обладающих пьезоэффектом / А. И. Кочаев. – № 2011614305 ; опубл. 31.05.2011 (РФ).
- E43 *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.* Программа построения направлений распространения чистых мод на 3D-поверхностях фазовых скоростей упругих волн в кристаллах / А. И. Кочаев. – № 2016611532 ; опубл. 04.02.2016 (РФ).

**Перечень публикаций по теме диссертационного исследования в
других изданиях**

Учебные издания:

- E44 *Материалы наноакустоэлектроники: учебное пособие* / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов; Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск: УлГТУ, 2016. – 83 с.

- E45 Графены и их физические свойства: учебное пособие / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов; Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск: УлГТУ, 2016. – 139 с.

Прочие издания:

- E46 *Кочаев, А. И.* Кремниевые 2D-супракристаллы: механические свойства и упругие волны / А. И. Кочаев // Радиоэлектронная техника: межвузовский сборник научных трудов под ред. В. А. Сергеева. – Ульяновск: УлГТУ, 2012. – С. 173–178.
- E47 *Кочаев, А. И.* Чистые моды упругих волн в двумерных супракристаллах / А. И. Кочаев // Радиоэлектронная техника: межвузовский сборник научных трудов под ред. В. А. Сергеева. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. – С. 40–45.
- E48 *Баскакова, Е. С.* Упругие свойства неуглеродных наноматериалов / Е. С. Баскакова [и др.] // Вестник Ульяновского государственного технического университета. – 2018. – Т. 81, № 1. – С. 24–31.

Труды конференций:

- E49 *Chernozatonskii, L. A., Katin, K. P., Kochaev, A. I.* [и др.] Sp^3 -hybridized films based on hexagonal nitride bilayers: DFT studies of structures and properties // Международная конференция «Современные проблемы теории конденсированного состояния» (г. Дубна, Объединенный институт ядерных исследований, 17–22 октября 2022 г.). – С. 83.
- E50 *Кочаев, А. И., Катин, К. П., Маслов, М. М.* Точечные дефекты гетероструктуры борофен-графен: моделирование, энергетические характеристики, пути стабилизации // Мокеровские чтения. 13-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии

наногетероструктурной СВЧ-электроники (г. Москва, НИЯУ МИФИ, 25–26 мая 2022 г.). – С. 126–127.

- E51 *Сибатов, Р. Т., Мефтахутдинов, Р. М., Кочаев, А. И.* Асимметричные монослои $XMoSiN_2$ ($X=S, Se, Te$) и вертикальные гетероструктуры на их основе для применений в наноэлектронике // XV Российская конференция по физике полупроводников (г. Нижний Новгород, Институт физики микроструктур РАН, 3–7 октября 2022 г.) – С. 289.
- E52 *Арефьева, П. А., Браже, Р. А., Каренин, А. А.* [и др.] Математическое моделирование супракристаллических наноразмерных структур // Шестая Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» Ч. II. (г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 26–28 января 2011 г.). – С.30–33.