Письма в ЖЭТФ, том 117, вып. 6, с. 434 – 442 © 2023 г. 25 марта

Дуализм связи и оптоэлектронные свойства бислойных углеродных структур на основе фазы T12 и пента-графена

А. Н. Токсумаков[1)], *В. С. Байдышев, Д. Г. Квашнин, З. И. Попов*

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 сентября 2022 г.
После переработки 6 февраля 2023 г.
Принята к публикации 6 февраля 2023 г.

В работе методом теории функционала электронной плотности были исследованы бислойные соединения двумерного аллотропа углерода на основе фазы T12 и пента-графена. При помощи расчета спектров фононных колебаний и молекулярно-динамического моделирования проведена оценка устойчивости рассмотренных двумерных структур при различных типах упаковок и диапазонах температур, продемонстрирована стабильность плоской двумерной структуры до 1350 К. Показано, что соединения на основе бислойного пента-графена в AA′ и AB′ упаковках имеют минимумы энергии как в состоянии Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, так и в виде ковалентно связанных между собой слоев в фазе AA-T12 и T12. Проведен анализ барьера перехода между ковалентно и Ван-дер-Ваальсово связанными AA′ и AB′ упаковками. Рассчитанные электронные и оптические характеристики показывают, что при переходе от Ван-дер-Ваальсового связывания к ковалентному происходит значительное уменьшение ширины запрещенной зоны.

DOI: 10.31857/S1234567823060071, EDN: qssxjn

Введение. Углерод обладает многообразием аллотропных модификаций [1–3], среди которых большой интерес представляют их двумерные соединения [4, 5], в частности, самый известный и широко изученный двумерный аллотроп – графен [6], представленный в виде отдельно стоящего листа графита, в котором все атомы углерода находятся в sp^2 гибридизованном состоянии, что позволяет стабилизировать единую π-систему и придает ему уникальные электронные свойства. Создание двумерного аллотропа, состоящего из атомов углерода с различным типом гибридизации представляется актуальным как с фундаментальной точки зрения, так и позволит расширить прикладные области применения низкоразмерных форм углерода для электронных устройств с изменяемыми свойствами. Наиболее обсуждаемым и во многом спорным кандидатом является фаза углерода T12 [7] представление которой в виде монослоя позволило предложить гипотетический материал – пента-графен (PG), однослойный гипотетический аллотроп углерода, состоящий из пятичленных колец [4]. Его атомная структура и электронные свойства были подробно изучены при помощи теории функционала электронной плотности (DFT) [8, 9]. Кроме того, с помощью методов молекулярной динамики (MD) изучались термические свойства данного материала и было заключено, что теплопроводность при комнатной температуре составляет около 167 Вт/мК, что намного ниже по сравнению с графеном [10–12], а термически стабильным он является до температуры 1000 К [4, 13], что также ниже, чем в случае с графеном [14]. Помимо вышеуказанного, PG обладает отрицательным коэффициентом Пуассона (−0.068) и сверхвысокой прочностью, которая может превзойти прочность графена [4]. Также он обладает шириной запрещенной зоны от 2.2 до 3.3 эВ в зависимости от метода расчета [15]. Таким образом, пониженная теплопроводность, наличие ненулевой запрещенной зоны [4, 9], отрицательный коэффициент Пуассона [4] и высокая прочность [4] делает пента-графен привлекательным для широкого спектра различных потенциальных приложений, например, в качестве газовых сенсоров [16, 17]. В работе [15] продемонстрировано, что многослойные соединения пента-графена будут перспективны в применении к наноразмерным электронным и оптоэлектронным устройствам благодаря возможности управлять шириной запрещенной зоны. Также рассматривались термопереносные свойства бислойного и монослойного пента-графена [18]. Кроме того, было показано, что в отличие от случая графена, PG оказался не чувствителен к изменению количества слоев [19]. Предыдущие исследования демонстрируют широкий спектр областей

[1)]e-mail: adilet.toksumakov@phystech.edu

потенциального применения пента-графена, однако он уступает графену по энергетической стабильности [4], что указывает на то, что такая форма углерода является метастабильным состоянием. Один из возможных путей стабилизации такой структуры – это уменьшение внеплоскостных колебательных степеней свободы путем создания сильной связи с подложкой либо повышение размерности структуры путем создания многослойных структур из PG [20]. В то же время, в исследовании [4] предсказывается возможное получение пента-графена из углерода T12 путем механического отщепления. Примечательно, что в работе [15] рассматриваются ковалентно связанные соединения PG в то время, как в работе [19] принимаются во внимание только Ван-дер-Ваальсово (vdW) связанные структуры, что наталкивает на идею о возможном существовании стабильных структур при различных типах соединения листов пента-графена между собой.

Стоит отметить, что существует ряд работ [21–24], в которых исследуется стабильность пента-графена. Результаты свидетельствуют о том, что пента-графен не является механически стабильным, претерпевая деформации изгиба и скручивания кристаллической структуры в периодическом и ограниченном представлениях. Однако в работе [25] показано, что нанокластеры на основе бислойного пента-графена при AB упаковке сохраняют идеальную двумерную структуру. В данном случае силы изгиба и растяжения, вызванные перпендикулярными димерами sp^2 разных слоев PG, компенсируют друг друга, а нанокластер сохраняет идеальную двухмерную плоскую структуру. Также в исследовании [26] показано, что фаза AA-T12 обладает впечатляющим значением твердости по Виккерсу (≈ 62 ГПа), что аналогично твердости алмаза, а также обсуждается химически индуцированный фазовый переход между этой фазой и пента-графеном.

В данной работе изучен процесс образования и стабильность двухслойных углеродных структур на основе пента-графена, рассматривается термическая и динамическая стабильности двумерных углеродных соединений на основе пента-графена при различных типах упаковки, исследуется изменение электронных и оптических свойств в зависимости от типа связывания между слоями, а также обсуждается барьер перехода между ковалентным и vdW соединениями.

Методы расчета. Исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) [27, 28] с использованием программного пакета VASP [29–31]. Применялось приближение обобщенного градиента GGA в параметризации PBE [32] для расчета обменно-корреляционного функционала. Метод проекционно-присоединенных волн PAW [33] проводился по схеме Монкхорста–Пака [34] с использованием сетки точек $20\times20\times1$. Релаксация атомной структуры проводилась до тех пор, пока максимальное значение межатомных сил не становилось меньше 0.05 эВ/Å, а разброс энергии – меньше 10^{-5} эВ. В непериодических направлениях была выбрана область вакуума не менее 15 Å. Расчеты фононных спектров проводились с использованием программного пакета PHONOPY [35]. Для исследования стабильности двухслойных структур PG без учета влияния периодических граничных условий был выбран нанокластер размером 3×3 элементарной ячейки (19×19 Å). Исследования стабильности нанокластера проводились методом *ab initio molecular dynamics* (AIMD) при постоянной температуре 1200 K в течение 3 пс. Для расчета оптических свойств применялся метод приближения случайных фаз (RPA) [28] для получения мнимой части диэлектрического тензора $\varepsilon_{\mathrm{Im}}$, а соотношения Крамерса–Кронига [36] использовались для получения действительной части диэлектрической функции $\varepsilon_{\mathrm{Re}}$.

Моделирование термической стабильности атомной структуры пента-графена проводилось также методом классической молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS [37]. Межатомное взаимодействие описывалось в рамках ReaxFF модели [38], которая показала свою адекватность при моделировании углеродных наноструктур [39]. В MD расчетах средний размер рассматриваемой суперъячейки составлял ($72 \times 72 \times 60$Å). В расчетах были использованы периодические граничные условия в плоскости рассматриваемых структур (оси X и Y), вдоль оси Z, по нормали к плоскости структуры, размер ячейки был равен 60 Å, что значительно больше радиуса обрезания потенциала (12 Å). Тем же методом была исследована температурная стабильность без учета периодических граничных условий. Для моделирования был выбран нанокластер круглой формы диаметром 50 Å. Перед нагревом структура оптимизировалась с помощью метода сопряженных градиентов (*conjugate gradient method*), при этом оптимизация проводилась до тех пор, пока величины сил не достигнут 10^{-5} ккал/моль/ангстрем. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле с временным шагом $t = 0.15$ фс. Структуры нагревались от 500 до 6000 K с использованием термостата Носе–Гувера (NVT – ансамбль), в течении 0.5 нс, что соответство-

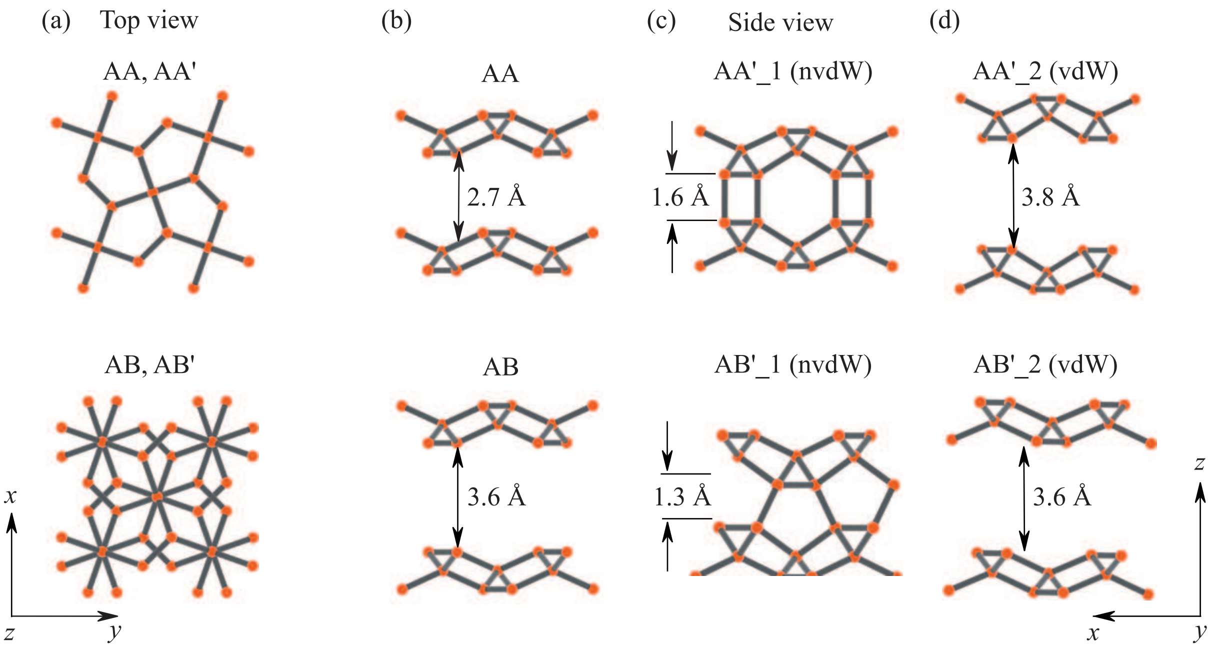

Рис. 1. (Цветной онлайн) Проекция углеродных структур при различных типах упаковок: (a) – вид сверху для всех рассматриваемых структур; (b) – вид сбоку упаковок AA, AB; (c) – вид сбоку упаковок AA′_1, AB′_1; (d) – вид сбоку упаковок AA′_2, AB′_2

вало скорости нагрева 1.1×10^{13} K/c. Отметим, что выбранные временные интервалы соответствуют используемому потенциалу и применяются другими авторами, например, в работе [40].

Результаты и обсуждение.

Структурные характеристики. Вертикальные углеродные соединения на основе PG могут быть представлены в виде различных упаковок слоев друг относительно друга по аналогии с графитом. AA упаковка представляет собой два одинаковых листа PG, расположенных друг над другом, AB – листы пентаграфена, смещенные друг относительно друга на пол периода решетки ($a/2$), AA′ – структура с зеркальным отражением структуры листов PG, AB′ – зеркально отраженные листы PG, со смещением на $a/2$. Рассчитанные равновесные расстояния между листами PG для всех рассмотренных упаковок соответствуют vdW связыванию (AA – 2.7 Å, AB – 3.6Å, AA′_2 – 3.8 Å, AB′_2 – 3.6 Å). Для упаковок AA′ и AB′ равновесные структуры с межплоскостным расстоянием AA′_1 – 1.6 Å, AB′_1 – 1.3 Å и ковалентным связыванием слоев соответствуют фазе AA-T12 и T12 соответственно. Для удобства здесь и далее AA-T12 и T12 будут обозначены как AA′_1 и AB′_1.

Рассчитанные значения энергии связи для структур AA, AB, AA′_2, AB′_2 (рис. 1b, d) находятся в промежутке от 5 до 20 мэВ/атом, что соответствует величинам энергии связи в vdW материалах [14, 41]. В то же время, для структур AA′_1, AB′_1 (рис. 1c) энергия связи 250 и 300 мэВ/атом соответственно, что соответствует энергии ковалентного (nvdW) взаимодействия. Таким образом, в соединениях AA′_1 и AB′_1 образуется ковалентно связанное соединение на основе PG в то время, как в AA, AB, AA′_2, AB′_2 – vdW связывание.

Получено, что только для упаковок AA′ и AB′ было обнаружено два минимума энергии с различными межплоскостными расстояниями, что указывает на существование двух состояний с vdW и ковалентным связываниями, и может быть сопряжено с наличием барьера перехода между этими состояниями. В силу использования периодических граничных условий, а также заметного различия параметров решетки в плоскости между ковалентной и vdW структурами, расчет барьеров перехода производился путем расчета энергии структур с последовательным увеличением межслоевого расстояния в ковалентной структуре и уменьшения его в vdW структуре без структурной оптимизации. Полученное пересечение зависимостей изменения энергии от межслоевого расстояния (рис. 2a, d) соответствует барьеру перехода. Синими линиями показано изменение энергии структуры в энергетически выгодном ковалентно связанном состоянии при отдалении двух листов пента-графена друг от друга. Оранжевыми линиями – сближение листов PG, начиная с энергетически

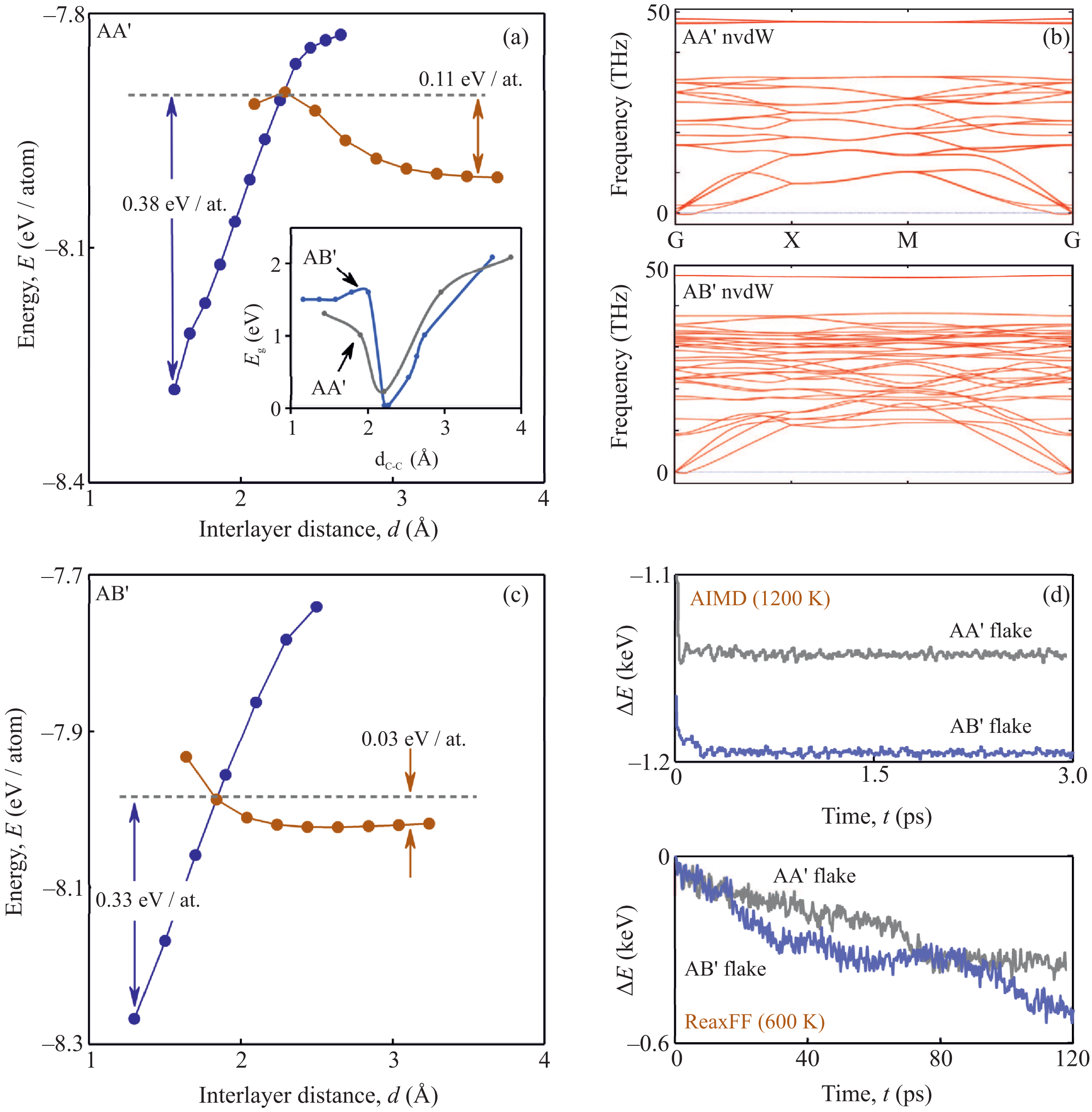

Рис. 2. (Цветной онлайн) Исследование барьера перехода между ковалентным и vdW связываниями в структуре: (a) – AA$'$ и (c) – AB$'$. Синяя линия отражает зависимости энергии при отдалении листов друг от друга из равновесного положения с ковалентным связыванием, оранжевая – отвечает зависимости энергии при сближении листов PG из vdW состояния. Пунктирной линией обозначен барьер перехода между структурами. Стрелками обозначена величина барьера перехода из соответствующего положения. Также во вставке (a) показано изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от расстояния между ближайшими атомами углерода различных листов PG. (b) – Спектры фононных колебаний периодических ковалентно связанных структур на основе пента-графена. (d) – Зависимость энергии кластера от времени при исследовании методом *ab initio molecular dynamics* при 1200 K, а также методом ReaxFF при 600 K (энергия приведена относительная)

выгодного vdW положения. Таким образом, для упаковки AA$'$ переход из vdW структуры в ковалентную возможен посредством преодоления барьера высотой 0.11 эВ/атом, тогда как для перехода из ковалентно связанной структуры в vdW необходимо преодолеть барьер в 0.38 эВ/атом (рис. 2a). Полученный барьер перехода из vdW состояния соответствует энергии реакции перехода этилена в циклобутан, где происходит разрыв двойных связей и переход атомов углерода из sp^2 в sp^3 гибридизованное состояние для плоского представления молекулы циклобутана [42]. Аналогично для упаковки AB′ барьер перехода составляет 0.03 и 0.11 эВ/атом из vdW в ковалентную структуру и обратно (рис. 2d).Таким образом, для перехода между данными состояниями необходимо преодолеть энергетический барьер без необходимости в дополнительных условиях, как, например, в случае с диаманами, где требуется функционализация поверхности хлором и бромом или водородом и фтором [43, 44] для снижения барьера перехода в ковалентное состояние и стабилизации полученной пленки. Барьер при таком переходе из многослойного графена в диаман, тем не менее, выше, чем в случае пента-графена – 0.4 эВ/атом [45]. Кроме того, необходимость функционализации поверхности также требует дополнительной энергии для разрыва сопряжения π-связи углерода.

Динамическая устойчивость рассматриваемых периодических структур (AA′, AB′) была оценена с помощью расчета спектров фононных колебаний (рис. 2b). Во всех рассматриваемых структурах, как ковалентно связанных, так и vdW, отсутствуют мнимые моды в фононном спектре, что указывает на их возможную динамическую стабильность. Кроме того, MD моделирование показывает, что для ковалентно связанных структур в AA′_1 и AB′_1 упаковках температура аморфизации составляет 1350 и 1300 K, соответственно, что выше по сравнению с диаманами, которые сохраняют структурную стабильность до температуры 1200 K [44].

Более того, аналогично исследованию в работе [24] были рассмотрены ковалентно связанные нанокластеры на основе бислойных соединений в AA′ и AB′ упаковках. Изучалось поведение структур методом AIMD при температуре 1200 K кластера размером 3 × 3 элементарных ячейки. Был также применен метод ReaxFF для исследования температурной устойчивости нанокластеров большего размера при температуре 600 K (рис. 2d). В обоих исследованиях нанокластеры сохраняют идеальную планарную структуру в течение всего времени моделирования. В рассматриваемых конфигурациях оба слоя образуют единую структуру с двумя перпендикулярными наборами sp^2-гибридизованных атомов углерода: по два в каждом наборе. Результирующая изгибающая сила, вызванная перпендикулярными sp^2 гибридизациями, создает сильную противоположную реакцию на растяжение из-за значительной конечной толщины двухслойного соединений на основе пента-графена. В результате силы изгиба и растяжения компенсируют друг друга, и структура сохраняет идеальную плоскую форму. Таким образом ковалентно связанные слои в AA′ и AB′ упаковках удовлетворяют требованию Теоремы сохранения топологии (TCT), предложенной П. В. Аврамовым [46]. Зависимость полной энергии нанокластеров на основе пента-графена с размером 3 × 3 элементарных ячейки в течение 3 пс показана на рис. 2d.

Таким образом, минимум энергии, отсутствие мнимых мод в фононных спектрах, а также устойчивость двумерных нанокластеров при 600 K и 1200 K на основе пента-графена позволяют судить о стабильности рассматриваемых ковалентно связанных углеродных тонких пленок.

Для оценки механических свойств рассматриваемых соединений были рассчитаны упругие постоянные C_{11} и C_{12}, коэффициент Пуассона (ν) и модуль Юнга (E). Полученные данные в сравнении с диаманом, графеном и hP-C18 отражены в табл. 1. Коэффициент Пуассона получен из соотношения:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}}.$$

Модуль Юнга определен согласно выражению:

$$E = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \quad [47].$$

Таблица 1. Механические свойства ковалентно связанных соединений на основе пента-графена в сравнении с диаманом,графеном и hP-C18

	AA′_1	AB′_1	D(AB) [48]	Графен [49]	hP-C18 [50]
C_{11}, Н/м	512	561	474	349	369
C_{12}, Н/м	−4	21	36	62	85
ν	−0.008	0.037	0.076	0.178	0.23
E, Н/м	512	560	471	338	349

Из приведенных результатов следует,что модули Юнга ковалентных соединений на основе PG заметно выше по сравнению с другими приведенными двумерными аллотропами углерода. Более того, как и в случае монослойного пента-графена, AA′_1 имеет отрицательный коэффициент Пуассона.

Электронные свойства. Для предложенных соединений были рассчитаны электронный зонные структуры для упаковок AA′ и AB′. Ширина запрещенной зоны (E_g) у vdW структур (AA′_2 и AB′_2) 2.0 эВ, что меньше, чем у монослойного PG (2.2 эВ [15]). Однако, ранее было отмечено, что при увеличении количества слоев в AA упаковке пента-графена при vdW взаимодействии значение запре-

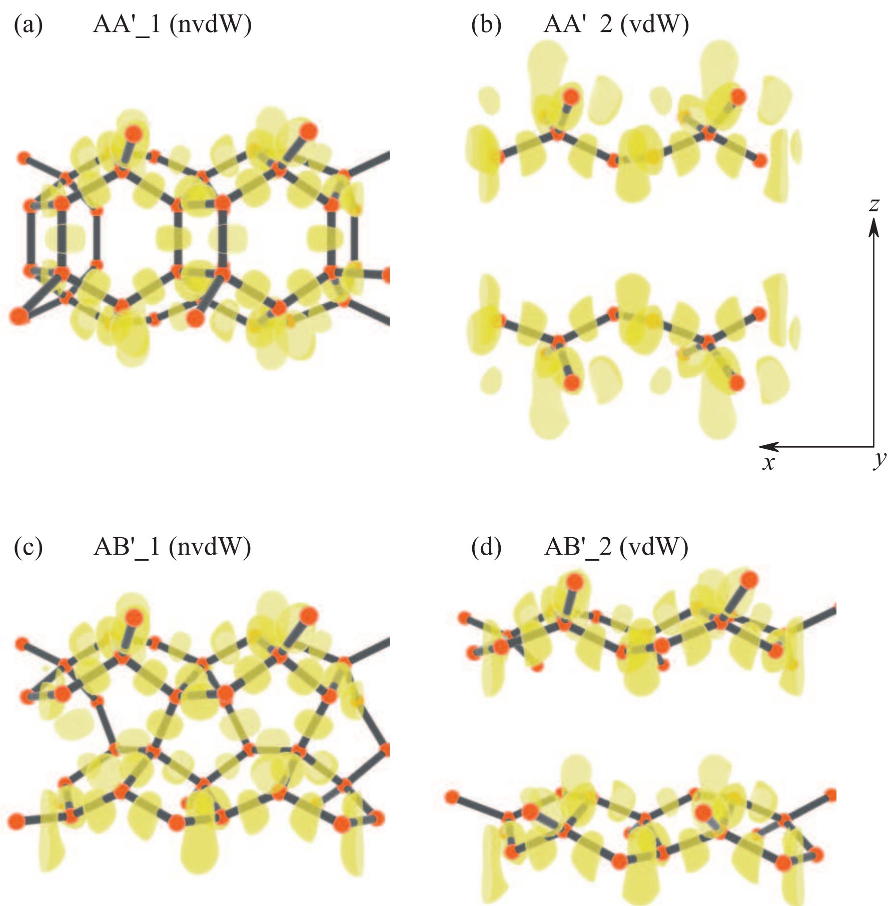

Рис. 3. (Цветной онлайн) Исследование функции локализации электронов (ELF) для структур AA′ и AB′ при: (a), (c) – ковалентном и (b), (d) – vdW связывании (isovalue = 0.6)

щенной зоны уменьшается до 1.58 эВ [9]. Анализ эволюции ширины запрещенной зоны при переходе от vdW связывания к ковалентному при изменении расстояния между ближайшими атомами углерода соседних листов пента-графена (вставка на рис. 2a) показал уменьшение ширины запрещенной зоны при уменьшении расстояния между ближайшими атомами углерода d_{C-C} до ~ 2.1 Å и дальнейшее увеличение E_g при уменьшении межслоевого расстояния к равновесному, соответствующему ковалентному связыванию атомов углерода из соседних слоев. Это согласуется с эволюцией электронной структуры в слоистых материалах, таких как InSe [51], однако, в рассматриваемых материалах может быть связано с изменением гибридизации атомов углерода. В ковалентно связанных структурах значения ширины запрещенной зоны становятся равными 1.3 и 1.5 эВ для AA′_1 и AB′_1 соответственно, что согласуется с ранее полученными результатами [15].

Бислойные соединения AA′ и AB′ имеют ширину запрещенной зоны значительно меньшую, чем в случае с диаманами [5, 44], что может оказаться более предпочтительным для оптоэлектронных приложений.

Затем была рассмотрена функция локализации электронов (ELF) для структуры AA′ при ковалентном (рис. 3a) и при vdW (рис. 3b) связываниях. При образовании ковалентного связывания sp^2 гибридизованные состояния переходят в sp^3 для атомов, участвующих в ковалентном соединении, что отражено на рис. 3a. Стоит отметить, что вытянутые облака локализации электронов для vdW структуры (рис. 3b) соответствуют образованию π-сопряжений между p-орбиталями атомов углерода в sp^2 гибридизованном состоянии. Аналогично и для AB′, ковалентное представление которого показано на рис. 3c, а vdW состояние – на рис. 3d. Примечательно, что в отличие от диаманов, в которых все атомы углерода находятся в sp^3 гибридизации [52], атомы данных соединений находятся как в sp^3, так и в sp^2 гибридизованных состояниях при различных типах связывания.

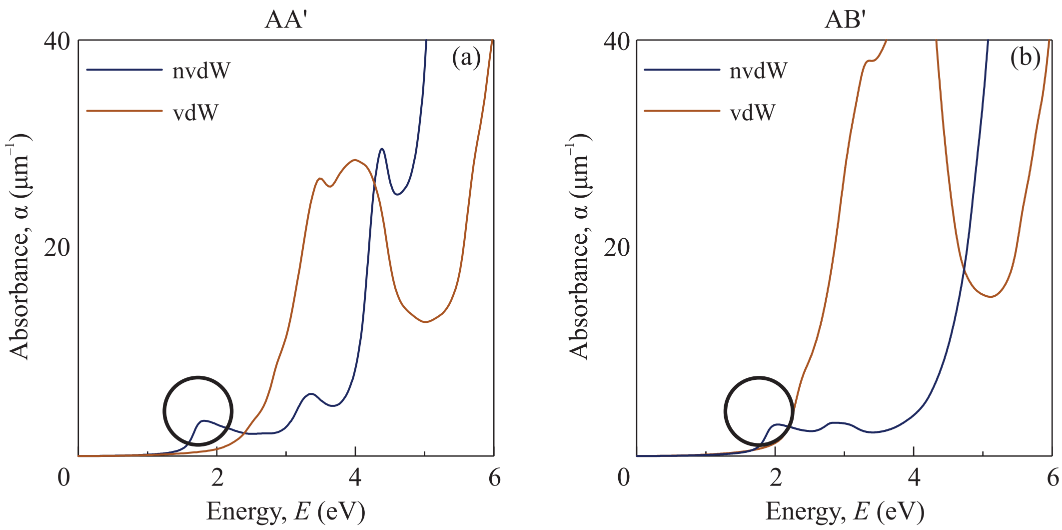

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектр коэффициента поглощения структур AA′ и AB′ в перпендикулярном направлении для: (a) – AA′ и для (b) – AB′. Синим цветом выделено поглощение ковалентно связанного соединения, оранжевым – vdW связанного соединения. Серой окружностью обозначен пик поглощения, возникающий при nvdW связывании

Оптические характристики. Было рассмотрено оптическое поглощение в перпендикулярном направлении для структур AA′ и AB′, рассчитанное следующим образом:

$$\alpha = \frac{2\omega}{c}k \quad [53],$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{\mathrm{Re}}^2 + \varepsilon_{\mathrm{Im}}^2} - \varepsilon_{\mathrm{Re}}}{2}},$$

где k – коэффициент экстинкции,полученный из диэлектрического тензора.

Полученные зависимости поглощения от энергии для AA′ и AB′ структур при ковалентном (синие линии) и vdW (оранжевые линии) связываниях показаны на рис. 4. Область поглощения для структур с ковалентным связыванием начинается ниже 2 эВ и соответствует красной области видимого диапазона. В то же время при vdW связывании область поглощения начинается с ~ 2 эВ, что согласуется с величиной запрещенных зон для данных структур (2.1 эВ). Таким образом, структура с ковалентным связыванием поглощает в более широком диапазоне, что, в свою очередь, соответствует тому, что величина ее запрещенной зоны при данном типе связывания ниже по сравнению со структурой с vdW связыванием.

Выводы. В работе были рассмотрены тонкие пленки на основе ковалентно связанных слоев пента-графена в упаковках AA′ и AB′, изучены их термическая и динамическая стабильности. Показано, что соединения AA′ и AB′ имеют два минимума энергии: при vdW и при ковалентном соединениях в отличие от AA и AB упаковок. Отсутствие мнимых мод в спектрах фононных колебаний свидетельствует в пользу устойчивости рассматриваемых структур. Показана стабильность двумерной структуры углеродных нанокластеров конечного размера в упаковках AA′ и AB′ при температурах 600 и 1200 K, что удовлетворяет требованию стабильности в рамках теоремы сохранения топологии двумерных структур. Детальное изучение барьера перехода между vdW и ковалентно связанными соединениями показало, что последние возможно получить при меньших энергетических затратах по сравнению с образованием тонких алмазных пленок – диаманов. Барьеры перехода из vdW в ковалентные структуры составили 0.11 и 0.03 эВ/атом для AA′ и AB′ упаковок, тогда как переход из ковалентного соединения в vdW требует преодоления большего барьера (0.38 и 0.33 эВ/атом для AA′ и AB′ упаковок). Было получено уменьшение ширины запрещенной зоны при уменьшении расстояния между слоями с последующим резким увеличением, связанным с образованием ковалентных sp^3-связей между соседними листами PG. Кроме того, образование ковалентно связанных тонких пленок на основе пента-графена приводит к появлению пика поглощения с энергией ниже 2 эВ, что соответствует красной области видимого спектра. Полученные физико-химические характеристики свидетельствуют о перспективности создания двумерных ковалентных соединений углерода на основе пента-графена для применения в элементах оптоэлектронных устройств, способных сохранять свою стабильность в диапазоне высоких температур.

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук Павлу Вениаминовичу Аврамову за плодотворную дискуссию и ценные советы.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда # 21-73-20183. Ссылка на информацию о проекте: https://rscf.ru/en/project/21-73-20183/.

Авторы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставление вычислительных ресурсов.

---

1. E. H. Falcao and F. Wudl, J. Chem. Technol. Biotechnol. **82**, 524 (2007).
2. R. Hoffmann, A. A. Kabanov, A. A. Golov, and D. M. Proserpio, Angewandte Chemie International Edition **55**, 10962 (2016).
3. B. Y. Valeev, A. N. Toksumakov, D. G. Kvashnin, and L. A. Chernozatonskii, JETP Lett. **115**, 10 (2022).
4. S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, and P. Jena, PNAS **112**, 2372 (2015).
5. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, JETP Lett. **90**, 134 (2009).
6. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
7. Z. Zhao, F. Tian, X. Dong, Q. Li, Q. Wang, H. Wang, X. Zhong, B. Xu, D. Yu, J. He, H.-T. Wang, Y. Ma, and Y. Tian, J. Am. Chem. Soc. **134**, 12362 (2012).
8. H. Einollahzadeh, R. S. Dariani, and S. M. Fazeli, Solid State Commun. **229**, 1 (2016).
9. Z. G. Yu and Y.-W. Zhang, J. Appl. Phys. **118**, 165706 (2015).
10. W. Xu, G. Zhang, and B. Li, J. Chem. Phys. **143**, 154703 (2015).
11. А. И. Подливаев, К. С. Гришаков, К. П. Катин, М. М. Маслов, Письма в ЖЭТФ **113**, 182 (2021).
12. A. I. Podlivaev, JETP Lett. **111**, 613 (2020).
13. Л. А. Опенов, А. И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ **107**, 747 (2018).
14. A. I. Podlivaev, Письма в ЖЭТФ **115**, 384 (2022).
15. J. Wang, Z. Wang, R. J. Zhang, Y. X. Zheng, L. Y. Chen, S. Y. Wang, C.-C. Tsoo, H.-J. Huang, and W.-S. Su, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 18110 (2018).
16. M.-Q. Cheng, Q. Chen, K. Yang, W.-Q. Huang, W.-Y. Hu, and G.-F. Huang, Nanoscale Res. Lett. **14**, 306 (2019).
17. M. A. Nazir, A. Hassan, Y. Shen, and Q. Wang, Nano Today **44**, 101501 (2022).
18. Z. Sun, K. Yuan, X. Zhang, G. Qin, X. Gong, and D. Tang, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 15647 (2019).
19. F. Q. Wang, J. Liu, X. Lie, Q. Wang, and Y. Kawazoe, Appl. Phys. Lett. **111**, 192102 (2017).
20. K. A. Tikhomirova, C. Tantardini, E. V. Sukhanova, Z. I. Popov, S. A. Evlashin, M. A. Tarkhov, V. L. Zhdanov, A. A. Dudin, A. R. Oganov, D. G. Kvashnin, and A. G. Kvashnin, J. Phys. Chem. Lett. **11**, 3821 (2020).
21. S. W. Cranford, Carbon **96**, 421 (2016).
22. O. Rahaman, B. Mortazavi, A. Dianat, G. Cuniberti, and T. Rabczuk, FlatChem **1**, 65 (2017).
23. A. V. Kuklin, H. Agren, and P. V. Avramov, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 8289 (2020).
24. C. P. Ewels, X. Rocquefelte, H. W. Kroto, M. J. Rayson, P. R. Briddon, and M. I. Heggie, PNAS **112**, 15609 (2015).
25. P. V. Avramov, V. A. Demin, M. Luo, C. H. Choi, P. B. Sorokin, B. I. Yakobson, and L. A. Chernozatonskii, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4525 (2015).
26. Y. Zhu, S. Zhang, J. Xu, L. Fan, X. Yu, Y. Wei, C. Hu, and Y. Hang, Diam. Relat. Mater. **122**, 108829 (2022).
27. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
28. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
29. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
30. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
31. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
32. Y. Zhang and W. Yang, Phys. Rev. Lett. **80**, 890 (1998).
33. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
34. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
35. A. Togo and I. Tanaka, Scr. Mater. **108**, 1 (2015).
36. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley, N.Y. (1966).
37. S. Plimpton, J. Comput. Phys. **117**, 1 (1995).
38. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A **105**, 9396 (2001).
39. X. Li, H. Mizuseki, S. J. Pai, and K.-R. Lee, Comput. Mater. Sci. **169**, 109143 (2019).
40. M. Feng, X. Z. Jiang, Q. Mao, K. H. Luo, and P. Hellier, Fuel **254**, 115643 (2019).
41. N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohier, I. E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, and N. Marzari, Nat. Nanotechnol. **13**, 246 (2018).
42. G. A. Segal, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7892 (1974).
43. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, Applied Surface Science **572**, 151362 (2022).
44. S. Huabing, J. Mater. Chem. **9**, 4505 (2021).
45. A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, B. I. Yakobson, and P. B. Sorokin, Nano Lett. **14**, 676 (2014).
46. P. V. Avramov and A. V. Kuklin, New J. Phys. **24**, 103015 (2022).

47. Y. Ding and Y. Wang, J. Phys. Chem. C **117**, 18266 (2013).
48. L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. A. Kuzubov, B. P. Sorokin, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, P. V. Avramov, and B. I. Yakobson, J. Phys. Chem. C **115**, 132 (2011).
49. X. Wei, B. Fragneaud, C. A. Marianetti, and J. W. Kysar, Phys. Rev. B **80**, 205407 (2009).
50. S. Wang, J. Li, X. Zhu, and M. Wang, Carbon **143**, 517 (2019).
51. J. Shang, L. Pan, X. Wang, J. Li, and Z. Wei, Semicond. Sci. Technol. **33**, 034002 (2018).
52. P. B. Sorokin and B. I. Yakobson, Nano Lett. **21**, 5475 (2021).
53. R. G. Berdiyorov and M. E. Madjet, RSC Adv. **6**, 50867 (2016).