

на правах рукописи



Кистанов Андрей Александрович

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДВУМЕРНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ: СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ И ПРЕДСКАЗАНИЕ
НОВЫХ НАНОСТРУКТУР**

Специальность:

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

**в виде научного доклада на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Уфа – 2024

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях», ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий».

Научный консультант: **Корзникова Елена Александровна**, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях», ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», доцент.

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится « » _____ 2025 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.14 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/dc/dissertations/>.

Диссертация в виде научного доклада разослана « » _____ 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.479.14,
канд. тех. наук, доцент Бобрук Елена Владимировна

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4-13
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ	14-64
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	14-20
ГЛАВА 2. МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ СТРУКТУРЫ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ	21-39
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ КАРБИДА ФОСФОРА И АНТИМОНЕНА.....	40-45
ГЛАВА 4. ПРЕДСКАЗАНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ АНАЛИЗ	46-64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	65-67
БЛАГОДАРНОСТИ.....	68
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	69-80
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	81-90

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Диссертация посвящена атомистическому моделированию структурной устойчивости и функциональных свойств новых функциональных двумерных наноматериалов под воздействием различных факторов и предсказанию новых функциональных двумерных наноматериалов с их последующим систематическим исследованием.

В настоящее время актуальной задачей, решение которой определяет пути развития нанотехнологий, является получение новых функциональных материалов. В связи с этим во всем мире ведутся активные исследования, направленные на изучение структуры и свойств новых функциональных материалов, среди которых можно выделить двумерные наноматериалы. Двумерные наноматериалы активно исследуются и внедряются в производство. Разрабатываются различные методы массового производства фосфорена [1], индий селена [2], антимонона [3] и др. Создаётся множество устройств на основе двумерных наноматериалов, а также показаны многочисленные возможности применения уникальных свойств таких материалов в нанoeлектронике, фотонике и других областях [4, 5]. Например, фосфорен и антимонон привлекают внимание наличием широкой щели в электронном спектре [6], высокой подвижностью носителей заряда [7] и уникальными механическими свойствами [8]. Успешно применяются различные способы для управляемого контроля свойств двумерных наноматериалов, такие как воздействие упругой деформации или электрического поля, внедрение точечных дефектов и функционализация поверхности [9-13]. Вышеперечисленные методы модификации структуры и свойств двумерных наноматериалов успешно применялись на графене, фосфорене и других материалах [14, 15].

Существенный вклад в получение новых двумерных наноматериалов и изучение их структуры и свойств внесли методы компьютерного моделирования, в частности метод, основанный на теории функционала электронной плотности [16, 17]. Например, в уникальном теоретическом исследовании впервые были предсказаны структура и некоторые свойства двух двумерных материалов, а именно арсенена и антимонона [18]. Данное исследование позволило позднее воспроизвести эти материалы экспериментальными методами. Другая международная группа ученых-моделистов способствовала значительному продвижению в получении стабильной структуры

борофена, который долгое время не удавалось синтезировать ввиду его высокого полиморфизма [19]. Несмотря на отдельные успехи в синтезировании и внедрении в производство двумерных наноматериалов, их широкомасштабное коммерческое использование в различных сферах производства остается затруднительным. Известно, что некоторые из перспективных двумерных наноматериалов обладают высокой химической активностью, что может отрицательно сказаться на их функциональных характеристиках из-за нежелательного воздействия окружающей среды [20], приводящей к их окислению, загрязнению и химической модификации при их производстве и эксплуатации. Вместе с тем, на структурную стабильность и функциональные характеристики двумерных наноматериалов существенное влияние оказывает наличие в них структурных дефектов, образовавшихся при их синтезе или при их эксплуатации под воздействием внешних факторов, таких как солнечное воздействие [21], что особо актуально для материалов, применяемых в оптоэлектронике. В связи с этим, активно ведутся работы по анализу механизмов деградации двумерных наноматериалов и поиску методов их защиты в процессе производства и эксплуатации. Существенную помощь в решении данных задач также оказывают методы компьютерного моделирования, способные эффективно заменить экспериментальные исследования на начальных этапах исследования. Методы компьютерного моделирования позволяют предсказать структуру и отдельные свойства двумерных наноматериалов, их химическую активность с учетом возможного наличия дефектов кристаллической структуры и различных внешних воздействий [22]. *В настоящей диссертационной работе* методами на основе теории функционала электронной плотности, установлены закономерности изменения структуры и свойств ряда двумерных наноматериалов и показаны механизмы их деградации под влиянием условий окружающей среды.

Как было упомянуто ранее, актуальной задачей для развития современных нанотехнологий является получение новых функциональных наноматериалов. Открытие таких новых функциональных наноматериалов и изучение их свойств, а значит и нахождение способов их практического применения, остается первостепенной задачей для совершенствования нанотехнологий и нанотехнологических процессов. Как известно, открытие первого двумерного материала, графена, потрясло научный мир [23]. Это открытие привело к актуализации исследований в области разработки,

синтеза и применения двумерных наноматериалов и, что, в свою очередь, привело к прорыву в материаловедении, физике, химии и других областях. Следующая достигнутая высота в исследовании двумерных наноматериалов – успешная разработка и изготовление гибридных двумерных наноматериалов, состоящих из нескольких элементов. Большинство таких многоэлементных двумерных гибридов показали функциональные свойства, превосходящие таковые их отдельных соединений [24, 25].

В настоящий момент множество исследований направлено на изучение ряда уникальных гибридных двумерных наноматериалов, таких как двумерный карбид фосфора [5, 26, 27], составной аналог графена и фосфорена. Он обладает анизотропной структурой, широкой запрещенной зоной, высокой подвижностью носителей заряда и сочетает в себе высокую химическую активность (от фосфорена) и структурную стабильность (от графена). Известно также о перспективности применения трех- и более компонентных структур на основе карбидов, боридов и нитридов. Например, нитриды необходимы для ряда электронных приложений, таких как системы твердотельного освещения, благодаря уникальному сочетанию структурных и оптоэлектронных свойств [28, 29]. Для оптоэлектронных применений тернарные нитриды переходных и постпереходных металлов особенно перспективны из-за их регулируемой ширины запрещенной зоны и электропроводности. Тройные нитриды цинка (Zn-Me-N), в частности материалы Zn-IV-N₂, в последние годы привлекают большое внимание как кандидаты для изготовления светоизлучающих диодов [28, 30]. Другим ярким примером является ZnSnN₂. После теоретического предсказания и последующего синтеза [31], этот материал широко изучался для преобразования солнечной энергии благодаря его подходящим оптоэлектронным свойствам. В ряде работ удалось синтезировать ранее неизвестные наноразмерные пленки, такие как ZnTiN₂ и Zn₂TiN₃, основываясь на данных компьютерного моделирования [32-34]. Однако фундаментальных знаний о структуре и свойствах большинства гибридных двумерных наноматериалов, а также систематического изучения их поведения при использовании в химически агрессивных условиях еще не накоплено. Поэтому, в отличие от своих объемных аналогов, двумерные наноматериалы остаются довольно малоизученным классом материалов, множество из которых до сих пор не открыты.

В наши дни ежедневно создаются и обновляются базы данных,

содержащие сотни, а то и тысячи новых двумерных наноматериалов [35, 36]. Эти базы данных представляют собой строительные блоки для разработки алгоритмов машинного обучения, которые становятся мощным инструментом для прогнозирования экзотических материалов с требуемыми свойствами. Кроме того, наличие обширных баз данных двумерных наноматериалов упрощает синтез и предварительную сортировку, в соответствии с определенными свойствами, новых двумерных наноматериалов. Таким образом, открытие новых двумерных наноматериалов и пополнение баз данных с новыми элементами является вызовом для настоящего времени. Получение ранее неизвестных двумерных наноматериалов, а также накопление систематических знаний об их структуре, функциональных свойствах и поведении при использовании в химически агрессивных условиях являются задачами в *настоящей диссертационной работе*.

Целью диссертационной работы является получение систематических знаний о закономерностях изменения структуры и свойств новых функциональных двумерных наноматериалов под влиянием условий окружающей среды, а также предсказание ранее неизвестных двумерных наноматериалов и систематический анализ их функциональных характеристик.

Для достижения целей диссертационной работы решались следующие **задачи**:

1. Получение и систематизация новых данных об эволюции структуры, изменении функциональных свойств и адсорбционных характеристик двумерных наноматериалов, таких как пниктогены и другие, при контакте с наиболее распространенными молекулами окружающей среды – кислородом и водой, а также при наличии точечных дефектов на их поверхности.
2. Систематизация полученных данных о механизме деградации монослоев пниктогенов и других гибридных двумерных наноматериалов на основе карбидов и фосфатов.
3. Получение и систематизация новых знаний о структуре и свойствах двумерного карбида фосфора при деформациях сжатия. *Ab initio* молекулярно-динамическое моделирование процесса изгибания двумерного карбида фосфора.
4. Анализ полученных данных о структуре антимонена, имеющего более длинные межатомные связи по сравнению с другими распространенными двумерными материалами и расчет энергетического барьера диффузии лития в плоскости и сквозь монослой антимонена.

5. Разработка и реализация модели структур ранее неизвестных тонких пленок Zn_2VN_3 и Ni_3TeO_6 и двумерных $B_3C_2P_3$ и $B_2C_4P_2$, семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 и семейства монослоев MCl_2 (где М - переходный металл, а Cl - хлор).
6. Оценка термодинамической стабильности тонких пленок Zn_2VN_3 и Ni_3TeO_6 и двумерных $B_3C_2P_3$ и $B_2C_4P_2$, семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 и семейства монослоев MCl_2 (где М - переходный металл, а Cl - хлор) в рамках созданных моделей с использованием атомистического моделирования в рамках теории функционала электронной плотности. Расчёт и анализ: i) энергии формирования, ii) фононных спектров и iii) *ab initio* молекулярно-динамические расчеты при рабочих температурах.
7. Анализ электронных (электронные спектры, плотности электронных состояний, и т.д.) и механических (модуль Юнга, модуль сдвига и т.д.) свойств, а также энергетических характеристик формирования точечных дефектов, таких как вакансии, и энергетических характеристик процессов адсорбции и диффузии молекул кислорода и воды в двумерных $B_3C_2P_3$ и $B_2C_4P_2$, семействе монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 и семействе монослоев MCl_2 (где М - переходный металл, а Cl - хлор) в рамках созданных моделей.

Научная новизна. В данной диссертационной работе, с использованием первопринципного моделирования, впервые проведен комплекс работ по установлению закономерности влияния условий окружающей среды на структуру и свойства двумерных пниктогенов (фосфорен, арсенен, антимонен и висмутен), а также гибридных двумерных наноматериалов на основе карбидов и фосфатов:

1. Впервые показан механизм деградации фосфорена. Доказано, что фосфорен деградирует при контакте с кислородом, в то время как при взаимодействии с водой была показана высокая структурная устойчивость фосфорена;
2. Впервые установлен вклад точечных дефектов в процесс деградации фосфорена.
3. Впервые описан окислительный механизм деградации монослоев пниктогенов в условиях окружающей среды, который включает в себя три ключевых этапа: i) адсорбцию молекул кислорода, ii) диссоциацию молекул кислорода и iii) взаимодействие молекул воды с находящимися на поверхности формами кислорода с образованием кислот.
4. Впервые показан ряд уникальных свойств исследованных

двумерных наноматериалов:

- 4.1. Впервые показано, что существует возможность реструктуризации двумерного карбида фосфора в нанотрубку при экстремальных деформациях сжатия;
- 4.2. Впервые показано, что благодаря своей уникальной структуре с более длинными связями по сравнению с другими распространенными двумерными наноматериалами, антимонен обладает низким диффузионным барьером лития, более того, впервые показана возможность диффузии атомов лития сквозь монослой антимонена.
5. Впервые доказано существование ряда ранее неизвестных наноматериалов, и проведен комплексный анализ их структуры, свойств и возможности их применения в различных областях:
 - 5.1. Впервые обнаружены Zn_2VN_3 и Ni_3TeO_6 в виде тонких пленок, которые удалось синтезировать, основываясь на теоретических данных;
 - 5.2. Впервые показана возможность существования ряда монослоев: $B_3C_2P_3$ и $B_2C_4P_2$, семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 и семейства монослоев MCl_2 (M - переходный металл, а Cl - хлор);
 - 5.3. Впервые показано, что Zn_2VN_3 в виде тонкой пленки – это полупроводник p -типа, демонстрирующий широкополосную фотолюминесценцию при комнатной температуре в диапазоне энергий от 2 эВ до 3 эВ;
 - 5.4. Впервые показано, что Ni_3TeO_6 в виде тонкой пленки обладает уникальными опто-электронными свойствами, например, имеет умеренную ширину запрещенной зоны 2,17 эВ;
 - 5.5. Впервые показано, что монослои Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 представляют собой полупроводники с непрямой запрещенной зоной 2,75 эВ, 3,38 эВ и 3,34 эВ, соответственно, и высокой работой выхода 5,27 эВ, 5,31 эВ и 5,34 эВ, соответственно, а ширина запрещенной зоны монослоя Zn_2VN_3 хорошо регулируется путем приложения деформации;
 - 5.6. Впервые показано, что монослой $B_3C_2P_3$ — это полупроводник с умеренной запрещенной зоной, а монослой $B_2C_4P_2$ имеет нулевую запрещенную зону;
 - 5.7. Впервые показано, что монослои $MnCl_2$, $NiCl_2$ и $ZnCl_2$ обладают высокими значениями работы выхода (~6-7 эВ), а монослои $FeCl_2$ и $NiCl_2$ имеют высокие значения модуля Юнга (110 ГПа, 107 ГПа) и модуля сдвига (45 ГПа, 43 ГПа).

Теоретическая и практическая значимость. *Научная значимость диссертационной работы заключается* в установлении закономерностей изменения структуры и свойств химически активных двумерных наноматериалов и описании общего механизма их деградации под воздействием различных внешних факторов. Механизм деградации структуры химически активных двумерных наноматериалов включает в себя три ключевых этапа: i) адсорбцию молекул кислорода, ii) диссоциацию молекул кислорода и iii) взаимодействие молекул воды с находящимися на поверхности формами кислорода с образованием кислот. Полученные знания имеют высокую *практическую ценность* при синтезе и применении двумерных наноматериалов в различных условиях.

Кроме того, *научная значимость диссертационной работы заключается* в дизайне и реализации новых функциональных наноматериалов и получении систематических данных об их свойствах и способах применения. В ходе работы получены новые систематические и глубокие знания о структуре и характеристиках ряда новых двумерных наноматериалов, и описаны возможности их применения. Например, Zn_2VN_3 , как в виде тонкой пленки, так и в виде монослоя, является перспективным материалом для применения в солнечных элементах и оптоэлектронных устройствах. Монослои $MnCl_2$, $NiCl_2$ и $ZnCl_2$ могут быть использованы в устройствах нанoeлектроники с переносом носителей заряда, а монослои $FeCl_2$ и $NiCl_2$ - перспективные кандидаты для устройств стрейнтроники.

Методология и методы исследования. Атомистическое моделирование проводилось в рамках первопринципных расчетов, основанных на теории функционала электронной плотности. Расчеты были реализованы в таких программных пакетах, как VASP [37] и Phonopy [38]. Для обеспечения высокой точности расчетов, в соответствии со схемой Монхорста-Пака [39], использовалась сетка k -точек в первой зоне Бриллюэна, где количество k -точек выбиралось так, чтобы выбранное значение, помноженное на постоянную решетки, равным $\sim 30-40$ Å для оптимизации структурных параметров, и ~ 100 Å для электронных характеристик [40]. Оптимизация геометрии исследуемых структур выполнялась без каких-либо ограничений симметрии, пока силы, действующие на атомы, становились ниже 0.01 эВ/Å. Моделирование *ab initio* молекулярной динамики проводилось с использованием NVT ансамбля при температуре 300 К, которая контролировалась термостатом Нозе-Гувера [41]. Кроме того, использовался метод optB88 [42], для корректировки и учета Ван-дер-

Ваальсовых взаимодействий между поверхностью и малыми молекулами. Метод натянутых пружин использовался для расчета барьера активации и получения минимального энергетического пути реакции [43]. Энергия адсорбции молекул на поверхности рассчитывалась, как разность между полной энергией системы с адсорбированной молекулой и полных энергий систем исходной поверхности и молекулы свободного газа.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Доказано, что фосфорен деградирует при контакте с кислородом, но имеет высокую структурную устойчивость при взаимодействии с водой. Наличие точечных дефектов на поверхности значительно ускоряет процесс деградации фосфорена.
2. Доказано, что двумерные наноматериалы, для которых молекулы воды действуют как акцепторы, имеют тенденцию быть стабильными при воздействии условий окружающей среды, так как вероятность образования кислот на их поверхности ниже при соадсорбции молекулы кислорода и воды.
3. Подтверждено, что процесс деградации двумерных наноматериалов, таких как пниктогены и другие, в условиях окружающей среды включает в себя три ключевых этапа: i) адсорбция молекул кислорода, ii) диссоциация молекул кислорода и iii) взаимодействие молекул воды с находящимися на поверхности формами кислорода с образованием кислот.
4. Результаты по ряду уникальных свойств исследованных двумерных наноматериалов. В частности, доказано, что благодаря своей уникальной структуре с более длинными связями, антимонен обладает низким диффузионным барьером Li, а диффузия атомов Li возможна сквозь монослой антимонена.
5. Результаты по ряду уникальных свойств исследованных двумерных наноматериалов. В частности, доказано, что существует возможность реструктуризации двумерного карбида фосфора в нанотрубку при экстремальных деформациях сжатия.
6. Результаты по предсказанию структуры и свойств новых функциональных наноматериалов Zn_2VN_3 и Ni_3TeO_6 в виде тонких пленок.
7. Результаты по предсказанию структуры и свойств новых функциональных двумерных наноматериалов $B_3C_2P_3$ и $B_2C_4P_2$, семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 и семейства монослоев MCl_2 (где M - переходный металл, а Cl - хлор).

Достоверность результатов исследований, проведённых в рамках данной диссертационной работы, обеспечивалась применением современных методов моделирования, основанных на теории функционала электронной плотности, и использованием современных коммерческих программных пакетов. Достоверность теоретических результатов подтверждена экспериментальными данными, полученными на их основе, а также сходимостью полученных теоретических данных с результатами независимых исследований, представленных в независимых источниках. Результаты проведённых исследований проходили многократное независимое рецензирование в ведущих мировых научных журналах и на международных конференциях.

Апробация работы. Соискателем были сделаны устные и стендовые доклады на следующих международных научных конференциях: 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (Сингапур, 2019); TMS 2019 Annual Meeting & Exhibition (США, 2019); International Conference on Imaging and Characterization – Future Technologies and Applications (Финляндия, 2020); First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (Россия, 2020); Международный семинар НИЯУ МИФИ «Атомистическое моделирование в химии, материаловедении и инжиниринге» (Россия, 2020); 19th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations (Беларусь, 2021); 8th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Италия, 2022); International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (США, 2022); Открытая школа-конференция стран СНГ, Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (Россия, 2022); 1st International Conference on Low Energy Digital Devices and Computing (Сингапур, 2023); 2st International Conference on Low Energy Digital Devices and Computing (Сингапур, 2024); International Scientific and Practical Conference Electronic Design Automation Conference (Беларусь, 2024).

Вклад автора. Соискатель самостоятельно осуществлял постановку научных задач, выбор подходов и методов их решения, проводил теоретические расчеты, анализировал и систематизировал полученные результаты и формулировал выводы. Соискатель самостоятельно подготавливал и представлял научные публикации и доклады на научных конференциях. Отдельные излагаемые результаты были получены при участии соавторов, при этом соискатель активно участвовал в обсуждении результатов и написании статей. При

участии С.Д. Жука и иных соавторов, указанных в соответствующих публикациях по теме диссертационного исследования, синтезирован и исследован Zn_2VN_3 в виде тонкой пленки. Исследование механических свойств карбид фосфорных нанотрубок, двумерных хлоридов переходных металлов, и монослоя Zn_2VN_3 – при участии С.А. Щербинина. Синтез и анализ свойств наноразмерного Ni_3TeO_6 – при участии J. Fernández-Catalá. Полученные результаты обсуждались с С.В. Дмитриевым, О.В. Преждо, К. Zhou, С.В. Устюжаниной.

Публикации. Результаты исследований по теме диссертационной работы представлены соискателем в 66 научных публикациях в журналах, входящих в список журналов К1 и К2 рекомендованных ВАК РФ и/или в первый или второй квартили согласно базам Web of Science и/или Scopus. Материалы, представленные в диссертационной работе, прошли апробацию более чем на 12 международных научных конференциях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования в рамках данной диссертационной работы проводились на основе теории функционала электронной плотности. Информация из данного раздела соответствует таковой, представленной в общепризнанных научных трудах [44, 45]. Далее описаны теоремы Хоэнберга–Кона [46], уравнения Кона–Шэма [47], метод плоских волн и метод приближения локальной плотности [48], на которых реализованы расчеты с использованием теории функционала электронной плотности в коммерческом программном пакете the Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) [49].

Известно, что с использованием нерелятивистского уравнения Шредингера возможно описать систему электронов, связанных одним или несколькими ядрами. При этом многочастичный электронный гамильтониан можно представить следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \quad (1.1)$$

где $[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{\nabla_I^2}{M_I}]$ это кинетическая энергия всех ядер, каждое с массой M_I ; $[\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|}]$ описывает кулоновские силы отталкивания при взаимодействии ядер в рассматриваемой системе, и рассчитывается методом суммирования Эвальда [50]; $[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2]$ это кинетическая энергия электронов, каждый с массой m ; $[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}]$ описывает взаимодействие Хартри, то есть, кулоновское взаимодействие между парами электронов; $[-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|}]$ описывает кулоновские взаимодействия между электронами и ядрами.

Тем не менее, при описании электронной структуры твердого тела, возникает проблема решения квантово–механической задачи по взаимодействию многочастичных систем, которую в большинстве случаев невозможно решить. Для упрощения гамильтониана представленного в Уравнении 1.1 используют приближение Борна–Оппенгеймера, которое гласит о том, что возможно отделить электронные и ионные степени свободы, ввиду того, что ионы тяжелее

электронов примерно на 5 порядков. Это позволит описать отдельно взаимодействия электронов и ядер атомов, для которых значительно отличаются характерные времена изменения состояния. В результате, возникают два волновых уравнения: одно характеризует движение электронов рассматриваемой системы атомов, его можно решить путем дополнительных приближений, для того, чтобы получить электронную волновую функцию и энергии основного состояния; второе уравнение описывает движению ядер рассматриваемой системы атомов.

Упрощенный гамильтониан Борна–Оппенгеймера имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{BO}} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_{i,l} \frac{z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{z_l z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Если допустить, что $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, то гамильтониан Борна–Оппенгеймера будет представлен следующим образом:

$$\hat{H}^{\text{BO}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,l} \frac{z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{z_l z_j}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|} \quad (1.3)$$

Несмотря на то что, приближение Борна–Оппенгеймера значительно упрощает задачу по рассмотрению многочастичного электронного гамильтониана, количество степеней свободы во многих системах достигает запредельных значений, что приводит к невозможности точных расчетов при решении данной задачи. Хоэнбергом и Коном [47] был предложен подход, при котором вместо волновых функций электронов использовать их плотности зарядов, содержащих всю информацию об электронах, задача существенно упрощается. Они же представили доказательства следующих теорем, которые являются основой теории функционала плотности.

Теорема 1: «Для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{\text{ext}}(r)$ потенциал $V_{\text{ext}}(r)$ определяется однозначно по плотности частиц основного состояния $n_0(r)$ » [47].

Исходя из этой теоремы уравнение 1.3, может быть записано как:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.4)$$

Теорема 2: «Энергия основного состояния может быть выражена через универсальный функционал плотности электронов $E[n(r)]$, справедливый для любого внешнего потенциала V_{ext} . Для любого конкретного $V_{ext}(r)$, точная энергия основного состояния системы является глобальным минимальным значением этого функционала, а плотность $n(r)$, которая минимизирует функционал, является точной плотностью основного состояния $n_0(r)$ » [47].

На этом основании, можно представить универсальную функцию энергии, содержащий функционал, который не зависит от внешнего потенциала $V_{ext}(r)$ и находится в зависимости только от плотности:

$$E[n] = F[n] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \quad (1.5)$$

где

$$F[n] = T_s[n] + d^3rd^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n(r)] \quad (1.6)$$

где $F[n]$ справедливо для любого внешнего потенциала $V_{ext}(r)$. Каждое слагаемое, кроме $E_{xc}[n(r)]$, представленное в уравнении 1.6, имеет решение.

Для расчета кинетической энергии, входящей в функционал энергии (уравнение 1.6), возможно применение подхода Кона–Шэма, заключающейся в допущении замены сложной взаимодействующей многочастичной системы на вспомогательную невзаимодействующую систему, если принять, что плотность основного состояния исходной взаимодействующей системы равна плотности основного состояния для некоторой выбранной невзаимодействующей системы.

Уравнение 1.3 для взаимодействующей многочастичной системы с учетом подхода Кона–Шэма приобретает вид:

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[n(r)] \quad (1.7)$$

Касательно обменно–корреляционного слагаемого функционала энергии $E_{xc}[n(r)]$, решение уравнения 1.7 позволяет определить энергию основного состояния и плотность исходной взаимодействующей системы с точностью, которая ограничена приближениями, применяемыми для расчета обменно–корреляционном функционале. Ниже представлены основные

приближения, используемые в данной работе.

В обобщенном градиентном приближении (GGA) обменно-корреляционный функционал зависит от плотности и от ее первой пространственной производной:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (1.9)$$

В методе Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) обменно-корреляционная функция представлена следующим образом [52]:

$$E_{xc}^{PBE} = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}^{PBE}(r_s(r), s(r), \varepsilon(r)) \quad (1.10)$$

где обменно-корреляционная энергия ε_{xc}^{PBE} зависит от поляризации спина $\varepsilon(r)$, градиента плотности $s(r)$ и электронного радиуса Вигнера–Зейтца $r_s(r)$.

PBE функционал часто применяется вместе с полуэмпирической схемой для учета дисперсионных сил взаимодействия Ван–дер–Ваальса [53]:

$$E_{xc} = E^{PBE} + E^{vdW} \quad (1.11)$$

где

$$E_{vdW} = -\frac{s_6}{2} \sum_{i \neq j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (1.12)$$

Существуют гибридные обменно-корреляционные функционалы (HSE) [54], которые используют функцию ошибок - экранный кулоновский потенциал для вычисления обменной части энергии:

$$E_{xc} = \alpha E^{HSE}(w) \quad (1.13)$$

где α – параметр микширования, а w – настраиваемый параметр, контролирующий кратность взаимодействия. Стандартные значения $\alpha = 1/4$ и $w = 0.2$ обычно используются в функционале HSE06.

Выше были рассмотрены разные приближения к уравнению Шредингера для многочастичной системы, которое сводится к уравнению Кона–Шэма. Было отмечено, что энергия основного состояния представляет собой функционал электронной плотности, вычисляемой из собственных состояний Кона–Шэма. Однако, для получения собственных значений для уравнения Кона–Шэма, должна

быть определена обменно-корреляционная энергия, для чего применяются Гауссовские функции и плоские волны. В данной диссертационной работе плоские волны рассматривались в совокупности с псевдопотенциалами, позволяющими минимизировать количество плоских волн.

Уравнение 1.14 представляет собой описание собственных состояний через бесконечное число плоских волн с соответствующими коэффициентами $c_K^{n,k}$:

$$\psi_K^n(r) = \sum_K c_K^{n,k} e^{(k+K) \cdot r} \quad (1.14)$$

Расчет бесконечного числа коэффициентов для базисного множества является невозможным. В связи с этим, решение ограничивается для бесконечного множества K , которое задается предельным значением K_{\max} , что представляет собой радиус сферы в обратном пространстве, где центр – это начало координат. Следовательно, предельный множитель для всех K устанавливается как $K \leq K_{\max}$. Соответствующая энергия свободных электронов с массой m_e называется граничной энергией (энергией обрезки потенциала):

$$E_{\text{обрезки}} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad (1.15)$$

Исходя из того, что волновые функции электронов вблизи ядра имеют крутой характер, ограничение по принципу выбора обрезки плоской волны порождает высокую неточность результатов при решении уравнений Кона–Шэма. Эту проблему можно решить, заменив потенциал вблизи ядра на псевдопотенциал. В этом случае, электроны в окрестности ядра исключаются из решения многоэлектронной. Вследствие экранирования ядра электронами в его близи, псевдовалентные орбитали имеют более гладкий потенциал в окрестности ядра.

Электронное взаимодействие в системе молекула-поверхность в данной работе рассчитывается методом Бейдера [55], основанным на определении топологии функции $\rho(r)$, которая характеризует распределение электронной плотности в пределах атомного домена. Функция $\rho(r)$ принимает конкретное значение в каждой точке пространства и имеет вид скалярного поля, созданного силами, воздействующими на электронную плотность со стороны ядер атомов. Топологические свойства такого поля в окрестности каждого атома

можно описать с помощью критических точек, где первые производные $\rho(r)$ равны нулю:

$$\nabla\rho(r) = \frac{\partial p(r)}{\partial x} u_x + \frac{\partial p(r)}{\partial y} u_y + \frac{\partial p(r)}{\partial z} u_z \quad (1.16)$$

Следовательно, ограничить области зарядовой ответственности каждого атома можно исходя из положения критических точек, а именно максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности.

Энергию адсорбции молекул на поверхности структуры можно рассчитать как:

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{мат+мол}} - (E_{\text{мат}} + E_{\text{мол}}) \quad (1.17)$$

здесь $E_{\text{мат+мол}}$ — энергия системы с адсорбированной молекулой, $E_{\text{мат}}$ — энергия исходного материала и $E_{\text{мол}}$ — энергия молекулы свободного газа.

Исходя из уравнения Аррениуса [56] можно рассчитать время хемосорбции молекулы как:

$$t = \frac{1}{f \cdot e^{-E_b/k_B T}} \quad (1.18)$$

где E_b — энергия активации, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, f — частота попыток, определяемая как $f = n \cdot v \cdot s_d$, где n — плотность молекул в воздухе, v — их скорость, а s_d может приниматься равной квадрату параметра решетки материала.

Метод расчета функции электронной локализации был предложен Бекке и Эджкомбом. Функции электронной локализации (ELF) определяется через χ , безразмерный индекс локализации, выражающий локализацию электронов для однородного электронного газа, путем определения его значений в диапазоне от 0 до 1. Функция электронной локализации определяется как:

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2(r)} \quad (1.19)$$

Метод Терсоффа-Хамана [57] был реализован для моделирования изображения сканирующей туннельной микроскопии:

$$n(r, E) = \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(r)^2 \delta(\varepsilon_{\mu} - E) \quad (1.20)$$

$$I(r, V) \propto \int_{E_F}^{E_F + eB} dE n(r, E) \quad (1.21)$$

В данном подходе туннельный ток I , который зависит от позиции иглы микроскопа r и приложенного напряжения V , пропорционален интегрированной локальной плотности состояний. Уравнение 1.21 описывает туннелирование от занятых состояний образца к наконечнику. Смоделированное изображение сканирующей туннельной микроскопии не чувствительно к напряжению смещения, пока валентная зона входит в диапазон интегрирования, но чувствительно к расстоянию сканирования от наконечника до поверхности образца.

ГЛАВА 2. МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ СТРУКТУРЫ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

Несмотря на прогресс в синтезе двумерных наноматериалов, структурные особенности и свойства большинства из них по-прежнему слабо изучены, как и изменения свойств двумерных наноматериалов при воздействии внешних адсорбатов, включая молекулы окружающей среды. Результаты, приведенные в данной главе, опубликованы в работах [58–63].

Исследования начинались с анализа модификации структуры электронных свойств борофена, одного из более известных, но менее изученных двумерных наноматериалов после графена. Как отмечалось во введении, борофен является крайне нестабильной структурой. В данной работе борофен был смоделирован на основе нескольких экспериментальных образцов [64] (Рисунок 2.1а). Расчеты выполнялись с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) в функциональной форме для обменно-корреляционной энергии, предложенной Perdew, Burke и Ernzerhof (PBE) [52]. Оптимизированные значения постоянных решетки составляют $1,618 \text{ \AA}$ и $2,864 \text{ \AA}$ вдоль направлений a (линия-край) и b (зигзаг), соответственно.

Рассмотрено 50% покрытие поверхности борофена Н- и F-функционализирующими группами в суперячейке размером 2×2 . Выбор размера суперячейки основан на балансе эффекта легирования при сохранении стабильности легированного материала. На Рисунках 2.1а-в показаны оптимизированные структуры и электронные зоны исходного и Н- и F-функционализированного борофена.

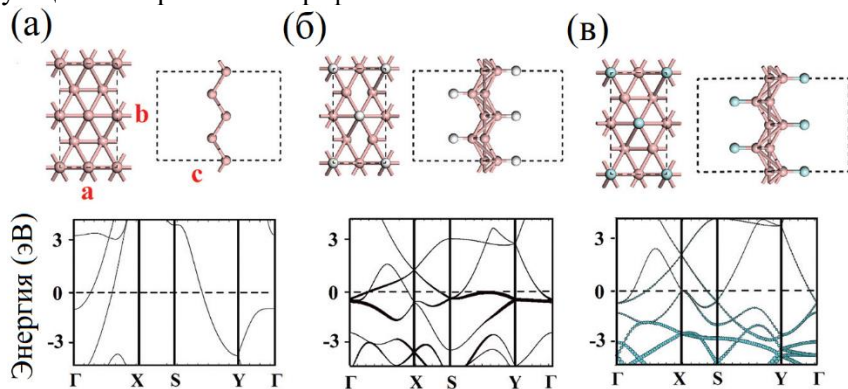


Рисунок 2.1 – Атомная конфигурация и зонная структура (а) исходного, (б) Н- и (в) F-функционализированного борофена. Данный рисунок представлен автором в работе [58].

В соответствии с известными экспериментальными исследованиями, борофен демонстрирует металлическое поведение [65]. Из-за сморщенной зигзагообразной структуры исходный борофен демонстрирует анизотропную электронную структуру с заполненными наполовину зонами вдоль направления Γ -Х (линия-край), но с энергетической щелью вдоль направления Υ - Γ (зигзаг). Такое интригующее свойство подразумевает различные по ориентации эффекты квантового ограничения в борофене. По сравнению с исходным борофеном, Н-функционализированный борофен демонстрирует лишь небольшое изменение постоянной решетки. Напротив, F-функционализированный борофен имеет значительно деформированные межатомные В-В связи, что приводит к большому искажению решетки F-функционализованного борофена. Такое различие можно объяснить сильным переносом электронов от атомов борофена к F адсорбентам. Что касается электронных свойств, установлено, что борофен после функционализации остается металлическими. Это резко контрастирует с графеном, где гидрирование и фторирование приводят к открытию запрещенной зоны.

На Рисунке 2.2 показана диаграмма работы выхода для функционализованного борофена в сравнении с распространенными металлами и графеном. Работа выхода борофена была рассчитана на основе гибридного функционала HSE06 [54]. Из диаграммы можно выделить следующие важные особенности. Во-первых, работа выхода чистого борофена составляет 5,31 эВ, что больше, чем у большинства перечисленных металлов, кроме Pt. Более того, работа выхода исходного борофена также выше, чем у графена (~4,5 эВ) [66]. Это примечательно, поскольку атом углерода имеет большую электроотрицательность, чем атом бора.

Более высокая работа выхода борофена может быть объяснена природой атомных состояний вокруг уровня Ферми. Электронная структура борофена, в основном, состоит из плоских s - p -гибридизированных (σ) состояний, которые лежат ниже, чем внеплоскостные состояния p_z (π) в случае графена. Таким образом, переход электрона с одного энергетического уровня на другой в борофене менее энергетически выгоден, чем в графене. Во-вторых, работа выхода борофена немного увеличивается до 5,88 эВ для Н-функционализованного борофена и резко возрастает до 7,83 эВ для F-функционализованного борофена. Это может быть связано с формированием сильного дипольного слоя, направленного внутрь к поверхности борофена из-за потока электронов к функционализирующим атомам (Рисунок 2.2, верхняя панель).

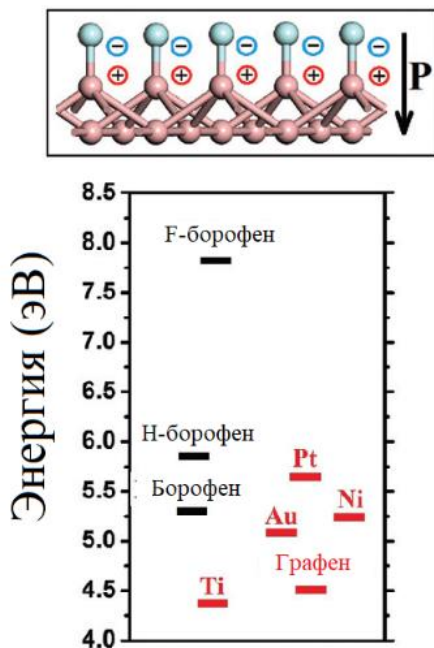


Рисунок 2.2 -- Дипольный слой F-функционализированного борофена (верхняя панель). Сравнение работы выхода исходного борофена, H- и F-функционализированного борофена, металлов и графена (нижняя панель). Данный рисунок представлен автором в работе [58].

Рассчитанная энергия формирования вакансий в борофене имеет относительно высокие значения, что свидетельствует о том, что образование изолированных вакансий в борофене затруднено. Рассчитанные значения энергии формирования моновакансии, горизонтальной и наклонной бивакансий составляют 5,61 эВ, 12,58 эВ и 12,51 эВ, соответственно. Известно, что электронные свойства вокруг ядра вакансии изменяются из-за разрыва периодичности решетки.

На Рисунке 2.3а показана электронная плотность состояний в идеальном и содержащем моно- (Рисунок 2.3б) и бивакансии (Рисунок 2.3в) борофене. Видно, что металличность борофена устойчива к наличию вакансий. Интересно, что уровень Ферми существенно смещается вверх для случаев моно- и бивакансий по сравнению с идеальным борофеном (см. стрелки на Рисунке 2.3а). В отличие от MoS₂ [67] и фосфорена [68], в борофене отсутствуют пики, связанные с оборванными состояниями связи из-за вакансий.

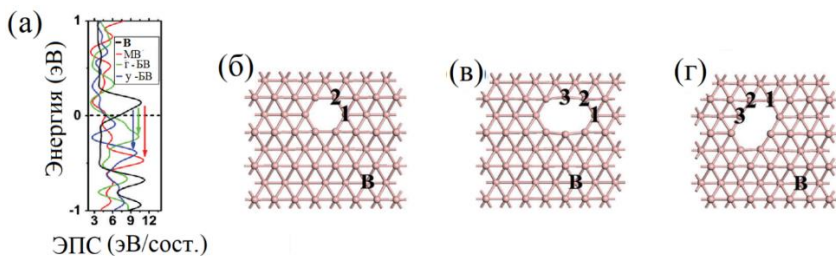


Рисунок 2.3 – Сравнение плотности энергетических состояний (а) идеального (черная линия), содержащего моновакансию (красная линия), горизонтальную бивакансию (зеленая линия) и наклонную бивакансию (синяя линия) борофена. Атомная структура борофена, содержащего (б) моновакансию, (в) горизонтальную и (г) наклонную бивакансии. Данный рисунок представлен автором в работе [58].

В первоначальных исследованиях по деградации структуры двумерных наноматериалов считалось, что основной вклад в этот процесс может вносить воздействие воды, а также проявление нестабильности структуры двумерных наноматериалов связывалось с возникновением дефектов. Реальная роль этих факторов в одном из менее стабильных, но перспективном двумерном наноматериале – фосфорене, впервые рассматривалась в рамках данной работы. Ранние экспериментальные работы показали, что фосфорен легко окисляется на воздухе в основном за счет молекул кислорода [69]. Однако основной механизм кинетического процесса расщепления кислорода с образованием химически связанных частиц O-P на поверхности фосфорена оставался не изучен.

Кроме того, как и в графене, в фосфорене существует много типов моно- и бивакансий [70]. В данной работе рассмотрены только наиболее низкоэнергетические конфигурации вакансий, моновакансия (59) и бивакансия (5757), которые показаны на Рисунке 2.4. Для выполнения расчетов использовались метод GGA PBE и базисный набор плоских волн с энергией обрезки 400 эВ. Бездефектный и содержащий моновакансию фосфорен имеют схожую ширину запрещенной зоны. При этом, в содержащем моновакансию фосфорене, отмечено наличие частично занятых энергетических состояний, на 0,01 эВ выше максимума валентной зоны, что сигнализирует о наличии дырочных состояний (проводимость *p*-типа). Несмотря на то, что при наличии моновакансии фосфорен обладает прямой запрещенной зоной, максимум его валентной зоны смещается от точки Г к точке Y. Данное изменение зонной структуры фосфорена может влиять на эффективность его оптического излучения. При наличии бивакансии в фосфорене, максимум валентной зоны и

минимум зоны проводимости смещаются вниз и вверх, соответственно, что приводит к увеличению ширины его запрещенной зоны до 1,04 эВ. Такое увеличение ширины запрещенной зоны фосфорена объясняется большим искажением решетки и наличием локальной деформации, вызванной бивакансией. Стоит отметить, что при наличии бивакансии в фосфорене, отсутствуют энергетические состояния в запрещенной зоне, вызванные появлением дефекта. Это объясняется полной пассивацией оборванных связей атомов фосфора. Кроме того, наблюдается прямо-непрямой переход за счет смещения максимум валентной зоны из точки Г в точку Y. Такое увеличение ширины запрещенной зоны и прямо-непрямой переход запрещенной зоны могут быть обнаружены в оптическом спектре, а синее смещение пиков эмиссии может быть использовано для подтверждения наличия дефектов в фосфорене.

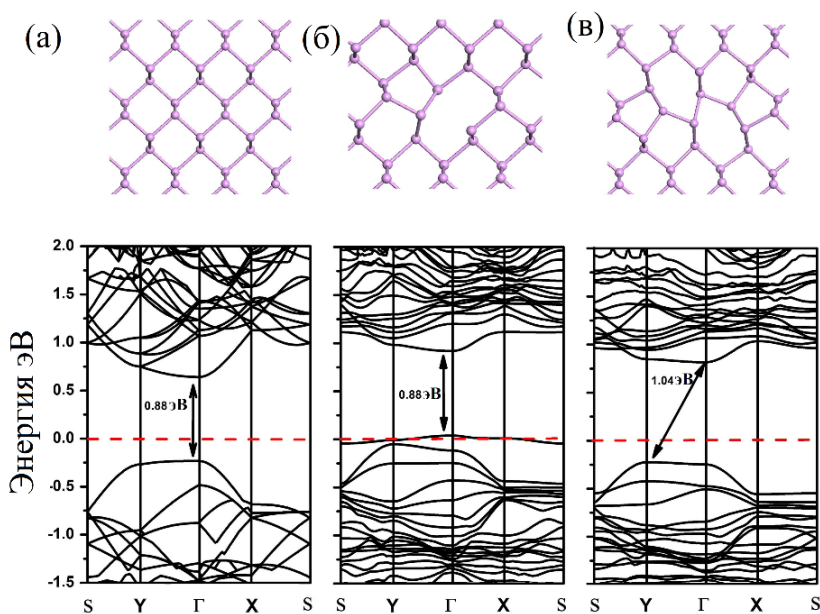


Рисунок 2.4 -- Атомные конфигурации (верхняя панель) и зонная структура (нижняя панель) фосфорена (а) бездефектного и содержащего (б) моновакансию и (в) бивакансию. Данный рисунок представлен автором в работе [59].

Далее рассмотрено влияние дефектов на взаимодействие фосфорена с наиболее распространенными молекулами окружающей среды – молекулами воды и кислорода. Энергетически выгодные конфигурации молекул воды и кислорода представлены на Рисунках

2.5а,б, соответственно. Энергия адсорбции молекулы воды на поверхности бездефектного и содержащего моно- и бивакансии фосфорена равна -0,187 эВ, -0,193 эВ и -0,205 эВ, соответственно. Энергия адсорбции молекулы кислорода на поверхности бездефектного и содержащего моно- и бивакансии фосфорена равна -0,489 эВ, -0,489 эВ и -0,705 эВ, соответственно. Установлено, что длина связи О–О увеличивается с 1,22 Å до максимальных 1,25 Å при адсорбции молекулы кислорода фосфорене. Это удлинение длины связи О–О означает, что связь О–О ослабляется даже при физисорбции молекулы на фосфорене и, как следствие, снижается энергия расщепления связи О–О, что объясняет высокое сродство фосфорена к кислороду.

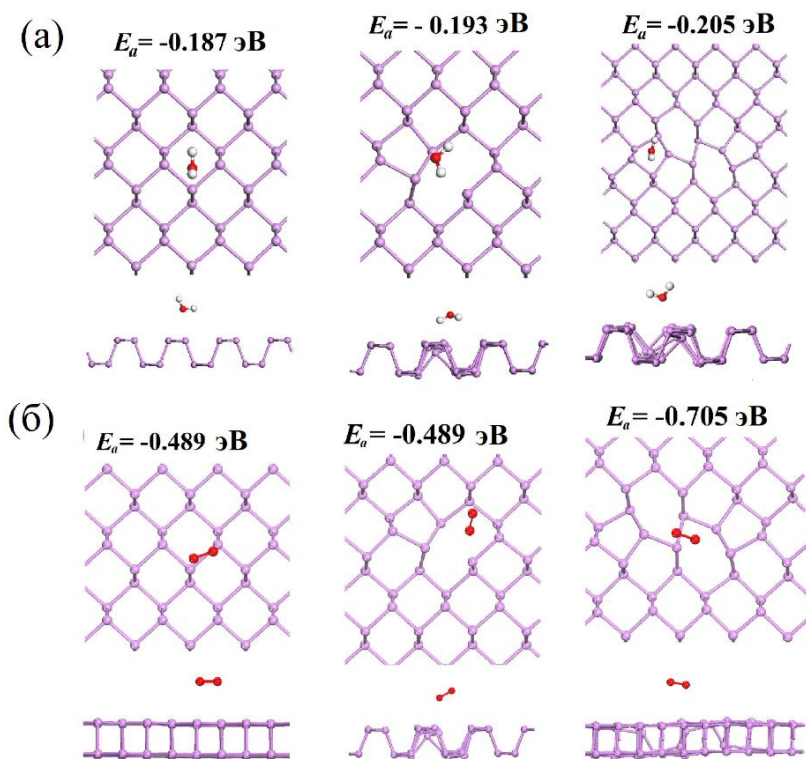


Рисунок 2.5 -- Возможные конфигурации молекулы (а) воды и (б) кислорода на бездефектном и содержащем моновакансию и бивакансию фосфорене. Данный рисунок представлен автором в работе [59].

Показано, что наличие бивакансии может лишь незначительно усиливать адсорбционные способности фосфорена по отношению к молекуле воды, но значительно способствовать адсорбции молекулы кислорода. Кроме того, установлено, что молекула воды на поверхности фосфорена находится только в физисорбированном состоянии, а молекула кислорода может находиться как в физисорбированном состоянии, так и в хемосорбированном состоянии, с преодолением определённого энергетического барьера. Величина этого энергетического барьера значительно зависит от наличия дефектов на поверхности фосфорена.

Переход молекулы кислорода из физисорбированного в хемосорбированное состояние на бездефектном и содержащем моновакансию фосфорене схематически представлен на Рисунке 2.6. С помощью метода натянутых пружин, было показано, что наличие моновакансии на поверхности фосфорена снижает энергетический барьер расщепления молекулы кислорода с 0,81 эВ до 0,59 эВ. Согласно этим результатам, большое количество молекул кислорода в воздухе способно хемосорбироваться при комнатной температуре.

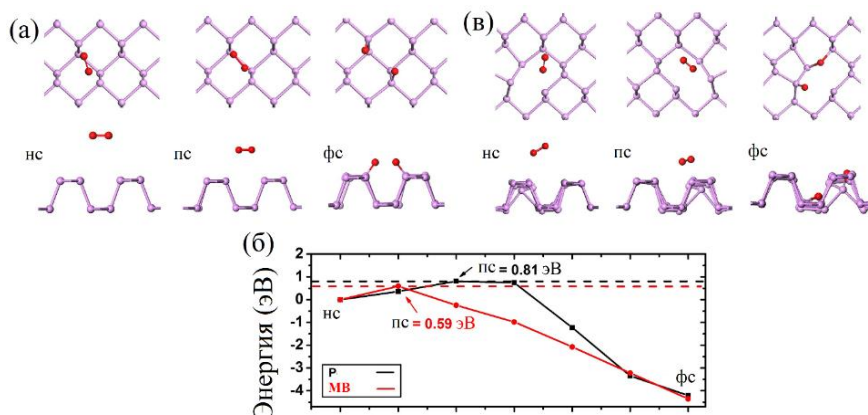


Рисунок 2.6 – Схематически показан переход молекулы кислорода из физисорбированного в хемосорбированное состояние на (а) бездефектном (черная линия на б) и содержащем (в) моновакансию (красная линия на б) фосфорене. (б) Энергетические профили реакции. Данный рисунок представлен автором в работе [59].

Согласно уравнению Аррениуса (Уравнение 1.18) [56], при температуре 300 К, время хемосорбции молекул кислорода на

фосфорене составляет ~109 часов, а на фосфорене содержащем моновакансию это значение уменьшается в 5000 раз, до 1,33 минут. Таким образом, в данной работе впервые показан механизм окисления фосфорена и показано, что скорость окисления фосфорена при наличии вакансий значительно выше, а слои фосфорена с высокой концентрацией вакансий окисляются быстрее, чем бездефектный фосфорен. Пассивация вакансий в фосфорене позволит повысить его стабильность. Однако окисление фосфорена также ограничено возможными абсорбционными центрами. Скорость окисления фосфорена зависит от скорости генерации вакансий и энергии образования вакансий в фосфорене (для моновакансии ~1,65 эВ).

Далее был исследован механизм деградации InSe. Оптимизированные параметры решетки монослоя InSe составляют $a = b = 4,102 \text{ \AA}$. Согласно расчетам на основе PBE GGA функционала, InSe имеет ширину запрещенной зоны ~1,4 эВ (Рисунок 2.7).

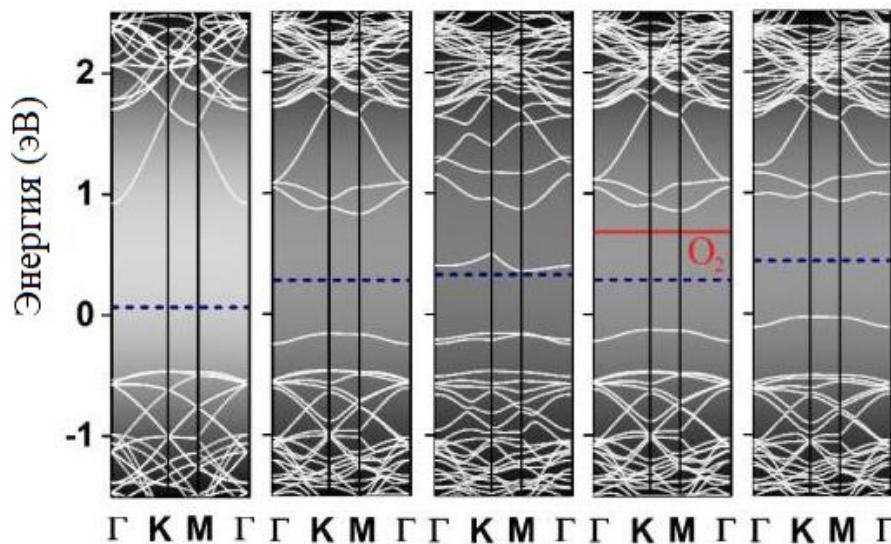


Рисунок 2.7 – Зонная структура (полученная с использованием PBE GGA функционала) монослоя InSe, InSe, содержащего моно- и бивакансии, и InSe, содержащего моновакансию с адсорбированными молекулами кислорода и воды. Для сравнения зонных структур различных систем максимумы валентной зоны проводимости систем отнормированы. Данный рисунок представлен автором в работе [60].

Как обсуждалось ранее, атомные вакансии также могут влиять на электронные свойства и действовать, как активные центры адсорбции молекул. Далее рассмотрены возможные собственные дефекты в InSe. Показано (Рисунок 2.7), что присутствие моно- и бивакансий увеличивает ширину запрещённой зоны InSe на 0,16 эВ и 0,33 эВ, соответственно, что является объяснением экспериментально наблюдаемого синего смещения пика фотолюминесценции после термического отжига InSe при 175°C [71]. Анализ изменения энергии адсорбции молекул воды и кислорода на бездефектном и содержащем моновакансию InSe показал, что наличие моновакансии Se значительно сказывается на адсорбции молекулы воды, чем на адсорбции молекулы кислорода. Согласно расчетам, энергия адсорбции молекулы воды на бездефектных InSe увеличивается с -0,17 эВ до -0,41 эВ при наличии моновакансии в InSe. При этом, энергия адсорбции молекулы кислорода практически не изменяется ($\sim -0,10$ эВ).

Далее рассмотрена кинетика диссоциации молекулы кислорода на InSe. Путь реакции и соответствующий энергетический профиль диссоциации молекулы кислорода на бездефектном и содержащем моновакансию InSe показаны на Рисунках 2.8а,б, соответственно. Энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода на бездефектном InSe, рассчитанный с помощью метода натянутых пружин, равен 1,21 эВ. Это значение значительно выше, чем энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода на фосфорене (0,56 эВ) [72] и MoS₂ (0,74 эВ) [73], что свидетельствует о более высокой структурной устойчивости InSe к окислению.

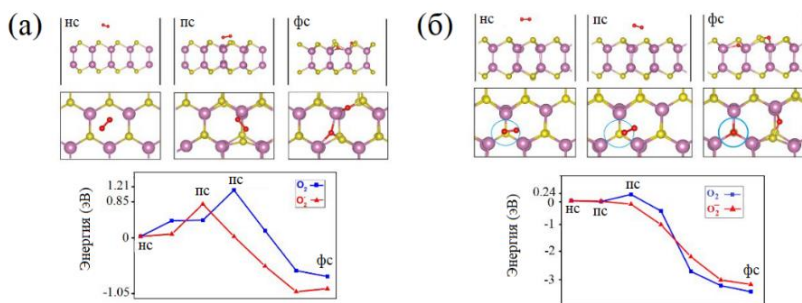


Рисунок 2.8 – Процесс реакции и энергетические профили диссоциации молекулы кислорода на (а) бездефектном и (б) содержащем моновакансию InSe. Данный рисунок представлен автором в работе [60].

Процесс моделирования светового возбуждения молекулы кислорода, при котором она становится супероксид-анионом, показал, что энергетический барьер её диссоциации при этом значительно снижается до 0,84 эВ. Согласно уравнению Аррениуса, скорость окисления InSe возрастает в 7 раз. С введением моновакансии Se в InSe, как показано на Рисунке 2.8б, энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода резко снижается до 0,24 эВ. При световом возбуждении молекулы кислорода и наличии моновакансии, энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода на InSe пренебрежимо мал. Этот сверхнизкий барьер свидетельствует о том, что молекула кислорода может легко диссоциировать на участке моновакансии даже при умеренной температуре, а InSe может легко окисляться в условиях окружающей среды.

Далее сравнивается кинетика молекулы воды на трех разных поверхностях InSe с различными стехиометрическими и окислительными условиями: i) бездефектный InSe, ii) частично окисленный InSe без дефектов и iii) частично окисленный InSe, содержащий моновакансию. Траектории движения O и H атомов молекулы воды для трех случаев показаны на Рисунках 2.9а-в.

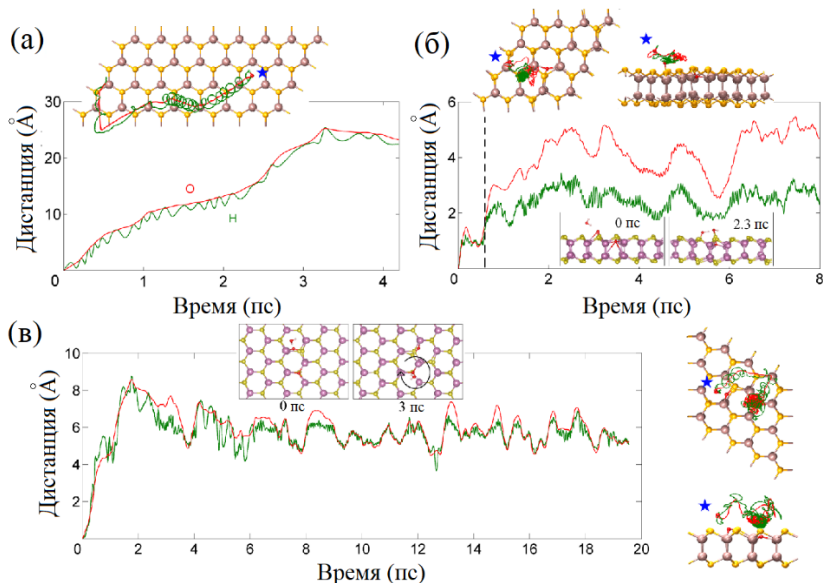


Рисунок 2.9 -- (а-в) Кинетика молекулы воды на поверхности InSe при температуре 300 К. Данный рисунок представлен автором в работе [60].

В случае бездефектного InSe, согласно графику траектории, молекула воды свободно перемещается в пространстве, не создавая прочных связей с поверхностью. Для окисленной поверхности InSe, и для окисленной поверхности InSe, содержащей моновакансию, поведение молекулы воды существенно отличается. В начале симуляции процесса взаимодействия молекула воды расположена вблизи О группы с расстоянием около 3,5 Å, при этом существуют только Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между молекулой и поверхностью. В процессе взаимодействия атомы молекулы воды осциллируют вблизи атома О. Одна из связей О-Н в молекуле воды разрывается после 2,3 пс (нижняя правая вставка на Рисунке 2.9б). Это сопровождается образованием двух HO-Se групп, что свидетельствует о спонтанной диссоциации молекулы воды вокруг терминированных атомов О. Этот разрыв связи молекулы воды можно четко увидеть по траектории движения атомов Н и О вскоре после адсорбции (см. вертикальную пунктирную линию на Рисунке 2.9б). Далее происходит полная диссоциация молекулы воды и образование двух -ОН групп на поверхности InSe. Однако стабильность структуры InSe сохраняется при последующем моделировании в более длительном временном масштабе. На Рисунке 2.9в показана траектория движение молекулы воды над предварительно окисленным InSe, содержащим моновакансию. Молекула воды первоначально размещается вблизи группы атомов In-O-Se (см. снимок при 0 пс на верхней левой вставке к Рисунку 2.9в). Молекула движется хаотично, пока не встретится со вторым атомом О через 3 пс (см. снимок в верхней правой вставке к Рисунку 2.9в). После чего молекула воды захватывается этим атомом О и осциллирует строго вокруг него в течение времени моделирования до 20 пс. Полученные результаты предполагают, что присутствие атомарной группы О на поверхности InSe может резко изменить адсорбционное поведение молекулы воды и влиять на гидрофильность поверхности InSe.

Далее представлены результаты моделирования механизмов окисления и способов поддержания структурной целостности двумерных пниктогенов, материалов V группы. Вслед за фосфореном изучены арсенен, антимонен и висмутен.

Согласно Рисунку 2.10, активационный барьер диссоциации молекулы кислорода на антимонене, рассчитанный с помощью метода натянутых пружин, равен 0,24 эВ. Следовательно, молекулы кислорода могут вступать в реакцию с поверхностью антимонена, что

неожиданно, поскольку, как показано в случае с фосфореном, эти формы кислорода на его поверхности склонны вступать в реакцию с молекулами воды находящимися в окружающей среде, что ведет к образованию кислот на поверхности материала и его деградации [74]. Тем не менее, в ряде экспериментальных работ показано, что структура антимонена сохраняет стабильность в условиях окружающей среды [75, 76]. Следовательно, роль молекул воды и кислорода и их совместное влияние на стабильность антимонена должны отличаться от таковых в фосфорене.

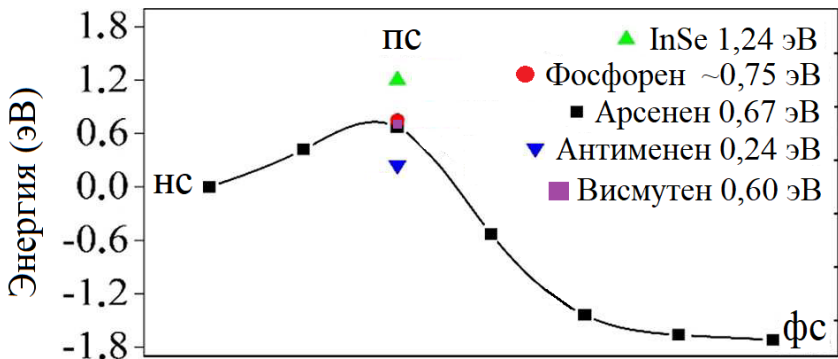


Рисунок 2.10 -- Активационный барьер диссоциации молекулы кислорода на двумерных пниктогенах и InSe. Данный рисунок представлен автором в работе [61].

Согласно проведенному анализу переноса заряда методом Бейдера [55], данные которого представлены в Таблице 2.1, молекула кислорода является акцептором для фосфорена и антимонена, в то время как молекула воды ведет себя противоположно по отношению к фосфорену и антимонену: она является акцептором для антимонена, но донором для фосфорена.

Исходя из хорошо известного механизма образования угольной кислоты (H_2CO_3) из молекул диоксида углерода и воды, который происходит посредством диффузии иона $H^{+\delta}$ положительно заряженной молекулы воды к отрицательно заряженной $-O^{-\delta}$ группе молекулы диоксида углерода, предполагается, что механизм стабильности антимонена связан с электростатическим отталкиванием между $[H_2O]^{-\delta}$ и $-O^{-\delta}$ группами. Отрицательно заряженная $[H_2O]^{-\delta}$ группа делает неблагоприятным образование и диффузию протона $H^{+\delta}$

молекулы воды к $-O^{\delta}$ группе в молекуле кислорода. Кроме того, высокая стабильность антимонона также может быть связана с гораздо более длинной межатомной связью Sb-Sb, по сравнению с более короткой межатомной связью P-P в фосфоре, что затрудняет перенос иона H^{δ} в случае антимонона.

Таблица 2.1 – Энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода, энергия адсорбции и донорно-акцепторные характеристики молекул воды и кислорода на двумерных пниктогенах и InSe.

Материал	Барьер диссоциации (эВ)	Энергия адсорбции воды/кислорода (эВ)	Кислород	Вода
InSe	1.21-1.24	-0.17/-0.12	Слабый акцептор	Слабый акцептор
Фосфорен	0.80	-0.14/-0.27	Акцептор	Донор
Арсенен	0.67	-0.19/-0.54	Акцептор	Слабый акцептор
Антимонен	0.24	-0.20/-0.61	Сильный акцептор	Акцептор
Висмутен	0.60	-0.14/-0.61	Сильный акцептор	Донор
Оксидированный висмутен	-		-	Акцептор

В свою очередь энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода на арсенене на две апиальные $-O$ группы составляет $\sim 0,67$ эВ (Рисунок 2.10). Следовательно, арсенен также может подвергаться окислению в окружающей среде. Однако, показано, что молекула воды является слабым акцептором по отношению к арсенену (Таблица 2.1). Исходя из этого, в отличие от фосфорена, который деградирует в результате реакции соединения кислорода с молекулами воды на его поверхности, как это было показано выше, влияние молекул воды и кислорода на стабильность арсенена будет схожа с таковой для антимонона. Представленные выводы и результаты хорошо коррелируются с результатами из работы [77], где было показано, что молекулы кислорода спонтанно диссоциируют при взаимодействии с

поверхностью арсенена, в то время как молекулы воды остаются интактными.

Таким образом, формирование стабильного слоя окисления на поверхности антимонена и арсенена может способствовать повышению их защитных характеристик от деградации при контакте с молекулами окружающей среды.

В продолжении исследований по подтверждению выдвинутой теории рассмотрен один из недавно открытых теоретически и синтезированных монослоев пниктогенов – висмутен. Согласно расчетам, молекулы воды обладают низкой энергией адсорбции (-0,14 эВ) на поверхности висмутена, что характерно для всех пниктогенов, таких как фосфорен (-0,14 эВ), арсенен (-0,19 эВ), антимонен (-0,20 эВ), а также InSe (-0,17 эВ). В свою очередь энергия адсорбции молекулы кислорода на поверхности висмутена составляет -0,61 эВ, что более чем в 2 раза ниже таковой для фосфорена (-0,27 эВ), несколько ниже таковой для арсенена (-0,54 эВ) и равна таковой для антимонена (-0,61 эВ). Далее проведен анализ переноса заряда между молекулами воды и кислорода и поверхностью висмутена с использованием метода Бейдера. Обнаружено, что молекула воды является донором электронов для висмутена, а молекула кислорода – акцептором (Таблица 2.1).

Для понимания механизмов окисления висмутена, проведен кинетический анализ диссоциации молекулы кислорода на поверхности висмутена на -О группы. Установлено, что энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода на поверхности висмутена, рассчитанный с помощью метода натянутых пружин, составляет -0,60 эВ, что значительно ниже, такового в случае InSe и фосфорена, несколько ниже, такового для арсенена, и выше, такового для антимонена (Рисунок 2.10). Рассчитанное значение барьера диссоциации молекулы кислорода на поверхности висмутена свидетельствует о возможности его окисления в процессе синтеза и применения при повышенных температурах. Согласно уравнению Аррениуса, хемосорбция молекулы кислорода на поверхности висмутена при температуре 300 К может занять всего около 2 минут.

Как было показано, для фосфорена, арсенена и InSe, -О группы на их поверхности склонны вступать в реакцию с молекулами воды из окружающей среды, что приводит к деградации этих материалов. Ввиду чего исследована кинетика молекулы воды на двух различных поверхностях висмутена: бездефектной и содержащей -О группы.

Проведенные *ab initio* молекулярно-динамические расчёты при температуре 300 К показали, что кинетика молекулы воды существенно отличается на этих двух поверхностях. Согласно моделированию, динамика молекулы воды на бездефектной поверхности висмутена меняется согласно представленной на Рисунке 2.11а траектории, то есть, свободному движению молекулы воды не препятствует ее взаимодействие с поверхностью. При наличии апикальной группы Bi–O на поверхности висмутена, молекула воды захватывается частицами –O и колебания атомов воды происходят только вблизи –O групп на поверхности висмутена (Рисунок 2.11б).

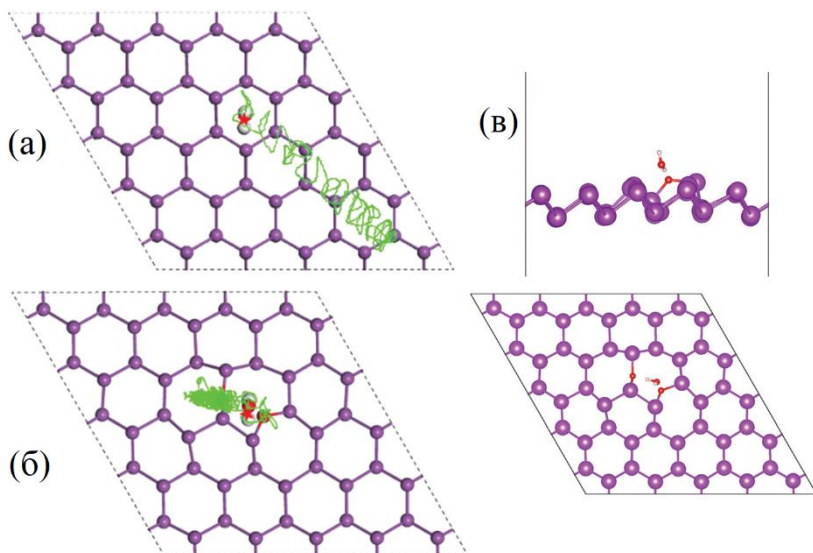


Рисунок 2.11 – Траектории молекулы воды, адсорбированной на (а) бездефектной и (б) предварительно окисленной поверхности висмутена. Траектории показаны для времени моделирования 6 пс при температуре 300 К. (v) Вид сбоку и сверху на самую низкоэнергетическую конфигурацию молекулы воды, адсорбированную на предварительно окисленном висмутене. Данный рисунок представлен автором в работе [62].

Кроме того, обнаружено, что одна из связей O–H в молекуле воды, расположенной ближе к поверхности висмутена, удлиняется с 0,96 Å до 1,026 Å. Однако в отличие от InSe и фосфорена, где образование H–O–Se и H–O–P групп, соответственно, на их

поверхности происходит при спонтанной диссоциации молекулы воды, на предварительно окисленном висмутене группы Н–О–Ві не формируются. Следовательно, роль молекул кислорода и/или воды и их совместное влияние на структурную стабильность висмутена должны быть иными, чем в InSe и фосфорене.

Действительно, приведенные выше результаты, подкрепленные другими экспериментальными и теоретическими исследованиями [77-79], предсказавшими низкую энергию адсорбции и низкий барьер диссоциации молекул кислорода на двумерных пниктогенах (и InSe), подтверждают справедливость предположений, что адсорбция молекул кислорода и диссоциация молекул кислорода – это два наиболее вероятных процесса при деградации двумерных пниктогенов. Как было показано для InSe и фосфорена, формы кислорода на их поверхности склонны вступать в реакцию с молекулами воды окружающей среды, что приводит к образованию кислот, вызывающих быструю деградацию этих материалов. Это хорошо согласуется с предположением, что дальнейшая деградация нестабильных двумерных наноматериалов происходит посредством взаимодействия молекул воды с частицами кислорода, закрепленными на поверхности, и образованием кислот на поверхности. С другой стороны, показанный в работе механизм быстрого окисления висмутена несколько противоречит недавним экспериментальным исследованиям, которые показали его высокую стабильность при высоких температурах [76, 80]. Чтобы понять основную причину такой разницы в структурной устойчивости исследованных в работе материалов, проследим за поведением молекул кислорода и воды на их поверхности. Молекула кислорода, согласно Таблице 2.1, играет одинаковую роль (акцептора) в InSe и во всех двумерных пниктогенах. Поэтому ответ на вопрос об устойчивости двумерных пниктогенов может скрываться в роли молекул воды. Действительно, согласно Таблице 2.1, молекула воды ведет себя как акцептор для арсенена и антимонена, но как донор для фосфорена и висмутена. Однако в случае предварительно окисленного висмутена молекула воды является акцептором.

Таким образом, в случае висмутена, которой ввиду своего высокого сродства к кислороду, может находиться в окисленном состоянии, антимонена и арсенена, отрицательно заряженная $[\text{H}_2\text{O}]^{-\delta}$ группа делает неблагоприятным образование и диффузию протона $\text{H}^{+\delta}$ молекулы воды к $-\text{O}^{-\delta}$ группе, в то время как в случае фосфорена и InSe, электростатическое отталкивание между $[\text{H}_2\text{O}]^{+\delta}$ и $-\text{O}^{-\delta}$ группами

отсутствует. Кроме того, с увеличением атомного номера увеличивается длина связи в двумерных пниктогенах. Соответственно, перенос $H^{+\delta}$ протона молекулы воды к $-O^{-\delta}$ становится энергетически менее выгодным. Следовательно, стабильность пниктогенов возрастает от фосфорена к висмутену.

На следующем этапе работы изучалось семейство гибридных двумерных аллотропов карбида фосфора, созданных на основе графена и фосфорена. В частности, продолжен систематический анализ взаимодействия поверхностей аллотропов карбида фосфора с молекулами воды и кислорода.

Исходя из данных, представленных на Рисунке 2.12, энергия адсорбции молекулы воды на α -карбиде фосфора (-0,24 эВ) и β -карбиде фосфора (-0,31 эВ) примерно в 2 раза ниже, чем таковая в случае фосфорена (-0,14 эВ) и схожа с таковой в случае графена (-0,27 эВ). Сравнительно слабое взаимодействие молекулы воды с α - и β -карбидом фосфора подтверждается анализом переноса заряда методом Бейдера, который указывает низкий перенос заряда от поверхности α - и β -карбида фосфора, соответственно, к молекуле воды.

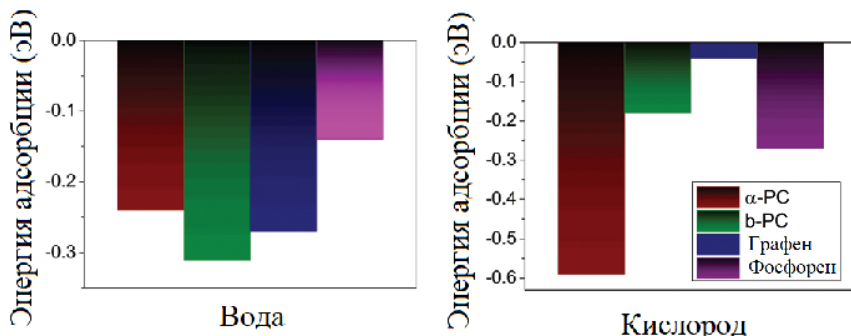


Рисунок 2.12 – Сравнение энергии адсорбции молекул воды и кислорода на α - и β -карбиде фосфора, графене и фосфорене. Данный рисунок представлен автором в работе [63].

Энергия адсорбции молекулы кислорода на α -карбиде фосфора составляет -0,59 эВ, что примерно в 12 раз ниже, чем таковая в случае графена (-0,04 эВ) и в ~ 2 раза ниже, чем таковая в случае фосфорена (-0,27 эВ). В свою очередь, энергия адсорбции молекулы кислорода на β -карбиде фосфора равна -0,18 эВ, что в ~ 4 раза меньше, чем таковая в случае графена (-0,04 эВ), но превышает таковую в случае фосфорена

(-0,27 эВ). Анализ методом Бейдера показал акцепторную роль молекулы кислорода в случаях с α - и β -карбидом фосфора.

Энергетический барьер и подробный путь от начального состояния до переходного состояния и до конечного состояния при окислении α - и β -карбида фосфора кислородом показаны на Рисунке 2.13. Рассчитанные с помощью метода натянутых пружин энергетические барьеры диссоциации молекулы кислорода на поверхности α - и β -карбида фосфора составляют 0,29 эВ и 0,59 эВ (Рисунок 2.13а), соответственно. Исходя из этого, можно заключить, что аллотропы карбида фосфора ведут себя аналогично арсенену, антимонену и висмутену, где апикальные -О группы предпочтительно образуются на поверхности без ее дестабилизации за счет акцепторной роли молекулы воды. Совместное влияние молекул воды и кислорода на структурную стабильность α - и β -карбида фосфора, смоделировано путем *ab initio* молекулярной динамики при температуре 300 К (Рисунок 2.13б).

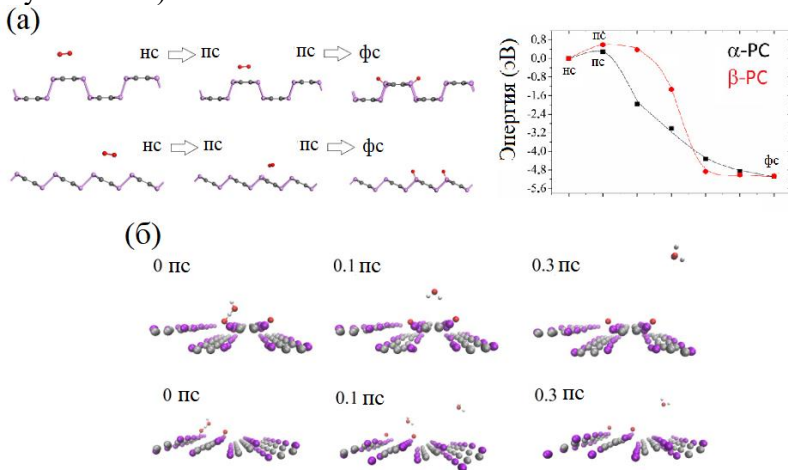


Рисунок 2.13 -- (а) Энергетический барьер расщепления молекулы кислорода на α - и β -карбиде фосфора. (б) Снимки движения молекулы воды на предварительно окисленных поверхностях на α - и β -карбиде фосфора, полученные методом *ab initio* молекулярной динамики при температуре 300 К. Данный рисунок представлен автором в работе [63].

Показано, что молекула воды, первоначально помещенная в тесный контакт с апикальными -О группами на поверхностях α - и β -карбида фосфора, свободно перемещается над поверхностью, без

формирования кислот, как это было в случае висмутена. Полученные данные свидетельствуют о высокой устойчивости структуры α - и β -карбида фосфора к воздействию молекул воды и кислорода и объясняет их стабильность в условиях окружающей среды.

Таким образом, данное исследование двумерных пниктогенов, InSe и аллотропов карбида фосфора предсказывает, что структуры, для которых молекулы воды действуют как акцепторы, имеют тенденцию быть стабильными в условиях окружающей среды, поскольку образование кислот на их поверхности путем соадсорбции молекул воды и кислорода не происходит. Верно и обратное, если молекула воды выступает в роли донора (или инертного вещества), то на поверхности двумерных пниктогенов легко могут образовываться кислоты, что приводит к их разложению, как показано для фосфорена и InSe.

Кроме того, результаты данной работы показывают, что стабильный поверхностный оксидный слой может быть полезен для защиты нижних слоев двумерного пниктогена (арсенена, антимонена и висмутена) и аллотропов карбида фосфора. Другим важным открытием является выявленный общий процесс окисления исследованных материалов в условиях окружающей среды, который состоит из трех основных этапов: i) адсорбция молекул кислорода; ii) диссоциация молекул кислорода; iii) взаимодействие молекул воды с частицами кислорода, закрепленными на поверхности, с образованием кислот. Получение данные имеют важное практическое значение, так как являются теоретическим пособием по способам защиты и выбору правильных условий эксплуатации рассмотренных двумерных наноматериалов.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ КАРБИДА ФОСФОРА И АНТИМОНЕНА

В данной главе описаны наиболее отличительные из обнаруженных свойств двумерных наноматериалов, исследованных в данной диссертационной работе. Результаты, приведенные в данной главе, опубликованы в работах [81, 82].

Необычные свойства и структурные особенности α карбида фосфора были обнаружены под воздействием экстремальных деформаций сжатия. При этом рассматривалась деформация сжатия вдоль направления «кресло», вдоль которого материал более гибкий. При высоких значениях деформации монослой α карбида фосфора приобретает морщинистую структуру, в результате чего значительно меняются его свойства. Корреляция между размером запрещенной зоны и приложенной деформацией показана на Рисунке 3.1а. При увеличении деформации сжатия от 0% до 11% ширина запрещенной зоны уменьшается с 0,76 эВ до 0,47 эВ. При этом, значительных изменений в структуре монослоя α карбида фосфора не наблюдается. Дальнейшее увеличение деформации сжатия до 16% ведет к значительному уменьшению ширины запрещенной зоны до 0,22 эВ. Далее, при увеличении деформации сжатия от 22% до 28% ширина запрещенной зоны увеличивается до 0,54 и 0,56 эВ, соответственно, и, линейно уменьшается до 0,43 эВ, когда деформация сжатия достигает ~48%. Стоит отметить тот факт, что при увеличении деформации сжатия от 6% до 11% в монослое α карбида фосфора происходит не прямой-прямой переход запрещенной зоны, а при значениях деформации сжатия выше 11% наблюдается прямая запрещенная зона и сдвиг максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости из точки Г в точку Y.

На Рисунке 3.1б представлена работа выхода монослоя α карбида фосфора в зависимости от приложенной деформации сжатия. Работа выхода недеформированного монослоя α карбида фосфора составляет 4,77 эВ, что выше, чем у графена (4,50 эВ) [66], но ниже, чем у фосфорена (5,04–5,16 эВ) [6]. Кроме того, значение работы выхода α карбида фосфора имеет общую тенденцию увеличиваться при увеличении деформации сжатия, но резко снижается, когда деформация сжатия имеет значения в диапазоне от 11% до 16%. Данное явление можно объяснить ролью напряжения, накопленного при увеличении деформации и растяжения атомных связей в α карбиде фосфора. Аналогичное линейное увеличение работы выхода,

вызванное деформацией, недавно было обнаружено для монослоя MoS_2 [83].

Согласно Рисунку 3.1в, модуль Юнга α карбида фосфора значительно уменьшается с 348 ГПа до 290 ГПа по мере увеличения деформации сжатия от 0% до 16%. Резкое снижение модуля Юнга наблюдается в момент концентрации значительного напряжения в материале, при деформации сжатия 16%. Дальнейшее увеличение деформации сжатия до 32% вызывает резкий рост модуля Юнга до 341 ГПа, а при увеличении деформации сжатия от 32% до 48% значение модуля Юнга незначительно снижается до 334 ГПа.

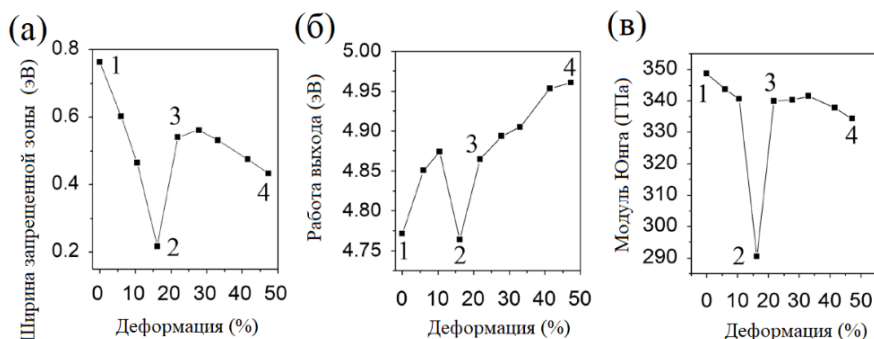


Рисунок 3.1 – (а) Ширина запрещенной зоны, (б) работа выхода и (в) модуль Юнга монослоя α карбида фосфора в зависимости от деформации сжатия. Данный рисунок представлен автором в работе [81].

Глубокий анализ структурных изменений (длины связей и углы между связями) α карбида фосфора показывает, что при увеличении деформации до $\sim 11\%$ происходит накопление напряжения, а при достижении сжатия $\sim 16\%$ происходит релаксация внутренних напряжений, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, работы выхода и модуля Юнга. Дальнейшее увеличение деформации сжатия после снятия напряжения приводит к резкому увеличению ширины запрещенной зоны, работы выхода и модуля Юнга. Это можно объяснить особой “шарнирной” структурой α карбида фосфора в направлении «кресло», которая позволяет ему выдерживать большие сжимающие деформации без разрушения, подобно фосфорену (Рисунок 3.2а). Для демонстрации показаны следующие структурные параметры монослоя α карбида фосфора при деформации сжатия: длины связей P-P1 и P-P2, соединяющие “шарниры”, длины связей

“шарниров” C-C1, C-C2, C-P1 и C-P2, а также углы “шарнира” CPC1, CPC2, PCC1, PCC2, PPC1 и PPC2, как показано на Рисунке 3.2б. Можно отметить незначительное удлинения связей P-P1 и P-P2 и уменьшение углов PPC1 и PPC2, при деформации сжатия до 16 %. Более значительные изменения структурных параметров, такие как: колебания длины связей P-P1 и P-P2; небольшое удлинение связей C-C1 и C-C2; уменьшение угла PCC1; уменьшение угла PPC2 и увеличение угла PPC1, начинаются при деформации сжатия от ~16%. Наблюдаемые расхождения углов свидетельствуют о том, что конструкция складывается по типу “шарнира” при достижении значения деформации сжатия ~16%, что способствует релаксации накопленного напряжения. Когда деформация сжатия превышает 50%, происходит разрыв двух связей P-P в основании структуры и образование одной связи P-P с реструктуризацией морщинистого α карбида фосфора и образованием структуры, подобной нанотрубке.

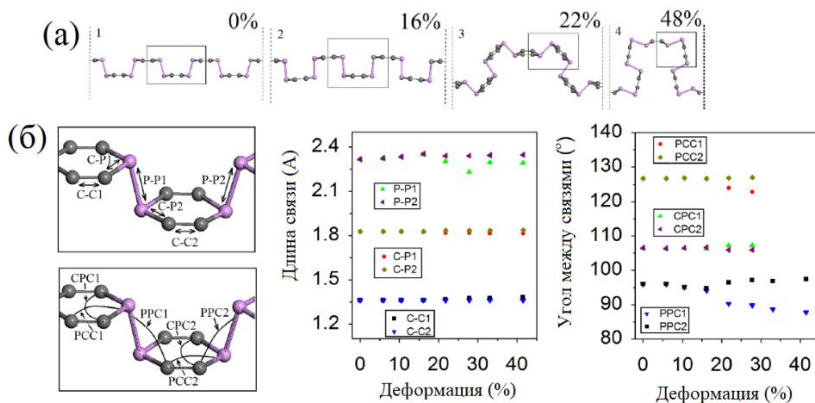


Рисунок 3.2 -- (а) Схематическое преобразование α карбида фосфора при возрастающей деформации сжатия. (б) Определение структурных параметров и изменение длин связей и углов α карбида фосфора в зависимости от деформации сжатия. Данный рисунок представлен автором в работе [81].

Ab initio молекулярно-динамические расчеты при температуре 300 К показали, что преобразование α карбида фосфора в структуру, подобную нанотрубке, при деформации сжатия ~ 50% может происходить в течение ~4 пс (Рисунок 3.3). Нанотрубка не обладает стабильностью в течение длительного периода времени, однако, из этого моделирования выявляется возможность скручивания

волнистого α карбида фосфора в нанотрубку. Ранее схожим методом были получены нанотрубки мембраны $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$, образованные деформационной прокаткой [84].

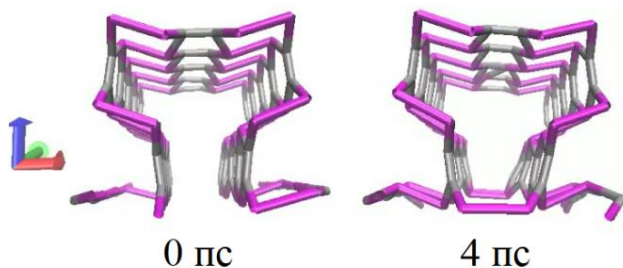


Рисунок 3.3 – Преобразование α карбида фосфора в структуру, подобную нанотрубке, при деформации сжатия $\sim 50\%$. Данный рисунок представлен автором в работе [81].

Исходя из структуры антимонена, видно, что он обладает более длинными межатомными связями, по сравнению с другими распространенными двумерными наноматериалами, такими как графен и фосфорен (Рисунок 3.4). Атомный радиус сурьмы составляет $1,58 \text{ \AA}$, что вдвое больше, чем у атома углерода ($0,86 \text{ \AA}$), и больше, чем у атома фосфора ($1,23 \text{ \AA}$). Таким образом, решетка антимонена состоит из гораздо более крупных шестигранников, почти в четыре раза больше, чем у графена. Это может обеспечивать гораздо более высокую проницаемость адсорбентов, в том числе атомов Li, поперек слоя антимонена.

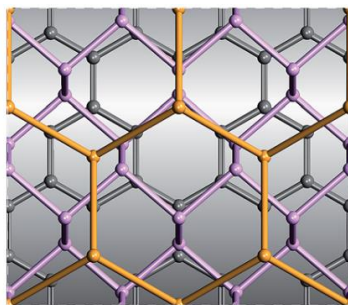


Рисунок 3.4 – Схематическое изображение листов графена (серый), фосфорена (фиолетовый) и антимонена (коричневый). Данный рисунок представлен автором в работе [82].

Ввиду этого, было рассмотрено взаимодействие антимонона с атомом Li с учетом нескольких возможных направлений его диффузии. Обнаружены две основные низкоэнергетические позиции атомов Li на антимононе, с энергией адсорбции Li $-1,65$ эВ и $-1,77$ эВ (Рисунок 3.5а). Кроме того, обнаружены возможные пути диффузии Li через монослой антимонона. С помощью метода натянутых пружин был рассчитан диффузионный энергетический барьер Li через монослой антимонона.

Схематическое положение атома Li в начальном состоянии, переходном состоянии и конечном состоянии и соответствующие энергетические профили показаны на Рисунках 3.5б,в. Энергетический барьер диффузии Li через монослой антимонона (Рисунок 3.5в) рассчитанный с помощью метода натянутых пружин, составляет всего $0,36$ эВ, что сравнимо или даже ниже, чем значения барьера диффузии Li в других двумерных наноматериалах, таких как графен ($0,31$ эВ) [85] и фосфорен ($0,68$ эВ) [86]. Кроме того, диффузионный барьер для поперечного движения Li через антимонон также намного ниже, чем у графена ($10,2$ эВ) [87] и фосфорена ($1,19$ эВ) [88]. Кроме того, показано, что малые деформации растяжения приводят к значительному снижению активационного барьера поперечной диффузии Li в антимононе, который снижается с $0,36$ эВ до $0,25$ и $0,18$ эВ при увеличении деформации растяжения с 0% до 2% и 4% , соответственно. Важно отметить, что значение активационного барьера поперечной диффузии Li в антимононе $0,18$ эВ при деформации 4% сравнимо с таковым для продольной диффузии $0,11$ эВ [89] в недеформированном антимононе.

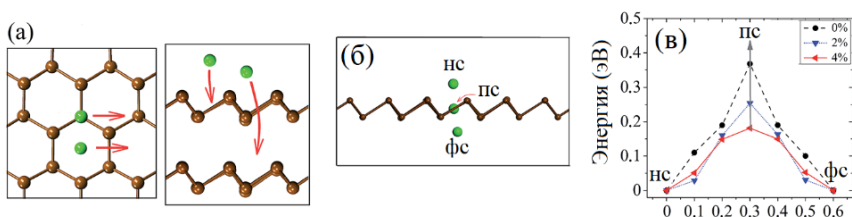


Рисунок 3.5 – (а) Схематическое изображение надплоскостного и поперечного путей диффузии Li в антимононе. (б) Путь диффузии Li через поверхность антимонона. (в) Профили энергии активации поперечной диффузии Li через поверхность антимонона при растяжении. Данный рисунок представлен автором в работе [82].

С помощью расчетов методом *ab initio* молекулярной динамики рассмотрена кинетика диффузии атома Li через антимонен. Траектории атомов Li на двухслойном антимонене (Рисунок 3.6) показывают, что несколько атомов Li свободно диффундируют сквозь слой антимонена за короткий промежуток времени (~9 пс). Начало диффузии атомов Li через верхний слой начинается через 0,7 пс. Важно отметить, что кластеризации атомов Li при моделировании не наблюдается. Таким образом, впервые подтверждена и показана возможность диффузии атомов Li на антимонене в поперечном направлении. Полученные результаты имеют важное практическое применение и открывают новые возможности в производстве высокоэффективных литий-ионных батарей или неорганических твердотельных литий-ионных проводников.

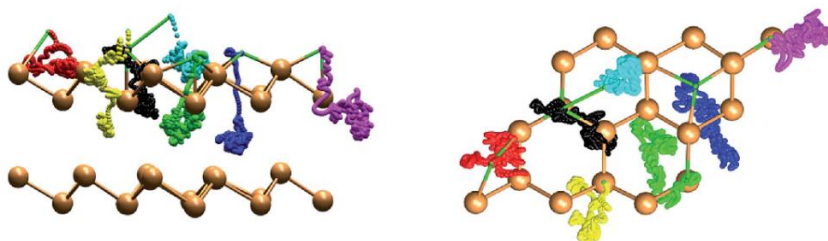


Рисунок 3.6 -- Траектории движения атома Li через антимонен, полученные при температуре 300 К. Пути диффузии различных атомов Li представлены разными цветами [82].

ГЛАВА 4. ПРЕДСКАЗАНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ АНАЛИЗ

Настоящая глава посвящена теоретическому предсказанию новых функциональных двумерных наноматериалов, представлению способов их синтеза и систематическому исследованию их свойств, для установления возможных областей их применения. Результаты, приведенные в данной главе, опубликованы в работах [90-96].

Предложено теоретическое предсказание существования двух новых наноматериалов Zn_2VN_3 и Ni_3TeO_6 в виде тонких пленок. Исходная структура Zn_2VN_3 была создана на основе элементарных ячеек, имеющих в базе данных Materials Project (идентификатор mp-1029262) [97]. Теоретически рассчитанная энергия образования Zn_2VN_3 по литературным данным [97] составляет $-0,6$ эВ/атом, что свидетельствует о его стабильности. Расчеты, приведённые в ходе данной работы, показали, что Zn_2VN_3 стабилизируется в виде орторомбического кристалла с параметрами решетки $a = 5,25$ Å, $b = 5,57$ Å и $c = 6,42$ Å (Рисунок 4.1а). Рассчитанная, с использованием HSE06 функционала, зонная структура Zn_2VN_3 показана на Рисунке 4.1б.

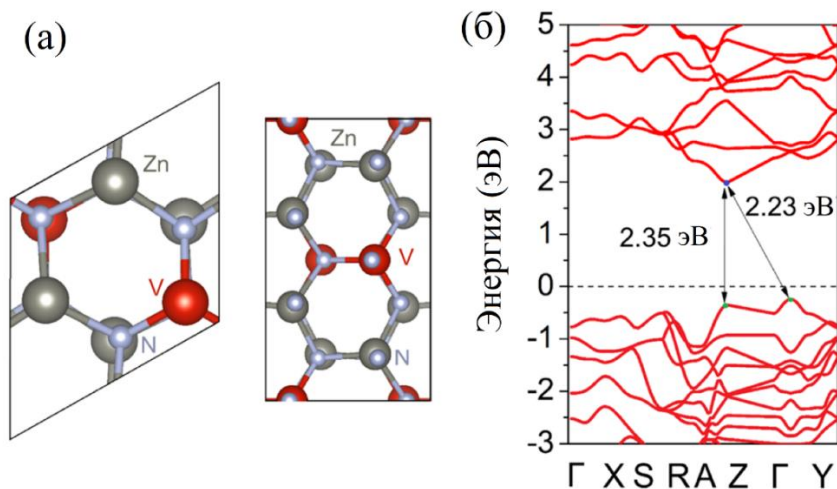


Рисунок 4.1 -- (а) Примитивная (слева) и расчетная (справа) ячейки Zn_2VN_3 . (б) Зонная структура Zn_2VN_3 полученная с использованием HSE06 функционала. Данный рисунок представлен автором в работе [90].

Показано, что Zn_2VN_3 обладает непрямой запрещенной зоной 2,23 эВ и прямой запрещенной зоной 2,35 эВ. Установлено, что Zn_2VN_3 является полупроводником *p*-типа. Исходя из теоретических данных, полученных в ходе данной работы, впервые была синтезирована фаза Zn_2VN_3 путем реактивного совместного распыления в смешанной плазме аргона и азота. Подробные результаты эксперимента представлены в работе автора [90]. Кроме того, было показано, что синтезированная тонкая пленка Zn_2VN_3 стабильна в условиях окружающей среды, что подтверждается анализом проведенным методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующим просвечивающим электронным микроскопом.

Экспериментальные данные [90] также показали, что Zn_2VN_3 является широкозонным полупроводником *p*-типа с прямой шириной запрещенной зоны $\sim 2,41$ эВ, что хорошо согласуется с полученными теоретическими данными. Таким образом, Zn_2VN_3 , благодаря уникальному сочетанию структурных и оптоэлектронных свойств, может быть применен в ряде промышленных производств, например, в производстве tandemных солнечных элементов и твердотельных приборах освещения.

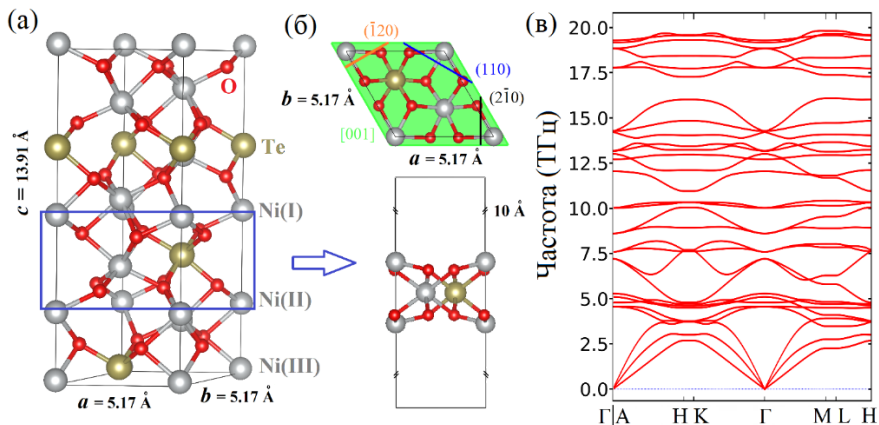


Рисунок 4.2 -- Модель элементарной ячейки (а) объемного и (б) двумерного $Ni_3(I)TeO_6$. (в) Фононный спектр двумерного $Ni_3(I)TeO_6$. Данный рисунок представлен автором в работе [91].

Аналогичным образом были проведены исследования для тонкой пленки Ni_3TeO_6 . Как показано на Рисунке 4.2а, объемная структура Ni_3TeO_6 может быть представлена тремя различными слоями

Ni в зависимости от условий их связи с соседними атомами, а именно Ni(I), Ni(II) и Ni(III). Соответственно, возможные тонкие пленки состоят из форм $\text{Ni}(x)_3\text{TeO}_6$ ($x=\text{I-III}$). В случае $\text{Ni}(\text{I})_3\text{TeO}_6$, тонкая пленка Ni_3TeO_6 формируется вдоль плоскости [001]. Плоскости, пересекающиеся вдоль оси этой плоскости - (110), (120) и (210), как обозначено на Рисунок 4.2б. Согласно рассчитанному фононному спектру (Рисунок 4.2в), $\text{Ni}(\text{I})_3\text{TeO}_6$ обладает кинетической устойчивостью, а $\text{Ni}(\text{II})_3\text{TeO}_6$ и $\text{Ni}(\text{III})_3\text{TeO}_6$ – нестабильны. Рассчитанные значения параметры решетки $\text{Ni}(\text{I})_3\text{TeO}_6$ $a = b = 5,17 \text{ \AA}$. Далее была рассчитана энергия формирования $\text{Ni}(\text{I})_3\text{TeO}_6$. Было рассчитано значение $-0,44$ эВ/атом, подтверждающее термодинамическую стабильность полученного $\text{Ni}(\text{I})_3\text{TeO}_6$ в виде тонкой пленки.

Изображения, полученные методом выбранной области (электронной) дифракции с просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения и смоделированных изображений сканирующей туннельной микроскопии, для Ni_3TeO_6 показаны на Рисунке 4.3.

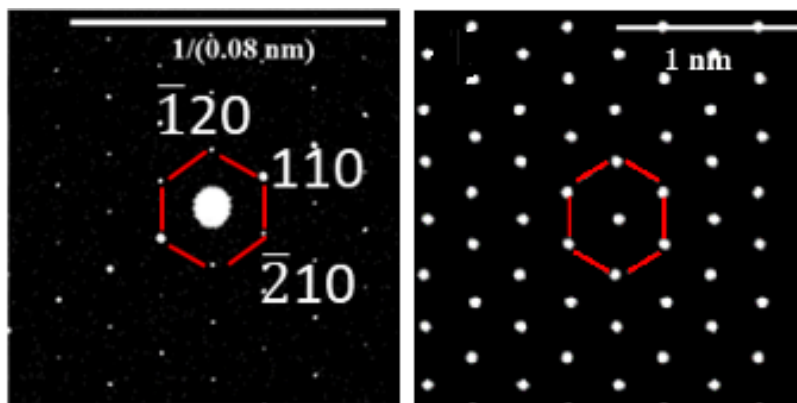


Рисунок 4.3 – Изображения, полученные методом выбранной области (электронной) дифракции синтезированного Ni_3TeO_6 (правая панель), смоделированное изображение сканирующей туннельной микроскопии Ni_3TeO_6 (левая панель). Данный рисунок представлен автором в работе [91].

Изображение Рисунок 4.3 (левая панель) показывает периодическое расположение атомов Ni_3TeO_6 , демонстрируя, что образец является кристаллическим. Период решетки, соответствующий

наблюдаемой плоскости решетки, составляет $2,54 \text{ \AA}$, что соответствует семейству плоскостей (110) гексагональной структуры материала Ni_3TeO_6 . Экспериментальные результаты [91] также согласуются со смоделированным изображением сканирующей туннельной микроскопии (Рисунок 4.3 (правая панель)). Полученные данные демонстрируют, что был синтезирован стабильный гексагональный Ni_3TeO_6 в виде тонкой пленки, как это было предсказано теоретической моделью.

Электронная структура Ni_3TeO_6 изучена теоретически, с использованием HSE06 функционала, и экспериментально. Расчёты показали, что Ni_3TeO_6 представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $\sim 2,70 \text{ эВ}$ (Рисунок 4.4), что оказалось близко к значению ширины запрещенной зоны равной $2,17 \text{ эВ}$, полученной экспериментально [91]. Таким образом, полученный Ni_3TeO_6 обладает набором свойств для успешного применения в оптоэлектронике и фотовольтаике.

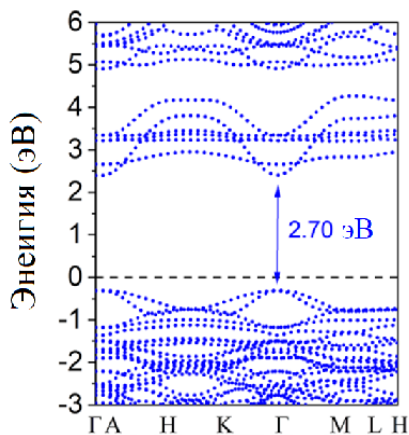


Рисунок 4.4 – Зонная структура Ni_3TeO_6 , рассчитанная с использованием HSE06 функционала. Данный рисунок представлен автором в работе [91].

Далее проводилось систематическое исследование ряда монослоев $\text{V}_x\text{C}_y\text{P}_z$. Для элементарной ячейки каждой полученной структуры выполнялась оптимизация решетки, а стабильность этих структур проверялась путем расчета спектров фононной дисперсии и/или путем проведения расчетов *ab initio* молекулярной динамики.

Структура группы монослоев $V_xC_yP_z$ изначально спроектирована на основе геометрии двумерного карбида фосфора, изученного ранее. Метод конструирования монослоев $V_xC_yP_z$ состоял в замене атомов углерода или фосфора в карбиде фосфора атомами бора. Были получены две стабильные модификации $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$. Элементарные ячейки монослоев $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$ представлены на Рисунке 4.5.

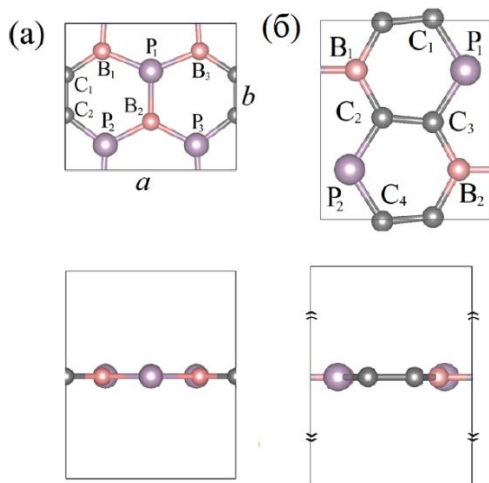


Рисунок 4.5 -- Структура элементарной ячейки монослоев (а) $V_3C_2P_3$ и (б) $V_2C_4P_2$. Данный рисунок представлен автором в работе [92].

Согласно Рисунку 4.5а, элементарная ячейка $V_3C_2P_3$ состоит из 8 атомов, то есть 3 атомов бора, 3 атомов фосфора и 2 атомов углерода. $V_3C_2P_3$ стабилизируется в двумерной ячеистой решетке с параметрами решетки $a = 6,06 \text{ \AA}$ и $b = 5,19 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка $V_2C_4P_2$ (Рисунок 4.5б) включает 8 атомов, то есть 2 атома бора, 2 атома фосфора и 4 атома углерода. $V_2C_4P_2$ стабилизируется в двумерной ячеистой решетке с параметрами решетки $a = 5,62 \text{ \AA}$ и $b = 4,94 \text{ \AA}$.

Стабильность монослоев $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$ подтверждена путем расчета фононных спектров вдоль направлений высокой симметрии ($\Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$) зоны Бриллюэна. Следует отметить, что частоты всех мод не принимают отрицательных значений (Рисунки 4.6а,б), что говорит о динамической стабильности монослоев $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$. Чтобы проверить термическую стабильность монослоев $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$, было проведено *ab initio* молекулярно-динамическое

моделирование при температуре 300 К. Проведенные расчеты показывают, что монослои $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$ остаются стабильными не менее 5 пс.

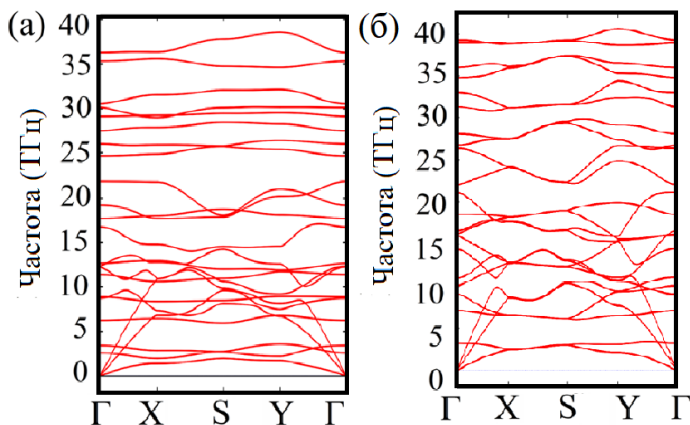


Рисунок 4.6 -- Фононный спектр монослоев (а) $V_3C_2P_3$ и (б) $V_2C_4P_2$. Данный рисунок представлен автором в работе [92].

Предыдущие исследования, в том числе и в рамках данной работы, показали, что кислород может окислять химически активные двумерные наноматериалы, такие как фосфорен. Ввиду этого, была проверена проверка стабильности монослоя $V_3C_2P_3$ при контакте с кислородом. Расчеты предсказали, что кислород имеет сравнительно низкую энергию адсорбции на монослое $V_3C_2P_3$, равную $-0,83$ эВ. Следовательно, монослой $V_3C_2P_3$ может обладать высоким сродством к кислороду, и будущие исследования должны быть направлены на изучение химической реакции кислорода с монослоем $V_3C_2P_3$. Важно, что монослой $V_3C_2P_3$ имеет относительно высокую энергию адсорбции молекулы воды, равную $-0,15$ эВ, что сравнимо с таковой в наиболее распространенных двумерных наноматериалах [98]. Данные результаты соответствуют ранее описанным утверждениям, что большинство двумерных наноматериалов деградируют путем взаимодействия с молекулами кислорода.

Зонная структура монослоев $V_3C_2P_3$ и $V_2C_4P_2$, полученная с использованием HSE06 функционала, представлена на Рисунке 4.7. Монослой $V_3C_2P_3$ представляет собой полупроводник с непрямой запрещенной зоной равной $0,58$ эВ (Рисунок 4.7а), минимум зоны проводимости расположен в окрестности точки X, а максимум

валентной зоны расположен между точками X и Г. Монослой $V_2C_4P_2$ имеет графеноподобную запрещённую зону (Рисунок 4.7б), минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены между точками X и Г.

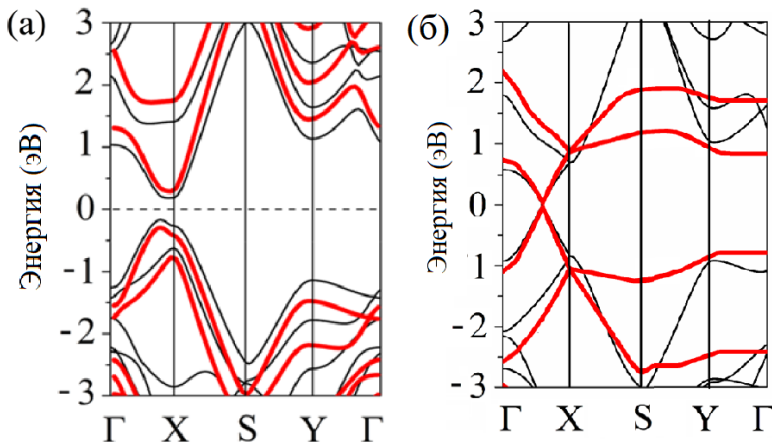


Рисунок 4.7 -- Зонная структура монослоев (а) $V_3C_2P_3$ и (б) $V_2C_4P_2$. Красные линии показывают зонную структуру, рассчитанную с помощью подходов HSE06 функционала. Данный рисунок представлен автором в работе [92].

Далее были рассчитаны механические свойства наиболее интересного с точки зрения практических применений монослоя $V_3C_2P_3$. Модуль Юнга монослоя $V_3C_2P_3$ в направлениях «кресло» и «зигзаг» равны 376 ГПа и 365 ГПа, соответственно. Полученный модуль Юнга монослоя $V_3C_2P_3$ ожидаемо меньше, чем у графена (~1000 ГПа) [99], но превышает таковой карбида фосфора в зигзагообразном направлении (349 ГПа) [81]. Модуль сдвига монослоя $V_3C_2P_3$ достигает значений 134 ГПа, а коэффициент Пуассона равен 0,24 и 0,25 в направлении зигзаг и кресло, соответственно. Благодаря своим уникальным свойствам, монослой $V_3C_2P_3$ может быть использован при создании наноустройств в области возобновляемых источников энергии и стрейнтроники.

Далее проводилось систематическое исследование ряда монослоев MCl_2 , где М – переходный металл. Структура элементарной ячейки монослоев MCl_2 (Рисунок 4.8) спроектирована на основе геометрии примитивной элементарной ячейки монослоя тригонального $FeCl_2$, доступной в базе данных 2DMPedia (идентификатор dm-3574)

[36]. Элементарная ячейка MCl_2 состоит из 1 атома переходного металла и 2 атомов хлора и имеет тригональную решетку. Для элементарной ячейки каждой проектируемой конструкции была проведена оптимизация решетки.

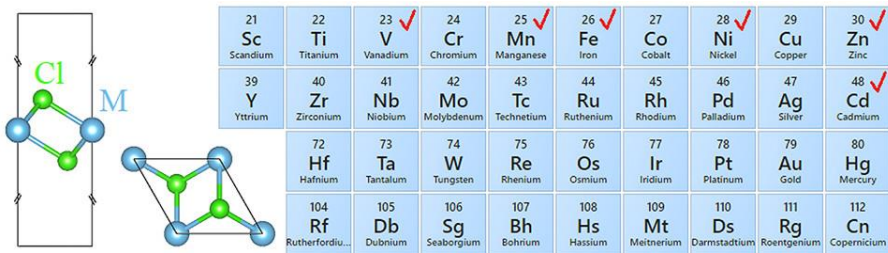


Рисунок 4.8 – Структура элементарной ячейки двумерного MCl_2 и часть таблицы Менделеева с отмеченным диапазоном исследованных M элементов. Данный рисунок представлен автором в работе [93].

Стабильность оптимизированных структур монослоев MCl_2 была проверена путем расчета фоновых спектров вдоль направлений высокой симметрии ($\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$) зоны Бриллюэна.

На основе этих расчетов среди всех двумерных форм MCl_2 устойчивыми оказались $FeCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$, VCl_2 и $ZnCl_2$, так как их фоновые дисперсионные кривые положительно во всей зоне Бриллюэна (Рисунки 4.9а-е). Согласно проведенному *ab initio* молекулярно-динамическому моделированию, перечисленные материалы также демонстрируют термическую стабильность при температуре 300 К.

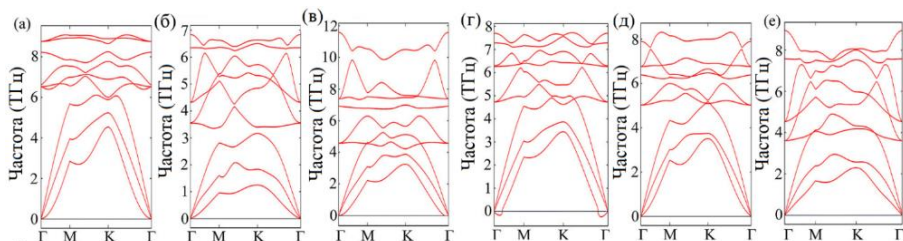


Рисунок 4.9 – Фоновый спектр монослоев (а) $FeCl_2$, (б) $CdCl_2$, (в) $MnCl_2$, (г) $NiCl_2$, (д) VCl_2 и (е) $ZnCl_2$. Данный рисунок представлен автором в работе [93].

Зонная структура монослоев MCl_2 , полученная с использованием функционала HSE06, представлена на Рисунках 4.10а-е. Показано, что монослой $FeCl_2$ является полупроводником с прямой запрещенной зоной с щелью равной 4,10 эВ. Минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены между точками Γ и К (Рисунок 4.10а). Монослой $CdCl_2$ – полупроводник с прямой запрещенной зоной равной 4,88 эВ и минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны, расположенными в точке Γ (Рисунок 4.10б). Монослой $MnCl_2$ является непрямозонным полупроводником, с шириной запрещенной зоны 4,76 эВ с минимумом зоны проводимости и максимумом валентной зоны, расположенными между точками Γ и К (Рисунок 4.10в). Монослой $NiCl_2$ обладает непрямой запрещенной зоной с щелью, равной 4,10 эВ. Минимум зоны проводимости находится между точками Γ и К, а максимум валентной зоны – в точке Γ (Рисунок 4.10г). Монослой VCl_2 представляет собой полупроводник с прямой запрещенной зоной, равной 3,21 эВ, а минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены вблизи точки К (Рисунок 4.10д). Монослой $ZnCl_2$ также является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 6,14 эВ, минимум зоны проводимости находится в окрестности точки К, а максимум валентной зоны расположен вблизи точки Γ (Рисунок 4.10е).

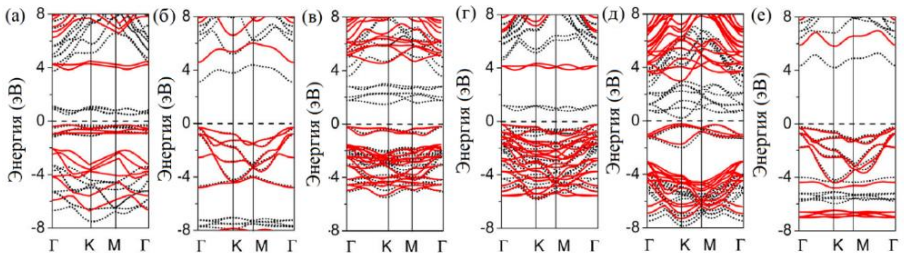


Рисунок 4.10 -- Зонная структура (а) $FeCl_2$, (б) $CdCl_2$, (в) $MnCl_2$, (г) $NiCl_2$, (д) VCl_2 и (е) $ZnCl_2$. Красные линии показывают зонную структуру, рассчитанную с помощью HSE06 функционала. Данный рисунок представлен автором в работе [93].

Компоненты матрицы жесткости монослоев MCl_2 определяются путем выполнения конечных малых деформаций решетки и рассчитываются из соотношения деформация-напряжение [100]. Из компонент матрицы жесткости были получены модуль Юнга, модуль

сдвига и коэффициент Пуассона. Пространственные зависимости этих величин построены с использованием программного пакета ELATE для анализа тензоров упругости [101].

Расчитанные пространственные зависимости модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона для монослоев MCl_2 представлены на Рисунке 4.11. Изотропное распределение модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона обнаружено для всех рассмотренных монослоев MCl_2 , так как эти величины не зависят от направления. Среди всех рассмотренных монослоев, $FeCl_2$ и $NiCl_2$ обладают самыми высокими значениями модуля Юнга, равными 110 ГПа и 107 ГПа и значениями модуля сдвига, равными 45 ГПа и 43 ГПа, соответственно, которые, тем не менее, ниже, чем таковые для графена (модуль Юнга ~ 1000 ГПа) [102] и MoS_2 (модуль Юнга ~ 270 ГПа) [103] и выше описанных ВСР. Важно отметить, что коэффициент Пуассона рассматриваемых материалов принимает значения до 0,5, что свидетельствует об их высокой эластичности наравне с другими двумерными наноматериалами.

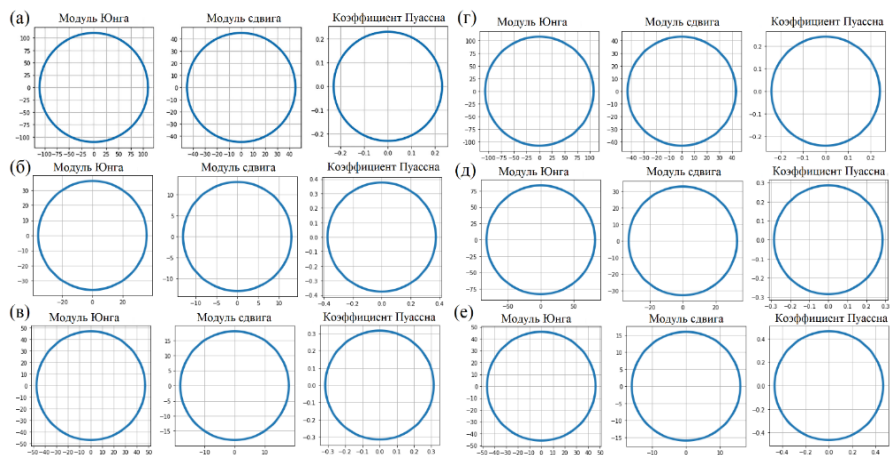


Рисунок 4.11 – Пространственные зависимости модуля Юнга (ГПа), модуля сдвига (ГПа) и коэффициента Пуассона для монослоев (а) $FeCl_2$, (б) $CdCl_2$, (в) $MnCl_2$, (г) $NiCl_2$, (д) VCl_2 и (е) $ZnCl_2$. Данный рисунок представлен автором в работе [93].

Для определения структурной стабильности монослоев MCl_2 в условиях окружающей среды, рассматривается их взаимодействие с молекулами воды и кислорода. Для этого рассмотрены различные

конфигурации молекул воды и кислорода на поверхности монослоев MCl_2 . На Рисунке 4.12 представлены наиболее энергетически выгодные конфигурации и соответствующие им значения энергии адсорбции для молекул воды и кислорода на монослоях MCl_2 .

Энергии адсорбции молекул воды (от -0.12 эВ до -0.22 эВ) и кислорода (~ -0.15 эВ) на этих материалах сравнительно высоки и сравнимы с таковыми на других распространенных двумерных наноматериалах, таких как графен (-0.27 эВ – вода, -0.04 эВ – кислород) [104], двумерные пниктогены (от -0.14 эВ до -0.20 эВ – вода, от -0.27 эВ до -0.61 эВ – кислород) [105], и семейства карбидов фосфора (-0.24 эВ – вода, -0.59 эВ – кислород). Монослой VCl_2 отличается от своих аналогов тем, что молекулы воды (-0.30 эВ) и кислорода (-0.26 эВ) имеют в 2 раза меньшую энергию адсорбции на его поверхности. Исходя из сравнительно высоких значений энергии адсорбции молекул воды и кислорода на поверхности монослоев MCl_2 , можно сделать вывод, что эти материалы устойчивы к воздействию окружающей среды. Данный вывод подкреплен *ab initio* молекулярно-динамическим моделированием, которое показало слабое взаимодействие поверхности монослоя $FeCl_2$ с молекулами воды и кислорода при комнатной температуре.

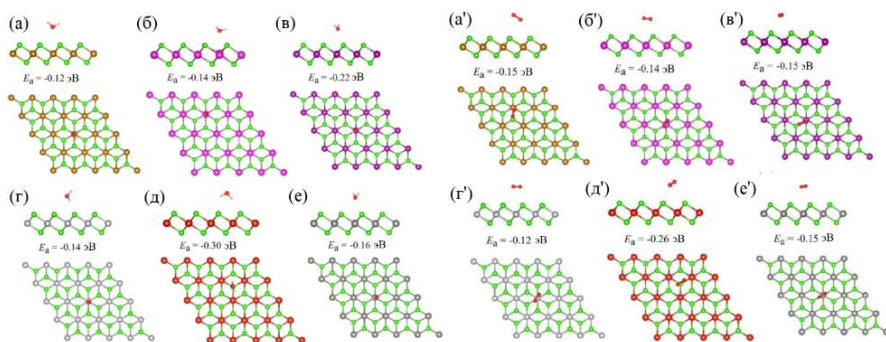


Рисунок 4.12 – Конфигурации молекул воды и кислорода на поверхности монослоев (а) и (а') $FeCl_2$, (б) и (б') $CdCl_2$, (в) и (в') $MnCl_2$, (г) и (г') $NiCl_2$, (д) и (д') VCl_2 и (е) и (е') $ZnCl_2$. Данный рисунок представлен автором в работе [93].

Следует отметить, что данное утверждение может противоречить тому, что хлориды металлов обычно обладают сильной электрон-донорной и/или акцепторной способностью, что делает эти

материалы активными в качестве адсорбентов. Одной из причин этого могут быть входящие в их состав элементы со слабой или сильной электроотрицательностью или высокой ионизацией. Другой причиной может быть сравнительно низкая энергия образования дефектов в монослоях MCl_2 , что также может сказаться на взаимодействии с адсорбентами. Например, установлено, что энергии адсорбции молекулы воды на монослоях MCl_2 уменьшается примерно в 6 раз, с $-0,12$ эВ до $-0,66$ эВ, в присутствии дефекта моновакансии хлора. Несмотря на то, что исследованные монослои MCl_2 оказались стабильными в условиях окружающей среды, на их стабильность могут влиять многие факторы, такие как гидратация поверхности и дефектообразование.

Показано, что монослои MCl_2 благодаря своим электронным и механическим свойствам являются универсальными кандидатами в полупроводниковой промышленности. В частности, монослои $MnCl_2$, $NiCl_2$ и $ZnCl_2$ благодаря своим электронным свойствам могут быть использованы в устройствах нанoeлектроники, а высокие значения модуля Юнга и модуля сдвига монослоев $FeCl_2$ и $NiCl_2$ делают их хорошими кандидатами для устройств стрейнтроники.

В продолжении предсказания и синтеза тонких пленок Zn_2VN_3 исследовалась возможность существования семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Проведен анализ их термо-динамической устойчивости и изучен механизм роста. Проведена характеристика основных электронных и механических свойств монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Кроме того, изучена устойчивость монослоя Zn_2VN_3 к внешним воздействиям. Модель элементарной ячейки монослоя Zn_2VN_3 представлена на Рисунке 4.13. Элементарная ячейка монослоя Zn_2VN_3 , состоящая из 24 атомов (8 атомов Zn, 12 атомов N и 4 атома V), стабилизируется в орторомбической решетке с параметрами решетки $a = b = 5,63$ Å. Аналогичную структуру имеют монослои Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 , с параметрами решетки $a = b = 5,77$ Å и $a = b = 5,78$ Å, соответственно.

Функция электронной локализации, отражающая степень локализации заряда в реальном пространстве, где 0 представляет собой свободное электронное состояние, а 1 представляет идеальную локализацию, со значением изоповерхности 0,2 (Рисунок 4.13) отражает электронную плотность для монослоя Zn_2VN_3 . Бассейн локализации электронной плотности имеет сферическую форму и полностью мигрирует к атому Zn. Все бассейны электронной плотности окружают

соответствующие ядра, что предполагает ионную связь в монослое Zn_2VN_3 . Наличие прочных ионных связей в монослое Zn_2VN_3 может свидетельствовать о его высокой устойчивости к образованию большинства точечных дефектов. Аналогичная картина наблюдается для монослоев Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 .

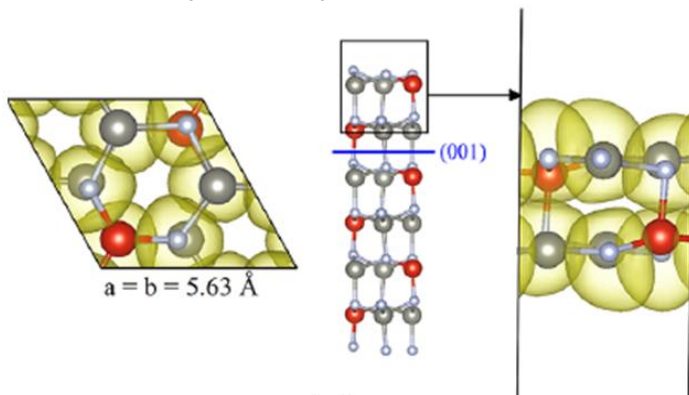


Рисунок 4.13 – Схематическое изображение преобразования семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 из объемного в двумерный и элементарная ячейка двумерного Zn_2VN_3 . Атомы Zn, V и N окрашены в серый, красный и фиолетовый цвета, соответственно. Данный рисунок представлен автором в работе [94].

Согласно расчету энергии образования дефектов, в монослое Zn_2VN_3 , дефекты моновакансий Zn и N имеют наименьшие значения энергии образования 4,27 эВ и 5,27 эВ, соответственно. Внеплоскостной дефект бивакансии Zn-N, внутривакансионные бивакансии Zn-N и моновакансия V, внутривакансионная бивакансия V-N и внеплоскостная бивакансия V-N имеют высокие энергии образования: 7,83 эВ, 8,54 эВ, 10,25 эВ, 10,96 эВ и 11,92. эВ, соответственно. Энергии образования моновакансий в монослое Zn_2VN_3 сравнима с таковой в графене (~7,50 эВ) [106] и MoS_2 (2,10–6,20 эВ) [107], а формирование бивакансий в монослое Zn_2VN_3 менее вероятно за счет больших энергий образования бивакансий в монослое Zn_2VN_3 , чем в графене (~8,0 эВ) [106] и MoS_2 (~4,0 эВ) [107].

Расчитанный фонный спектр монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 (Рисунок 4.14) показывает их динамическую стабильность, поскольку поперечные, продольные и внеплоскостные акустические моды в направлении z имеют положительные значения и

демонстрируют линейную дисперсию вокруг точки Г. Термическая стабильность монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 подтверждена *ab initio* молекулярно-динамическим моделированием. Установлено, что их структура остается стабильной не менее 5 пс при температуре 300 К.

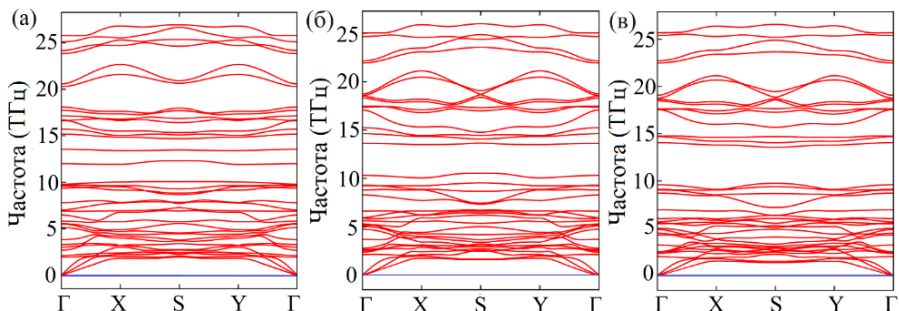


Рисунок 4.14 – Фононный спектр монослоев (а) Zn_2VN_3 , (б) Zn_2NbN_3 и (в) Zn_2TaN_3 . Данный рисунок представлен автором в работе [95].

Большинство двумерных наноматериалов получают путем расслоения из порошков/тонких пленок или синтезируют с помощью специальных методов, таких как химическое осаждение из газовой фазы. Ввиду этого, проанализирована возможность синтеза монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 путем расчета энергии его эксфолиации, т. е. энергии связи между слоями в объеме, которая вычисляется, как разность энергий между релаксированной двумерной и объемной системами, поделенная на площадь поверхности материала [108]:

$$\Delta E_{\text{эксфолиации}} = \frac{E_{\text{двумерный}} - E_{\text{объемный}}}{A} \quad (4.1)$$

Рассчитано, что энергия эксфолиации монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 составляет $105 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$, $117 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$ и $125 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$, соответственно. Эти значения примерно в пять раз превышают значение энергии эксфолиации графена ($\sim 20 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$), но ниже предела $130\text{--}200 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$, предложенного для «потенциально расслаивающихся» систем [35, 109]. Таким образом, эксфолиация монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 возможна при определенных условиях.

Ранее предложенный экспериментальный подход [90] к осаждению объемного Zn_2VN_3 предполагает, что он может образовываться в результате испарения Zn_3N_2 и VN при температуре $300\text{--}500 \text{ К}$ и в присутствии ионизированного азота, примерно следуя

реакции $Zn_3N_2 + VN \rightarrow (N^+) Zn_2VN_3 + Zn$ (испарение). *Ab initio* молекулярно-динамическое моделирование (Рисунок 4.14), проведенное в данной работе, показывает, что структура Zn_2VN_3 , может образоваться при температуре ~ 450 К в течение $\sim 1,3$ пс. Аналогичные результаты получены для монослоев Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Таким образом, контролируя скорость испарения Zn и скорость подачи ионизированного азота, можно использовать химическое осаждение из газовой фазы для синтеза семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Во время производства толщина осажденных напылением тонких пленок увеличивается с увеличением мощности напыления (при постоянном времени напыления). Например, согласно литературе, толщина поглощающего слоя Cu_2ZnSnS_4 , содержащего Mo, увеличивалась с увеличением мощности распыления Mo [110, 111].

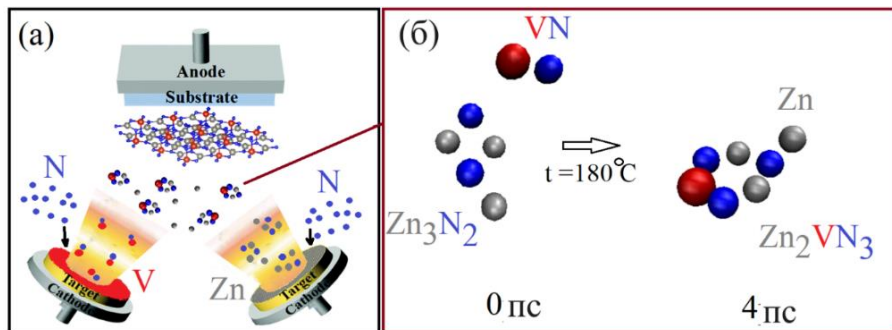


Рисунок 4.14 – (а) Схема синтеза монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 методом магнетронного распыления. (б) *Ab initio* молекулярно-динамическое моделирование формирования шестигранников Zn_2VN_3 – строительных блоков монослоя Zn_2VN_3 при 180 °С. Данный рисунок представлен автором в работе [95].

Зонная структура монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 , полученная с использованием HSE06 функционала, представлена на Рисунке 4.15. Показано, что монослой Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 представляет собой полупроводники с непрямой запрещенной зоной 2,75 эВ, 3,38 эВ и 3,34 эВ, соответственно. Как и объемный аналог, монослой Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 являются полупроводниками *p*-типа. В случае с монослоем Zn_2VN_3 , для непрямой щели минимум зоны проводимости расположен в окрестности точки Γ , а максимум валентной зоны расположен в точке S. В случае прямой щели минимум

зоны проводимости и максимум валентной зоны расположены в точке S. Для монослоев Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 , минимум зоны проводимости расположен в окрестности точки S, а максимум валентной зоны расположен вблизи точки Y.

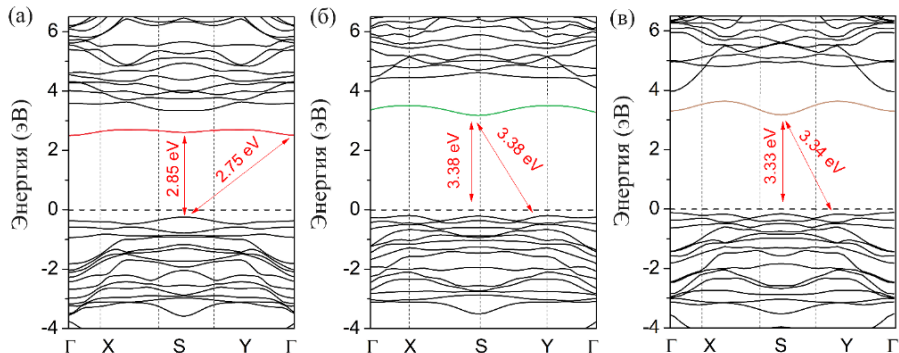


Рисунок 4.15 – Зонная структура монослоев (а) Zn_2VN_3 , (б) Zn_2NbN_3 и (в) Zn_2TaN_3 . Данный рисунок представлен автором в работе [95].

Согласно Mazdziarz [112], механическая стабильность двумерных наноматериалов, имеющих орторомбическую решетку, вычисляется следующим образом:

$$\frac{1}{2} \left(C_{11} + C_{22} + \sqrt{4C_{12}^2 - (C_{11} - C_{22})^2} \right) > 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{2} \left(C_{11} + C_{22} - \sqrt{4C_{12}^2 - (C_{11} - C_{22})^2} \right) > 0 \quad (4.7)$$

$$C_{33} > 0 \quad (4.8)$$

Рассчитанные константы упругости для монослоя Zn_2VN_3 следующие: $C_{11} = 117$ Н/м, $C_{22} = 117$ Н/м, $C_{12} = 44$ Н/м и $C_{44} = 37$ Н/м. Таким образом, представленные выше критерии выполняются в случае монослоя Zn_2VN_3 , что подтверждает его механическую стабильность. Аналогичные результаты получены для монослоев Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 .

Далее оценены механические характеристики монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . На Рисунке 4.16 представлена пространственная зависимость модуля Юнга, модуля сдвига и коэффициента Пуассона для монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Значения модуля Юнга монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 практически не зависят от направления и составляют ~ 100 Н/м, ~ 89 Н/м и ~ 88 Н/м, соответственно. Модуль сдвига монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3

и Zn_2TaN_3 оказался равным ~ 38 Н/м, ~ 33 Н/м и ~ 33 Н/м, соответственно. Коэффициент Пуассона монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 , в направлениях x и y составляет 0,43, 0,37 и 0,40, соответственно. Для сравнения монослои Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 имеют меньшую жесткость и большую эластичность относительно графена [113].

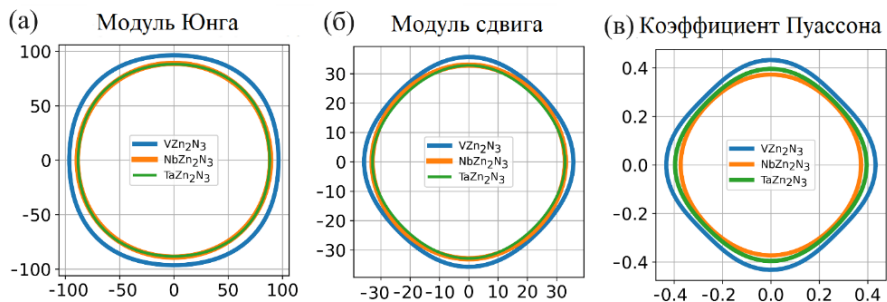


Рисунок 4.16 -- Пространственная зависимость (а) модуля Юнга, (б) модуля сдвига и (в) коэффициента Пуассона для монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Данный рисунок представлен автором в работе [95].

Структурная деградация семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 , вызванная взаимодействием с влажной средой, показана на примере монослоя Zn_2VN_3 путем изучения взаимодействия молекул воды и кислорода с поверхностью монослоя Zn_2VN_3 . Как было показано ранее, для большинства двумерных наноматериалов наиболее опасным процессом, который может привести к деградации их поверхности, является окисление, в то время как поверхности, насыщенные водой, могут проявлять более высокую стабильность, поскольку такое насыщение предотвращает окисление. Обнаружено, что энергия адсорбции кислорода на поверхности монослоя Zn_2VN_3 равна -0,14 эВ, в то время как энергия адсорбции воды (-0,49 эВ) в $\sim 3,5$ ниже. Следовательно, адсорбция воды на монослой Zn_2VN_3 более вероятна по сравнению с адсорбцией кислорода. Поэтому далее проводится кинетический анализ расщепления молекул воды и кислорода на поверхности монослоя Zn_2VN_3 .

На Рисунке 4.17 представлены результаты расчета энергетического барьера диссоциации молекул воды и кислорода на монослой Zn_2VN_3 , которые составляют 2,82 эВ и 2,04 эВ,

соответственно. Учитывая полученные высокие значения энергетического барьера диссоциации молекул воды и кислорода на монослой Zn_2VN_3 , можно сделать вывод, что монослой Zn_2VN_3 обладает высокой структурной целостностью в условиях окружающей среды. Полученный монослой Zn_2VN_3 является уникальным материалом, который может быть применен для решения конкретных задач по улучшению отдельных характеристик тандемных солнечных элементов и способен послужить основой для создания тандемных солнечных элементов нового типа.

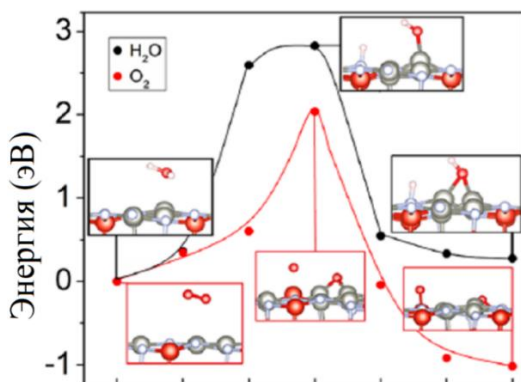


Рисунок 4.17 – Энергетический барьер активации расщепления молекул воды и кислорода на монослой Zn_2VN_3 . Данный рисунок представлен автором в работе [94].

Кроме того, оценено взаимодействие семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 с атмосферными газами — N_2 , CO_2 , NH_3 , NO и NO_2 (Рисунок 4.18а). Моделирование показало, что все три монослоя слабо восприимчивы к влиянию молекул N_2 и CO_2 . В то же время, воздействие молекул NH_3 и оксидов азота негативно сказалось на функциональных характеристиках монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 . Молекула NH_3 хемосорбируется на монослоях Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 с $E_{адс}$ до -1,14 эВ и временем восстановления до 4,3 часа. Это может привести к покрытию поверхности монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 молекулами NH_3 и, как следствие, к нарушению их функциональности. Также обнаружено резкое падение значения работы выхода монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3 и Zn_2TaN_3 при взаимодействии с молекулой NO , тогда как их взаимодействие с молекулой NO_2 приводит к увеличению значения работы выхода. Установлено, что это связано с

перераспределением заряда внутри молекул NO и NO₂, возникающим вследствие их адсорбции на монослоях Zn₂VN₃, Zn₂NbN₃ и Zn₂TaN₃. Такое перераспределение заряда приводит к появлению локального поверхностного диполя, направленного от поверхности в случае NO (Рисунок 4.18б) и к поверхности в случае NO₂ (Рисунок 4.18в).

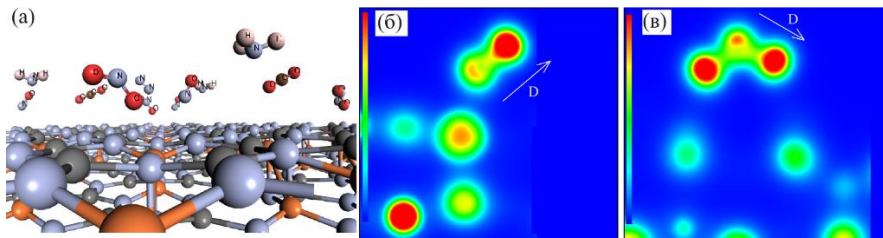


Рисунок 4.18 -- (а) Схема взаимодействия монослоев Zn₂VN₃, Zn₂NbN₃ и Zn₂TaN₃ с атмосферными газами. Функция электронной локализации для (б) NO и (в) NO₂ на монослоях Zn₂VN₃, Zn₂NbN₃ и Zn₂TaN₃. D обозначает дипольный момент. Данный рисунок представлен автором в работе [96].

Примечательно, что монослой Zn₂VN₃ наиболее устойчив к атмосферному газу. Эта стабильность имеет решающее значение для материалов, используемых в качестве слоя блокировки заряда в тандемных солнечных элементах. Наименьшую устойчивость к NH₃ и оксидам азота показал монослой Zn₂TaN₃ — он оказался примерно в два раза менее стабилен, чем другие образцы. Таким образом, среди изученных материалов монослой Zn₂VN₃ является наиболее перспективным для использования в солнечных элементах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе изучалась структурная устойчивость и функциональные свойства новых функциональных двумерных наноматериалов под воздействием различных факторов, и был описан общий механизм процесса окисления исследованных материалов в условиях окружающей среды, а также предсказаны новые функциональные двумерные наноматериалы с их последующим систематическим исследованием. Для достижения поставленных задач применялись различные расчетные методы, основанные на теории функционала электронной плотности. В ходе работы были созданы модели исследуемых материалов, в том числе подверженных различным модификациям, таким как введение точечных дефектов, деформаций и адсорбентов. Созданные в ходе работы модели были направлены на эффективное моделирование структуры и функциональных свойств исследуемых наноматериалов. На основании проведенного моделирования были сделаны следующие выводы:

1. Рассчитанная энергия формирования вакансий в борофене имеет относительно высокие значения, что свидетельствует о том, что образование изолированных вакансий в борофене затруднено.
2. При наличии бивакансии в фосфорене, дефект-индуцированные энергетические состояния в его запрещенной зоне отсутствуют ввиду отсутствия оборванных связей и полной пассивации атомов. Кроме того, показано, что наличие бивакансии может лишь незначительно усиливать адсорбционные способности фосфорена по отношению к молекулам воды, но значительно способствовать адсорбции молекул кислорода. Молекула воды может находиться на поверхности фосфорена только в физисорбированном состоянии, а молекула кислорода может находиться как в физисорбированном состоянии, так и в хемосорбированном состоянии, с преодолением определённого энергетического барьера.
3. При световом возбуждении молекулы кислорода и наличии моновакансии, энергетический барьер диссоциации молекулы кислорода на монослой InSe пренебрежимо мал. Этот сверхнизкий барьер свидетельствует о том, что молекула кислорода может легко диссоциировать на участке моновакансии даже при умеренной температуре, а монослой InSe легко окисляется в

условиях окружающей среды.

4. Показано, что двумерные пниктогены, InSe и аллотропы карбида фосфора, для которых молекулы воды действуют как акцепторы, имеют тенденцию быть стабильными в условиях окружающей среды, поскольку образования кислот на их поверхности путем соадсорбции молекул воды и кислорода не происходит. Верно и обратное, если молекула воды выступает в роли донора (или инертного вещества), то на поверхности двумерных пниктогенов легко могут образовываться кислоты, что приводит к их разложению, как показано для фосфорена и монослоя InSe.
5. Стабильный поверхностный оксидный слой может быть полезен для защиты нижних слоев двумерных пниктогенов (арсенена, антимонена и висмутена) и аллотропов карбида фосфора. А общий процесс окисления исследованных материалов в условиях окружающей среды включает в себя три ключевых этапа: i) адсорбцию молекул кислорода, ii) диссоциацию молекул кислорода и iii) взаимодействие молекул воды с частицами кислорода, закрепленными на поверхности, с образованием кислот.
6. *Ab initio* молекулярно-динамические расчеты при температуре 300 К показали, что преобразование α карбида фосфора в структуру, подобную нанотрубке может происходить при деформации сжатия ~50%. Таким образом, нанотрубка α карбида фосфора может быть получена методом деформационной прокатки.
7. Показано, что антимонен, обладая более длинными межатомными связями по сравнению с другими распространенными двумерными наноматериалами, такими, как графен и фосфорен, обладает гораздо более высокой проницаемостью для адсорбентов, в том числе для атомов Li. Антимонен обладает низким диффузионным барьером Li, а диффузия атомов Li возможна сквозь монослой антимонена.
8. Теоретически предсказано существование и создана модель двух новых наноматериалов Zn_2VN_3 и Ni_3TeO_6 в виде тонких пленок. Основываясь на теоретических результатах, данные пленки были впервые синтезированы. Созданная теоретическая модель также позволила предсказать свойства данных материалов.
9. Теоретически предсказано существование ряда наноматериалов: монослоев $B_3C_2P_3$ и $B_2C_4P_2$, семейства монослоев Zn_2VN_3 , Zn_2NbN_3

и Zn_2TaN_3 и семейства монослоев MCl_2 (M - переходный металл). Для каждого их предсказанных наноматериалов проведен комплексный анализ структурной устойчивости, функциональных свойств и возможности применения в различных областях.

10. Впервые показано, что монослой $B_3C_2P_3$ — это полупроводник с умеренной запрещенной зоной, а монослой $B_2C_4P_2$ имеет нулевую запрещенную зону. Монослои $MnCl_2$, $NiCl_2$ и $ZnCl_2$ обладают высокими значениями работы выхода (~6-7 эВ), а монослои $FeCl_2$ и $NiCl_2$ имеют высокие значения модуля Юнга (110 ГПа и 107 ГПа) и модуля сдвига (45 ГПа и 43 ГПа). Впервые показано, что монослой Zn_2VN_3 представляет собой полупроводник с непрямой запрещенной зоной 2,75 эВ и высокой работой выхода 5,27 эВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своим первым научным наставникам Сергею Владимировичу Дмитриеву, Kun Zhou, Yongqing Cai и Yong-Wei Zhang.

Автор благодарит своего научного консультанта Корзникову Елену Александровну за оказанную поддержку.

Автор выражает признательность Сергею Дмитриевичу Жуку, Степану Александровичу Щербинину, Олегу Викторовичу Преждо, Светлане Владимировне Устюжаниной, Javier Fernández-Catalá, Romain Botella, Марии Сергеевне Барановой, Дмитрию Чеславовичу Гвоздовскому и другим коллегам/участникам проводимых научных исследований/соавторам публикаций.

Подготовка работы к защите велась при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-01001, <https://rscf.ru/project/23-73-01001/>, министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Уфимского университета науки и технологий (№ 075-03-2024-123/1) молодежной исследовательской лаборатории “Металлы и сплавы в условиях экстремальных воздействий” и гранта Российского научного фонда № 21-12-00275.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cahangirov, S. Freestanding silicone / S. Cahangirov, H. Sahin, G. Le Lay, A. Rubio // *Lecture Notes in Physics*. – 2017. Vol. 930. P. 13-39. DOI: 10.1007/978-3-319-46572-2_2
2. Bandurin, D.A. High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe / D.A. Bandurin, A.V. Tyurnina, G.L. Yu, A. Mishchenko, V. Zo'lyomi, S.V. Morozov, R.K. Kumar, R.V. Gorbachev, Z.R. Kudrynskiy, S. Pezzini, Z.D. Kovalyuk, U. Zeitler, K.S. Novoselov, A. Patanè, L. Eaves, I.V. Grigorieva, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, Y. Cao // *Nat. Nanotechnol.* – 2017. Vol. 12. P. 223–227. DOI: 10.1038/nnano.2016.242.
3. Ares, P. Recent progress on antimonene: A new didimensional material / P. Ares, J.J. Palacios, G. Abellán, J. Gómez-Herrero, F. Zamora // *Adv. Mater.* – 2018. Vol. 30. P. 1703771. DOI: 10.1002/adma.201703771.
4. Lei, S. An atomically layered InSe avalanche photodetector / S. Lei, F. Wen, L. Ge, S. Najmaei, A. George, Y. Gong, W. Gao, Z. Jin, B. Li, J. Lou, J. Kono, R. Vajtai, P. Ajayan, N.J. Halas // *Nano Lett.* – 2015. Vol. 15. P. 3048–3055. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00016.
5. Huang, X. Black phosphorus carbide as a tunable anisotropic plasmonic metasurface / X. Huang, Y. Cai, X. Feng, W.C. Tan, D.M. N. Hasan, L. Chen, N. Chen, L. Wang, L. Huang, T.J. Duffin, C.A. Nijhuis, Y.W. Zhang, C. Lee, K.-W. Ang // *ACS Photonics*. – 2018. Vol. 5. P. 3116–3123. DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00353.
6. Cai, Y. Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene / Y. Cai, G. Zhang, Y.W. Zhang // *Sci. Rep.* – 2014. Vol. 4. P. 6677. DOI:10.1038/srep06677.
7. Wang, G. Atomically thin group V elemental films: Theoretical Investigations of antimonene allotropes / G. Wang, R. Pandey, S.P. Karna // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. Vol. 7. P. 11490–11496. DOI: 10.1021/acsam.5b02441.
8. Jiang, J.W. Negative Poisson's ratio in singlelayer black phosphorus / J. W. Jiang, H.S. Park // *Nat. Commun.* – 2014. Vol. 5. P. 4727. DOI: 10.1038/ncomms5727.
9. Kou, L. Anisotropic ripple deformation in phosphorene / L. Kou, Y. Ma, S.C. Smith, Ch. Chen // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. Vol. 6. P. 1509–1513. DOI: 10.1021/acs.jpcl.5b00522.

10. Wang, V. Native point defects in fewlayer phosphorene / V. Wang, Y. Kawazoe, W.T. Geng // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2015. Vol. 91. P. 045433 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.045433.
11. Sorkin, V. The deformation and failure behavior of phosphorene nanoribbons under uniaxial tensile strain / V. Sorkin, Y.W. Zhang // *2D Mater.* – 2015. Vol. 2. P. 035007. DOI: 10.1088/2053-1583/2/3/035007.
12. Nguyen, C.V. Band gap and electronic properties of molybdenum disulphide under strain engineering: density functional theory calculations / C.V. Nguyen, V.V. Ilyasov, H.V. Nguyen, H.N. Nguyen // *Mol. Simul.* – 2017. Vol. 43 (2). P. 86-91. DOI: 10.1080/08927022.2016.1233549.
13. Du, Y. Tuning the band gap in silicene by oxidation / Y. Du, J. Zhuang, H. Liu, X. Xu, S. Eilers, K. Wu, P. Cheng, J. Zhao, X. Pi, K. W. See, G. Peleckis, X. Wang, S. X. Dou // *ACS Nano.* – 2014. Vol. 8. P. 10019–10025. DOI: 10.1021/nn504451t.
14. Atanasov, V. Tuning the electronic properties of corrugated graphene: Confinement, curvature, and bandgap opening / V. Atanasov, A. Saxena // *Phys. Rev. B.* – 2010. Vol. 81. P. 205409. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.205409.
15. Cai, Y. Energetics, charge transfer, and magnetism of small molecules physisorbed on phosphorene / Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, Y.W. Zhang // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. Vol. 119. P. 3102–3110. DOI: 10.1021/jp510863p.
16. Medvedev, M.G. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional / M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko // *Science.* – 2017. Vol. 355. P. 49-52. DOI: 10.1126/science.aah5975.
17. Becke, A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 2014. Vol. 140. P. 18A301 (2014). DOI: 10.1063/1.4869598.
18. Zhang, S. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions / S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, H. Zeng // *Angew. Chem.* – 2015. Vol. 127. P. 3155-3158. DOI: 10.1002/ange.201411246.
19. Penev, E.S. Polymorphism of two-dimensional boron / E.S. Penev, S. Bhowmick, A. Sadrzadeh, B.I. Yakobson // *Nano Lett.* – 2012. Vol. 12 (5). P. 2441–2445. DOI: 10.1021/nl3004754.

20. Kuriakose, S. Black phosphorus: ambient degradation and strategies for protection / S. Kuriakose, T. Ahmed, S. Balendhran, V. Bansal, S. Sriram, M. Bhaskaran, S. Walia // *2D Mater.* – 2018. Vol. 5. P. 032001. DOI: 10.1088/2053-1583/aab810.
21. Favron, A. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus / A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A.L. P. Heures, N.Y.W. Tang, P.L. Levesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, R. Martel // *Nat. Mater.* – 2015. Vol. 14. P. 826. DOI: 10.1038/nmat4299.
22. Cai, Y. Highly itinerant atomic vacancies in phosphorene / Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, B.I. Yakobson, Y.W. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. Vol. 138 (32). P. 10199–10206. DOI: 10.1021/jacs.6b04926.
23. Geim, A. The rise of graphene / A. Geim, K. Novoselov // *Nature Mater.* – 2007. Vol. 6. P. 183–191. DOI: 10.1038/nmat1849.
24. Kochaev, A. AA-Stacked borophene-graphene bilayer with covalent bonding: ab initio investigation of structural, electronic and elastic properties / A. Kochaev, K. Katin, M. Maslov, R. Meftakhutdinov // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2020. Vol. 11. P. 5668–5673. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01443.
25. Mortazavi, B. Boron-graphdiyne: a superstretchable semiconductor with low thermal conductivity and ultrahigh capacity for Li, Na and Ca ion storage / B. Mortazavi, M. Shahrokhi, X. Zhuang, T. Rabczuk // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. Vol. 6. P. 11022–11036. DOI: 10.1039/C8TA02627K.
26. Wang, G. Carbon phosphide monolayers with superior carrier mobility / G. Wang, R. Pandey, S.P. Karna // *Nanoscale.* – 2016. Vol. 8. P. 8819–8825. DOI: 10.1039/C6NR00498A.
27. Tan, W.C. Few-layer black phosphorus carbide field-effect transistor via carbon doping / W. C. Tan, Y. Cai, R. J. Ng, L. Huang, X. Feng, G. Zhang, Y.W. Zhang, C.A. Nijhuis, X. Liu, K.W. Ang // *Adv. Mater.* – 2017. Vol. 29. P. 1700503. DOI: 10.1002/adma.201700503.
28. Lyu, S. Band gaps, band-offsets, disorder, stability region, and point defects in II-IV-N₂ semiconductors / S. Lyu, D. Skachkov, K. Kash, E.W. Blanton, W.R.L. Lambrecht // *Phys. Status Solidi (a).* – 2019. Vol. 216. № 15. P. 1800875. DOI: 10.1002/pssa.201800875.
29. Wang, Y. Electric properties of zinc nitride and zinc tin nitride semiconductor thin films toward photovoltaic applications / Y. Wang, T. Ohsawa, F. Alnjjman, J.-F. Pierson, N. Ohashi // *High temperature*

- materials and processes. – 2022. Vol. 41, № 1. P. 343–352. DOI: 10.1515/htmp-2022-0028.
30. Suehiro, T. Quaternary wurtzitic nitrides in the system $\text{ZnGeN}_2\text{--GaN}$: powder synthesis, characterization, and potentiality as a photocatalyst / T. Suehiro, M. Tansho, T. Shimizu // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. Vol. 121. P. 27590–27596. DOI: 10.1088/2053-1583/2/3/035007.
 31. Le, D.D. Growth of single crystal nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) ZnSnN_2 films on sapphire substrate / D.D. Le, T.S. Ngo, S.K. Hong // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. Vol. 481. P. 819–824. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.195.
 32. Arca, E. Band edge positions and their impact on the simulated device performance of ZnSnN_2 -based solar cells / E. Arca, A. Laidouci, A. Aissat, J.P. Vilcot // *IEEE J. Photovol.* – 2018. Vol. 8, № 1. P. 110 – 117. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2017.2766522.
 33. Arca, E. Zn_2SbN_3 : growth and characterization of a metastable photoactive semiconductor / E. Arca, J.D. Perkins, S. Lany, A. Mis, B.-R. Chen, P. Dippo, J.L. Partridge, W. Sun, A. Holder, A.C. Tamboli, M.F. Toney, L.T. Schelhas, G. Ceder, W. Tumas, G. Teeter, A. Zakutayev // *Mater. Horiz.* – 2019. Vol. 6, № 8. P. 1669–1674. DOI: 10.1039/C9MH00369J.
 34. Zakutayev, A. Synthesis of Zn_2NbN_3 ternary nitride semiconductor with wurtzite-derived crystal structure / A. Zakutayev // *J. Condens. Matter Phys.* – 2021. Vol. 33. № 35. P. 354003. DOI: 10.1088/1361-648X/abfab3.
 35. Mounet, N. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds / N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohler, I.E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, N. Marzari // *Nat. Nanotechnol.* – 2018. Vol. 13. P. 246–252. DOI: 10.1038/s41565-017-0035-5.
 36. Zhou, J. 2DMatPedia, an open computational database of two-dimensional materials from topdown and bottom-up approaches / J. Zhou, L. Shen, M.D. Costa, K.A. Persson, S.P. Ong, P. Huck, Y. Lu, X. Ma, Y. Chen, H. Tang, Y.P. Feng // *Sci. Data*. – 2019. Vol. 6. P. 86. DOI: 10.1038/s41597-019-0097-3.
 37. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 1996. Vol. 54. P. 11169. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.

38. Togo, A. First-principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // *Scripta Mater.* – 2015. Vol. 108. P. 1–5. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.
39. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. Vol. 13. P. 5188. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
40. Wu, S. Polarization of CO₂ for Improved CO₂ Adsorption by MgO and Mg (OH)₂ / S. Wu, B.T. Tan, H.L. Senevirathna, P. Wu // *Appl. Surf. Sci.* - 2021. Vol. 562. P. 150187. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150187.
41. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *J. Chem. Phys.* – 1984. Vol. 81 (1). P. 511–519. DOI: 10.1063/1.447334.
42. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* – 1988. Vol. 38. P. 3098. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
43. Henkelman, G.A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G.A. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson // *J. Chem. Phys.* – 2000. Vol. 113. P. 9901. DOI: 10.1063/1.1329672.
44. Burke, K. The ABC of DFT / K. Burke. – 2012. P. 208.
45. Stefaan, C. Density functional theory and the family of (L)APWmethods: a step-by-step introduction, 2nd edition / C. Stefaan. – 2013. P. 87.
46. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. Vol. 136. P. 864–871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
47. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. Vol. 140. P. 1133–1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
48. Blöchl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blöchl // *Phys. Rev. B.* – 1994. V. 50. P. 17953–17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
49. Kresse, G. Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B.* – 1993. Vol. 47. P. 558–561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.

50. Prasanna, T. Physical meaning of the Ewald sum method / T. Prasanna // *Philosoph. Mag. Let.* – 2012. Vol. 92. P. 29–37. DOI: 10.1080/09500839.2011.622725.
51. Born, M. Dynamical theory of crystal lattices / M. Born, K. Huang. – New York: Clarendon Press, Oxford. – 1998. P. 432.
52. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. Vol. 77. P. 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
53. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // *J. Comput. Chem.* – 2006. Vol. 27. P. 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
54. Heyd, J. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof // *J. Chem. Phys.* – 2003. Vol. 118. P. 8207. DOI: 10.1063/1.1564060.
55. Richard, F.W. Bader atoms in molecules – A Quantum Theory / F.W. Richard. – New York: Oxford University Press. – 1990.
56. Laidler, K.J. Chemical Kinetics / K.J. Laidler. New York: Harper & Row. – 1987.
57. Tersoff, J. Theory of the scanning tunneling microscope / J. Tersoff, D. R. Hamann // *Phys. Rev. B.* – 1985. Vol. 31. P. 805. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.805.
58. Kistanov, A.A. Exploring the charge localization and band gap opening of borophene: A first-principles study / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, N. Srikanth, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *Nanoscale.* – 2018. Vol. 10. P. 1403–1410. DOI: 10.1039/C7NR06537J.
59. Kistanov, A.A. The role of H₂O and O₂ molecules and phosphorus vacancies in the structure instability of phosphorene / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *2D Mater.* – 2017. Vol. 4(1). P. 015010. DOI: 10.1088/2053-1583/4/1/015010.
60. Kistanov, A.A. Atomic-scale mechanisms of defect- and light-induced oxidation and degradation of InSe / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. Vol. 6. P. 518–525. DOI: 10.1039/C7TC04738J.
61. Kistanov, A.A. A First-principles study on the adsorption of small molecules on arsenene: Comparison of oxidation kinetics in arsenene, antimonene, phosphorene, and InSe / A.A. Kistanov, S.Kh. Khadiullin, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *ChemPhysChem.* – 2019. Vol. 20. P. 575–558. DOI: 10.1002/cphc.201801070.

62. Kistanov, A.A. Environmental stability of bismuthene: Oxidation Mechanism and structural stability of 2D pnictogens / A.A. Kistanov, S.Kh. Khadiullin, K. Zhou, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *J. Mater. Chem. C.* – 2019. Vol. 7. P. 9195–9202. DOI: 10.1039/C9TC03219C.
63. Kistanov, A.A. The interaction of two-dimensional α - and β -phosphorus carbide with environmental molecules: a DFT study / A.A. Kistanov, E.A. Korznikova, M. Huttula, W. Cao // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. Vol. 22. P. 11307–11313. DOI: 10.1039/D0CP01607A.
64. Mannix, A.J. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs / A.J. Mannix, X.F. Zhou, B. Kiraly, J.D. Wood, D. Alducin, B.D. Myers, X. Liu, B.L. Fisher, U. Santiago, J.R. Guest, M.J. Yacaman, A. Ponce, A.R. Oganov, M.C. Hersam, N.P. Guisinger // *Science.* – 2015. Vol. 350. P. 1513–1516. DOI: 10.1126/science.aad1080.
65. Lherbier, A. Electronic and optical properties of pristine and oxidized borophene / A. Lherbier, A.R. Botello-Méndez, J.C. Charlier // *2D Mater.* – 2016. Vol. 3. P. 045006. DOI: 10.1088/2053-1583/3/4/045006.
66. Lee, E.J.H. Contact and edge effects in graphene devices / E.J.H. Lee, K. Balasubramanian, R.T. Weitz, M. Burghard, K. Kern // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. Vol. 3. P. 486–490. DOI: 10.1038/nnano.2008.172.
67. Cai, Y. Modulating carrier density and transport properties of MoS₂ by organic molecular doping and defect engineering / Y. Cai, H. Zhou, G. Zhang, Y.-W. Zhang // *Chem. Mater.* - 2016. Vol. 28. P. 8611–8621. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03539.
68. Lau, K. Differentiating between acidic and basic surface hydroxyls on metal oxides by fluoride substitution: A case study on blue TiO₂ from laser defect engineering / K. Lau, F. Niemann, K. Abdiaziz, M. Heidelmann, Y. Yang, Y. Tong, M. Fechtelkord, T.C. Schmidt, A. Schnegg, R.K. Campen, B. Peng, M. Muhler, S. Reichenberger, S. Barcikowski // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2023. Vol. 62. P. 202213968. DOI: 10.1002/anie.202213968.
69. Serrano-Ruiz, M. The role of water in the preparation and stabilization of high-quality phosphorene flakes / M. Serrano-Ruiz, M. Caporali, A. Ienco, V. Piazza, S. Heun, M. Peruzzini // *Adv.*

- Mater. Interfaces. – 2016. Vol. 3. P. 1500441. DOI: 10.1002/admi.201500441.
70. Cai, Y. Highly itinerant atomic vacancies in phosphorene / Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, B.I. Yakobson, Y.-W. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. Vol. 138. P. 10199–206. DOI: 10.1021/jacs.6b04926.
 71. Balakrishnan, N. Engineering p–n junctions and bandgap tuning of InSe nanolayers by controlled oxidation / N. Balakrishnan, Z.R. Kudrynskyi, E.F. Smith, M.W. Fay, O. Makarovskiy, Z.D. Kovalyuk, L. Eaves, P.H. Beton, A. Patanè // *2D Mater.* – 2017. Vol. 4. P. 025043. DOI: 10.1088/2053-1583/aa61e0.
 72. Zhou, Q. Light-induced ambient degradation of few-layer black phosphorus: mechanism and protection / Q. Zhou, Q. Chen, Y. Tong, J. Wang // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. Vol. 38. P. 11437. DOI: 10.1002/anie.201605168.
 73. Liu, Y. Air Passivation of chalcogen vacancies in two-dimensional semiconductors / Y. Liu, P. Stradins, S.H. Wei // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. Vol. 55. P. 965-968. DOI: 10.1002/anie.201508828.
 74. Huang, Y. Interaction of black phosphorus with oxygen and water / Y. Huang, J. Qiao, K. He, S. Bliznakov, E. Sutter, X. Chen, D. Luo, F. Meng, D. Su, J. Decker, W. Ji, R.S. Ruoff, P. Sutter // *Chem. Mater.* – 2016. Vol. 28. P. 8330–8339. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03592.
 75. Ares, P. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions. / P. Ares, F. Aguilar-Galindo, D. Rodriguez-San-Miguel, D.A. Aldave, S. Diaz-Tendero, M. Alcami, F. Martin, J. Gomez-Herrero, F. Zamora // *Adv. Mater.* – 2016. Vol. 28. P. 6332–6336. DOI: 10.1002/adma.201602128.
 76. Ji, J. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der waals epitaxy / J. Ji, X. Song, J. Liu, Z. Yan, C. Huo, S. Zhang, M. Su, L. Liao, W. Wang, Z. Ni, Y. Hao, H. Zeng // *Nat. Commun.* – 2016. Vol. 7. P. 13352. DOI: 10.1038/ncomms13352.
 77. Ersan, F. Interaction of adatoms and molecules with single-layer arsenene phases / F. Ersan, E. Aktürk, S. Ciraci // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. Vol. 120. P. 14345–14355. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02439.
 78. Zhang, S. Semiconducting group 15 monolayers: a broad range of band gaps and high carrier mobilities / S. Zhang, M. Xie, F. Li, Z. Yan, Y. Li, E. Kan, W. Liu, Z. Chen, H. Zeng // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2016. Vol. 55. P. 1666–1669. DOI: 10.1002/anie.201507568.
 79. Akturk, O.U. Effects of adatoms and physisorbed molecules on the physical properties of antimonene / O.U. Akturk, E. Akturk, S. Ciraci

- // *Phys. Rev. B.* – 2016. Vol. 93. P. 035450. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.035450.
80. Gibaja, C. Few-layer antimonene by liquid-phase exfoliation / C. Gibaja, D. Rodriguez-San-Miguel, P. Ares, J. Gomez-Herrero, M. Varela, R. Gillen, J. Maultzsch, F. Hauke, A. Hirsch, G. Abellan, F. Zamora // *Angew. Chem., Int.Ed.* – 2016. Vol. 55. P. 14345–14349. DOI: 10.1002/anie.201605298.
 81. Shcherbinin, S.A. Two-dimensional black phosphorus carbide: Rippling and formation of nanotubes / S.A. Shcherbinin, K. Zhou, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, A.R. Davletshin, A.A. Kistanov // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. Vol. 124(18). P. 10235–10243. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01890.
 82. Kistanov, A.A. Ultrafast diffusive cross-sheet motion of lithium through antimonene with a 2+1 dimensional kinetics / A.A. Kistanov, D. Kripalani, Y. Cai, S.V. Dmitriev, K. Zhou, Y.W. Zhang // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. Vol. 7. P. 2901–2907. DOI: 10.1039/C8TA11503F.
 83. Shakya, J. Work function modulation of molybdenum disulfide nanosheets by introducing systematic lattice strain / J. Shakya, S. Kumar, D. Kanjilal, T. Mohanty // *Sci. Rep.* – 2017. Vol. 7. P. 9576. DOI: 10.1038/s41598-017-09916-5.
 84. Chun, I.S. Geometry effect on the strain-induced self-rolling of semiconductormembranes / I.S. Chun, A. Challa, B. Derickson, K.J. Hsia, X. Li // *Nano Lett.* – 2010. Vol. 10. P. 3927–3932. DOI: 10.1021/nl101669u.
 85. Fan, X. Adsorption and diffusion of li on pristine and defective graphene / X. Fan, W.T. Zheng, J.L. Kuo // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. Vol. 4. P. 2432–2438. DOI: 10.1021/am3000962.
 86. Li, W. Ultrafast and directional diffusion of lithium in phosphorene for high-performance lithium-ion battery / W. Li, Y. Yang, G. Zhang, Y.W. Zhang // *Nano Lett.* – 2015. Vol. 15(3). P. 1691–1697. DOI: 10.1021/nl504336h.
 87. Yao, F. Diffusion mechanism of lithium ion through basal plane of layered graphene / F. Yao, F. Güneş, H.Q. Ta, S.M. Lee, S.J. Chae, K.Y. Sheem, C.S. Cojocar, S.S. Xie, Y.H. Lee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. Vo. 134. P. 8646–8654. DOI: 10.1021/ja301586m.
 88. Zhao, S. The potential application of phosphorene as an anode material in Li-ion batteries / S. Zhao, W. Kang, J. Xue // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. Vol. 2. P. 19046–19052. DOI: 10.1039/C4TA04368E.

89. Zhang, S. Recent progress in 2D group-VA semiconductors: from theory to experiment / S. Zhang, S. Guo, Z. Chen, Y. Wang, H. Gao, J. Gómez-Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. Zeng // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. Vol. 47. P. 982–1021. DOI: 10.1039/C7CS00125H.
90. Zhuk, S. Synthesis and characterization of the ternary nitride semiconductor Zn_2VN_3 : Theoretical prediction, combinatorial screening, and epitaxial stabilization / S. Zhuk, A.A. Kistanov, S.C. Boehme, N. Ott, F. La Mattina, M. Stiefel, M.V. Kovalenko, S. Siol // *Chem. Mater.* – 2021. Vol. 33(23). P. 9306-9316. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03025.
91. Fernández-Catalá, J.*, Kistanov A.A.* Theoretical prediction and shape-controlled synthesis of two dimensional semiconductive Ni_3TeO_6 / J. Fernández-Catalá, A.A. Kistanov, Y. Bai, H. Singh, W. Cao // *Npj 2D Mater. Appl.* – 2023. Vol. 7. P. 48. DOI: 10.1038/s41699-023-00412-1.
92. Kistanov, A.A. First-principles prediction of two-dimensional $B_3C_2P_3$ and $B_2C_4P_2$: Structural stability, fundamental properties, and renewable energy applications / A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, S.V. Ustiuzhanina, M. Huttula, W. Cao, V.R. Nikitenko, O.V. Prezhdo // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. Vol. 12(13). P. 3436–3442. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c00411.
93. Kistanov, A.A. Family of two-dimensional transition metal dichlorides: Fundamental properties, structural defects, and environmental stability / A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, R. Botella, A. Davletshin, W. Cao // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2022. Vol. 13. P. 2165–2172. DOI: acs.jpcclett.2c00367.
94. Kistanov, A.A. Prediction and characterization of two-dimensional Zn_2VN_3 / A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, E.A. Korznikova, O.V. Prezhdo // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2023. Vol. 14. P. 1148–1155. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c03796.
95. Kistanov, A.A. Prediction of $Zn_2(V, Nb, Ta)N_3$ monolayers for optoelectronic applications / A.A. Kistanov, S.V. Ustiuzhanina, M.S. Baranova, D.Ch. Hvazdouski, S.A. Shcherbinin, O.V. Prezhdo // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2023, Vol. 14. P. 11134–11141. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.3c03206.
96. Kistanov, A.A. Atomic insights into the interaction of N_2 , CO_2 , NH_3 , NO , and NO_2 gas molecules with $Zn_2(V,Nb,Ta)N_3$ ternary nitride monolayers / A.A. Kistanov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2024. Vol. 26. P. 13719. DOI: 10.1039/D4CP01225A.

97. Jain, A. Commentary: the materials project: a materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson // *APL Mater.* – 2013. Vol. 1. P. 011002. DOI: 10.1063/1.4812323.
98. Cai, Y. Charge transfer and functionalization of monolayer InSe by physisorption of small molecules for gas sensing / Y. Cai, G. Zhang, Y.W. Zhang // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. Vol. 121. P. 10182–10193. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02286.
99. Lee, C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science.* – 2008. Vol. 321. P. 385–388. DOI: 10.1126/science.1157996.
100. Le Page, Y. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress / Y. Le Page, P. Saxe // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2001. Vol. 63. P. 174103. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.174103.
101. Gaillac, R. ELATE: An opensource online application for analysis and visualization of elastic tensors / R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-C. Coudert // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. Vol. 28. P. 275201. DOI: 10.1088/0953-8984/28/27/275201.
102. Cao, K. Elastic straining of free-standing monolayer graphene / K. Cao, S. Feng, Y. Han, L. Gao, T.H. Ly, Z. Xu, Y. Lu // *Nat. Commun.* – 2020. Vol. 11. P. 284. DOI: 10.1038/s41467-019-14130-0.
103. Li, Y. Mapping the elastic properties of two-dimensional mos2 via bimodal atomic force microscopy and finite element simulation / Y. Li, C. Yu, Y. Gan, P. Jiang, J. Yu, Y. Ou, D.F. Zou, C. Huang, J. Wang, T. Jia, Q. Luo, X.F. Yu, H. Zhao, C.F. Gao, J. Li // *Npj Comput. Mater.* – 2018. Vol. 4. P. 49. DOI: 10.1038/s41524-018-0105-8.
104. Katin, K.P. Influence of methyl functional groups on the stability of cubane carbon cage / K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov // *Phys. E.* – 2016. Vol. 81. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.physe.2016.02.010.
105. Lloret, V. Few layer 2D pnictogens catalyze the alkylation of soft nucleophiles with esters / V. Lloret, M.A. Rivero-Crespo, J.A. Vidal-Moya, S. Wild, A. Domenech-Carbo, B.S.J. Heller, S. Shin, H.P. Steinruck, F. Maier, F. Hauke, M. Varela, A. Hirsch, A. Leyva-Perez, G. Abellan // *Nat. Commun.* – 2019. Vol. 10. P. 509. DOI: 10.1038/s41467-018-08063-3.

106. Krasheninnikov, A.V. Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and d carbon nanotubes / A.V. Krasheninnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. Vol. 418. P. 132–136. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.10.106.
107. Hong, J. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers / J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, L. Gu, N. Mao, Q. Feng, L. Xie, J. Zhang, D. Wu, Z. Zhang, C. Jin, W. Ji, X. Zhang, J. Yuan, Z. Zhang // *Nat. Commun.* – 2015. Vol. 6. P. 6293. DOI: 10.1038/ncomms7293.
108. Jung, J.H. Rigorous method of calculating exfoliation energies from first principles / J.H. Jung, C.-H. Park, J.A. Ihm // *Nano Lett.* – 2018. Vol. 18. P. 2759–2765. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04201.
109. Mohanty, B. Revealing the defect-dominated oxygen evolution activity of hematene / B. Mohanty, Y. Wei, M. Ghorbani-Asl, A.V. Krasheninnikov, P. Rajput, B.K. Jena // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. Vol. 8. P. 6709–6716. DOI: 10.1039/D0TA00422G.
110. Zhuk, S. Molybdenum incorporated $\text{Cu}_{1.69}\text{ZnSnS}_4$ kesterite photovoltaic devices with bilayer microstructure and tunable optical-electronic properties / S. Zhuk, T.K.S. Wong, S.S. Hadke, S. Lie, A. Guchhait, Y. Gao, H.L. Wong, S. Cheng, X. Wang, G.K. Dalapati // *Sol. Energy.* – 2019. Vol. 194. P. 777–787. DOI: 10.1016/j.solener.2019.11.021.
111. George, J. Novel ternary nitride thin film-based self-powered, broad spectral responsive photodetector with a high detectivity for weak light / J. George, H.K. Vikraman, R.P. Reji, K.M. Ghanashyam, S.V. Jayaraman, Y. Sivalingam, K.M.S.R. Narasimha // *Adv. Mater. Technol.* – 2023. Vol. 8. P. 2200645. DOI: 10.1002/admt.202200645.
112. Maździarz, M. Comment on ‘The computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals’ / M. Maździarz // *2D Mater.* – 2019. Vol. 6. P. 48001. DOI: 10.1088/2053-1583/ab2ef3.
113. Cadelano, E. Elastic properties of hydrogenated graphene / E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo // *Phys. Rev. B.* – 2010. Vol. 82. P. 235414. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235414.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в отечественных журналах из перечня изданий
ВАК, включенных в международные базы Web of Science, Scopus:*

1. Устюжанина С.В. Первопринципные исследования адсорбции Li и Na на поверхности монослоя $MgCl_2$ / С.В. Устюжанина, А.А. Кистанов // Письма в ЖЭТФ. - 2023. Vol. 118(9). PP. 683–688. DOI: 10.31857/S1234567823210097.
2. Kosevich, Y. Bending instability of few-layer graphene embedded in strained polymer matrix / Y. Kosevich, A. Kistanov, I. Strelnikov // Letters on Materials. - 2018. Vol. 8(3). PP. 278-281. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-3-278-281.
3. Semenov, A.S. Simulation of energy transport in crystal with NaCl structure assisted by discrete breathers / A.S. Semenov, Y.V. Bebikhov, A.A. Kistanov // Letters on materials. – 2017. Vol. 7(2). PP. 77-80. DOI: 10.22226/2410-3535-2017-2-77-80.
4. Lobzenko, I.P. Numerical modeling of 3D discrete breathers in fcc Ni / I.V. Lobzenko, A.M. Bayazitov, A.P. Chetverikov, R.I. Machmutova, A.A. Kistanov // Letters on materials. – 2016. Vol. 6(4). PP. 304-308. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-304-308.
5. Корзникова, Е.А. Почему существуют дискретные бризеры в двумерных и трехмерных моноатомных кристаллах Морзе? / Е.А. Корзникова, А.А. Кистанов, К.С. Сергеев, И.А. Шепелев, А.Р. Давлетшин, Д.И. Бокий, С.В. Дмитриев // Письма о материалах. – 2014, Т. 6(3). С. 221-226. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-221-226.
6. Kistanov, A. Properties of discrete breathers in 2D and 3D Morse crystals / A. Kistanov, E. Korznikova, S. Fomin, K. Zhou, S. Dmitriev // Letters on materials. – 2014. Vol. 4(4). PP. 315-318. DOI: 10.22226/2410-3535-2014-4-315-318.

*Публикации в изданиях, включенных в международные базы
Web of Science, Scopus:*

7. Mukhametov, A. Density functional theory-based indicators to estimate the corrosion potentials of zinc alloys in chlorine-, oxidizing-, and sulfur-harsh environments / A. Mukhametov, I. Samikov, E.A. Korznikova, A.A. Kistanov // Molecules. – 2024. Vol. 29(16). P. 3790. DOI:

- 10.3390/molecules29163790. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
8. Kistanov, A.A. Atomic insights into the interaction of N₂, CO₂, NH₃, NO, and NO₂ gas molecules with Zn₂(V,Nb,Ta)N₂ ternary nitride monolayers / A.A. Kistanov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2024. Vol. 26. P. 13719. DOI: 10.1039/D4CP01225A. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
 9. Kosarev, I.V. Carrier transport in bulk and two-dimensional Zn₂(V,Nb,Ta)N₃ ternary nitrides / I.V. Kosarev, A.A. Kistanov // *Nanoscale*. – 2024. Vol. 16. P. 10030-10037. DOI: 10.1039/D4NR01292E. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 10. Hvazdouski, D.Ch. Search on stable binary and ternary compounds of two-dimensional transition metal halides / D.Ch. Hvazdouski, M.S. Baranova, E.A. Korznikova, A.A. Kistanov, V.R. Stempitsky // *2D Materials*. – 2024. Vol. 11. P. 025022. DOI: 10.1088/2053-1583/ad2692. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 11. Kistanov A.A. Characterization of monovacancy defects in vanadium diselenide monolayer: a dft study / A.A. Kistanov // *Applied Sciences*. – 2024. Vol. 14. P. 1205. DOI: 10.3390/app14031205. (Q1, Scopus, Q2 Web of Science Core Collection).
 12. Bryzgalov V. Experimental study of corrosion rate supplied with an ab-initio elucidation of corrosion mechanism of biodegradable implants based on Ag-doped Zn alloys / V. Bryzgalov, A.A. Kistanov, E. Khafizova, M. Polenok, A. Izosimov, E.A. Korznikova // *Applied Surface Science*. – 2024. Vol. 652. P. 159300. DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.159300. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 13. Kosarev I.V. An approach to evaluate the accuracy of interatomic potentials as applied to tungsten / I.V. Kosarev, S.A. Shcherbinin, A.A. Kistanov, R.I. Babicheva, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev // *Computational Materials Science*. – 2024. Vol. 231. P. 112597. DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112597. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 14. Kistanov, A.A. Prediction of Zn₂(V,Nb,Ta)N₃ monolayers for optoelectronic applications / A.A. Kistanov, S.V. Ustiuzhanina, M.S. Baranova, D.Ch. Hvazdouski, S.A. Shcherbinin, O.V. Prezhdo // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023, Vol. 14. P. 11134–11141. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.3c03206. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).

15. Kistanov, A.A. Prediction and characterization of two-dimensional Zn_2VN_3 / A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, E.A. Korznikova, O.V. Prezhdo // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023. Vol. 14. P. 1148–1155. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c03796. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
16. Fernández-Catalá, J.*, Kistanov A.A.* Theoretical prediction and shape-controlled synthesis of two dimensional semiconductive Ni_3TeO_6 / J. Fernández-Catalá, A.A. Kistanov, Y. Bai, H. Singh, W. Cao // *npj 2D Materials and Applications*. – 2023. Vol. 7. P. 48. DOI: 10.1038/s41699-023-00412-1. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
17. Shcherbinin, S.A. First-principles investigation of two-dimensional magnesium chloride: Environmental stability and fundamental properties / S.A. Shcherbinin, S.V. Ustiuzhanina, E.A. Korznikova, A.A. Kistanov // *Physica E*. – 2023. Vol. 151. P. 115715. DOI: 10.1016/j.physe.2023.115715. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
18. Korznikova, E.A. First-principles prediction of structure and properties of the Cu_2TeO_6 monolayer / E.A. Korznikova, V.A. Bryzgalov, A.A. Kistanov // *Applied Sciences*. – 2023. Vol. 13. P. 815. DOI: 10.3390/app13020815. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
19. Kosarev, I.V. Topological defects in silicene / I.V. Kosarev, A.A. Kistanov, R.I. Babicheva, E.A. Korznikova, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev // *Europhysics Letters*. – 2023. Vol. 141. P. 66001. DOI: 10.1209/0295-5075/acbfda. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
20. Botella, R. A Unified view of vibrational spectroscopy simulation through kernel density estimations / R. Botella, A.A. Kistanov // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2023. Vol. 14. P. 3691–3697. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.3c00665 (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus)
21. Botella, R. Swarm smart meta-estimator for 2D/2D heterostructure design / R. Botella, A.A. Kistanov, W. Cao // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2023. Vol. 63. P. 6212–6223. DOI: 10.1021/acs.jcim.3c01509. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
22. Kazakov, A.M. Effect of segregation on deformation behaviour of nanoscale CoCrCuFeNi high-entropy alloy / A.M. Kazakov, A.V. Yakhin, E.Z. Karimov, R.I. Babicheva, A.A. Kistanov, E.A. Korznikova

- // Applied Sciences. – 2023. Vol. 13. P. 4013. DOI: 10.3390/app13064013. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
23. Khisamov, R.Kh. Work function, sputtering yield and microhardness of an Al-Mg metal-matrix nanostructured composite obtained with high-pressure torsion / R.Kh. Khisamov, R.U. Shayakhmetov, Y.M. Yumaguzin, A.A. Kistanov, G.F. Korznikova, E.A. Korznikova, K.S. Nazarov, G.R. Khalikova, R.R. Timiryayev, R.R. Mulyukov // Applied Sciences. – 2023. Vol. 13. P. 5007. DOI: 10.3390/app13085007. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
 24. Ishkildin A.D. The nitriding effect on the stability and mechanical properties of the iron titan phase: first-principles investigation / A.D. Ishkildin, A.A. Kistanov, A.A. Izosimov, E.A. Korznikova // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. Vol. 25. P. 24060. DOI: 10.1039/D3CP03294A. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus)
 25. Khisamov, R.Kh. Microstructure, microhardness and work function of in-situ Al-Cu composite processed by mechanical alloying by means of high-pressure torsion / R.Kh. Khisamov, G.R. Khalikova, A.A. Kistanov, G.F. Korznikova, E.A. Korznikova, K.S. Nazarov, S.N. Sergeev, R.U. Shayakhmetov, R.R. Timiryayev, Yu.M. Yumaguzin, R.R. Mulyukov // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2023. Vol. 35. P. 1433-1444. DOI: 10.1007/s00161-022-01145-0. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 26. Wang, C. Structural engineering and electronic state tuning optimization of molybdenum-doped cobalt hydroxide nanosheet self-assembled hierarchical microtubules for efficient electrocatalytic oxygen evolution / C. Wang, W. Li, A.A. Kistanov, H. Singh, Y. Kayser, W. Cao, B. Geng // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. Vol. 628. P. 398-406. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.08.069. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 27. Kistanov, A.A. Family of two-dimensional transition metal dichlorides: Fundamental properties, structural defects, and environmental stability / A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, R. Botella, A. Davletshin, W. Cao // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. Vol. 13. P. 2165–2172. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c00367. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 28. Kistanov, A.A. Discerning phase-matrices for individual nitride inclusions within ultra-high-strength steel: experiment driven DFT investigation / A.A Kistanov, E. Rani, H. Singh, T. Fabritius, M. Huttula, W. Cao // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. Vol. 24. P.

- 1456-1461. DOI: 10.1039/D1CP05068K. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
29. Talebi, P. Unveiling the role of carbonate in nickel-based plasmonic core@shell hybrid nanostructure for photocatalytic water splitting / P. Talebi, A.A. Kistanov, E. Rani, H. Singh, V. Pankratov, V. Pankratova, G. King, M. Huttula, W. Cao // *Applied Energy*. – 2022. Vol. 322. P. 119461. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.119461. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 30. Gardeh, M.G. Exploring mechanisms of hydration and carbonation of MgO and Mg(OH)₂ in reactive magnesium oxide-based cements / M.G. Gardeh, A.A. Kistanov, H. Nguyen, H. Manzano, W. Cao, P. Kinnunen // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. Vol. 126(14). P. 6196-6206. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10590. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 31. Shi, X. Nickel nanoparticle-activated MoS₂ for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution / X. Shi, M. Zhang, X. Wang, A.A. Kistanov, T. Li, W. Cao, M. Huttula // *Nanoscale*. – 2022. Vol. 14. P. 8601-8610. DOI: 10.1039/D2NR01489K. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 32. Kistanov, A.A. First-principles prediction of two-dimensional B₃C₂P₃ and B₂C₄P₂: Structural stability, fundamental properties, and renewable energy applications / A.A. Kistanov, S.A. Shcherbinin, S.V. Ustiuzhanina, M. Huttula, W. Cao, V.R. Nikitenko, O.V. Prezhdo // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. Vol. 12(13). P. 3436–3442. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.1c00411. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 33. Kistanov, A.A. Point defects in two-dimensional γ -phosphorus carbide / A.A. Kistanov, V.R. Nikitenko, O.V. Prezhdo // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2021. Vol. 12(1). P. 620–626. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c03608. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
 34. Zhuk, S. Synthesis and characterization of the ternary nitride semiconductor Zn₂VN₃: Theoretical prediction, combinatorial screening, and epitaxial stabilization / S. Zhuk, A.A. Kistanov, S.C. Boehme, N. Ott, F. La Mattina, M. Stiefel, M.V. Kovalenko, S. Siol // *Chemistry of Materials*. – 2021. Vol. 33(23). P. 9306-9316. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03025. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).

35. Wang, Sh. In-situ quantification and density functional theory elucidation of phase transformation in carbon steel during quenching and partitioning / Sh. Wang, A.A. Kistanov, G. King, S. Ghosh, H. Singh, S. Pallaspuro, A. Rahemtulla, M. Somani, J. Kömi, W. Cao, M. Huttula // *Acta Materialia*. – 2021. Vol. 221. P. 117361. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117361. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
36. Bai, Y. Vacancy-induced niobate perovskite-tungsten bronze composite for synergetic tuning of ferroelectricity and band gaps / Y. Bai, A.A. Kistanov, W. Cao, J. Juuti // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. Vol. 125(16). P. 8890–8898. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01845. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
37. Singh, H. Unveiling interactions of non-metallic inclusions within advanced ultra-high-strength steel: A spectro-microscopic determination and first-principles elucidation / H. Singh, T. Alatarvas, A.A. Kistanov, S.A. Aravindh, Sh. Wang, B. Sarpi, Y. Niu, A. Zakharov, F.M.F. de Groot, M. Huttula, W. Cao, T. Fabritius // *Scripta Materialia*. – 2021. Vol. 197. P. 113791. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.113791. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
38. Aravindh, S.A. Incorporation of Si atoms into CrCoNiFe high-entropy alloy: a DFT study / S.A. Aravindh, A.A. Kistanov, M. Alatalo, J. Kömi, M. Huttula, W. Cao // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2021. Vol. 33. P. 135703. DOI 10.1088/1361-648X/abda78. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus)
39. Kistanov, A.A. The first-principles study of the adsorption of NH₃, NO, and NO₂ gas molecules on InSe-like phosphorus carbide / A.A. Kistanov // *New Journal of Chemistry*. – 2020. Vol. 44. P. 9377–9381. DOI: 10.1039/D0NJ01612H. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
40. Shcherbinin, S.A. Two-dimensional black phosphorus carbide: Rippling and formation of nanotubes / S.A. Shcherbinin, K. Zhou, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, A.R. Davletshin, A.A. Kistanov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. Vol. 124(18). P. 10235–10243. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01890. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
41. Kistanov, A.A. The interaction of two-dimensional α - and β -phosphorus carbide with environmental molecules: a DFT study / A.A. Kistanov, E.A. Korznikova, M. Huttula, W. Cao // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. Vol. 22. P. 11307–11313. DOI: 10.1039/D0CP01607A. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).

42. Kistanov, A.A. Impact of various dopant elements on the electronic structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films: a DFT study / A.A. Kistanov, W. Cao, M. Huttula, S.Kh. Khadiullin, E.A. Korznikova, A. Smirnov, X. Wange, S. Zhuk // *CrystEngComm*. – 2020. Vol. 22. P. 5786–5791. DOI: 10.1039/D0CE00802H. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
43. Kistanov, A.A. Ultrafast diffusive cross-sheet motion of lithium through antimonene with a 2+1 dimensional kinetics / A.A. Kistanov, D. Kripalani, Y. Cai, S.V. Dmitriev, K. Zhou, Y.W. Zhang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. Vol. 7. P. 2901–2907. DOI: 10.1039/C8TA11503F. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
44. Kistanov, A.A. Environmental stability of bismuthene: Oxidation Mechanism and structural stability of 2D pnictogens / A.A. Kistanov, S.Kh. Khadiullin, K. Zhou, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. Vol. 7. P. 9195–9202. DOI: 10.1039/C9TC03219C. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
45. Kistanov, A.A. A First-principles study on the adsorption of small molecules on arsenene: Comparison of oxidation kinetics in arsenene, antimonene, phosphorene, and InSe / A.A. Kistanov, S.Kh. Khadiullin, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *ChemPhysChem*. – 2019. Vol. 20. P. 575–558. DOI: 10.1002/cphc.201801070. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
46. Kistanov, A.A. Effect of oxygen doping on the stability and band structure of borophene nanoribbons / A.A. Kistanov, S.Kh. Khadiullin, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *Chemical Physics Letters*. – 2019. Vol. 728. P. 53–56. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.04.080. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
47. Khadiullin, S.Kh. First-principles study of interaction of bismuthene with small gas molecules / S.Kh. Khadiullin, A.A. Kistanov, S.V. Ustiuzhanina, A.R. Davletshin, K. Zhou, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *ChemistrySelect*. – 2019. Vol. 4. P. 10928–10933. DOI: 10.1002/slct.201903002. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
48. Kistanov, A.A. Exploring the charge localization and band gap opening of borophene: A first-principles study / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, N. Srikanth, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *Nanoscale*. – 2018. Vol. 10. P. 1403–1410. DOI: 10.1039/C7NR06537J. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
49. Kistanov, A.A. Atomic-scale mechanisms of defect- and light- induced oxidation and degradation of InSe / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. Vol.

6. P. 518–525. DOI: 10.1039/C7TC04738J. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
50. Kistanov, A.A. A first-principles study on the adsorption of small molecules on antimonene: Oxidation tendency and stability / A.A. Kistanov, Y. Cai, D. Kripalani, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. Vol. 6. P. 4308–4317. DOI: 10.1039/C8TC00338F. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
51. Kistanov, A.A. Effects of graphene/BN encapsulation, surface functionalization and molecular adsorption on the electronic properties of layered InSe: A first-principles study / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. Vol. 20. P. 12939–12947. DOI: 10.1039/C8CP01146J. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
52. Kistanov, A.A. Effects of substrate and environmental adsorbates on the electronic properties and structural stability of antimonene / A.A. Kistanov, A.R. Davletshin, S.V. Ustiuzhanina, I. Evazzade, D. Saadatmand, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // *Journal of Materials Science*. – 2018. Vol. 53(22). P. 15559–15568. DOI: 10.1007/s10853-018-2709-2. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
53. Kripalani, D.R. Strain engineering of antimonene by a first-principles study: Mechanical and electronic properties / D.R. Kripalani, A.A. Kistanov, Y. Cai, M. Xue, K. Zhou // *Physical Review B*. – 2018. Vol. 98. P. 085410. DOI: 10.1103/PhysRevB.98.085410. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
54. Davletshin, A.R. Electronic structure of graphene–and BN–supported phosphorene / A.R. Davletshin, S.V. Ustiuzhanina, A.A. Kistanov, D. Saadatmand, S.V. Dmitriev, K. Zhou, E.A. Korznikova // *Physica B: Condensed Matter*. – 2018. Vol. 534. P. 63–67. DOI: 10.1016/j.physb.2018.01.039. (Q2, Web of Science Core Collection, Scopus).
55. Kistanov, A.A. The role of H₂O and O₂ molecules and phosphorus vacancies in the structure instability of phosphorene / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // *2D Materials*. – 2017. Vol. 4(1). P. 015010. DOI: 10.1088/2053-1583/4/1/015010. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
56. Kistanov, A.A. Strain and water effects on the electronic structure and chemical activity of in-plane graphene/silicene heterostructure / A.A. Kistanov, Y. Cai, Y.W. Zhang, S.V. Dmitriev, K. Zhou // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2017. Vol. 29(9). P. 095302. DOI:

- 10.1088/1361-648X/aa57dc. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
57. Chetverikov A.P. Breathing subsonic crowdion in Morse lattices / A.P. Chetverikov, I.A. Shepelev, E.A. Korznikova, A.A. Kistanov, S.V. Dmitriev, M.G. Velarde // Computational Materials Science. – 2017. Vol. 13. P. 59-64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2017.09.004> (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
58. Kistanov A.A. Large electronic anisotropy and enhanced chemical activity of highly rippled phosphorene / A.A. Kistanov, Y. Cai, K. Zhou, S.V. Dmitriev, Y.W. Zhang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. Vol. 120(12). P. 6876–6884. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00377. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).
59. Murzaev R.T. Moving discrete breathers in bcc metals V, Fe and W / R.T. Murzaev, A.A. Kistanov, V.I. Dubinko, D.A. Terentyev, S.V. Dmitriev // Computational Materials Science. – 2015. Vol. 98. P. 88–92. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.10.061. (Q1, Web of Science Core Collection, Scopus).

Иные публикации по теме диссертации:

60. Косарев, И.В. Рассмотрение линейных топологических дефектов в силицине посредством молекулярной динамики и расчётов ab-initio / И.В. Косарев, А.А. Кистанов, М.Р. Ибрагимов, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // Materials. Technologies. Design. – 2024. Vol. 6. PP. 13–21. DOI: 10.54708/26587572_2024_611613.
61. Shcherbinin, S.A. Dynamical stability and electronic structure of β -phosphorus carbide nanowires / S.A. Shcherbinin, S.V. Ustiuzhanina, A.A. Kistanov // Journal of Micromechanics and Molecular Physics. – 2020. Vol. 05. PP. 2050007. DOI: 10.1142/S2424913020500071.
62. Khisamov, R.Kh. Work function of chemical compounds of aluminum-magnesium system / R.Kh. Khisamov, A.A. Kistanov, K.S. Nazarov, R.U. Shayakhmetov, G.F. Korznikova, Yu.M. Yumaguzin, S.V. Dmitriev, R.R. Mulyukov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2020. Vol. 1008. P. 012032. DOI: 10.1088/1757-899X/1008/1/012032.
63. Kistanov, A.A. Adsorption of common transition metal atoms on arsenene: a first-principles study / A.A. Kistanov, S.K. Khadiullin, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2019. V. 93. PP. 1088–1092. DOI: 10.1134/S0036024419060153.

64. Khadiullin, S.Kh. Effect of point defects and functionalization on structural stability and electron properties of borophene as investigated by means of density functional theory / S.Kh. Khadiullin, A.A. Kistanov, A.Y. Morkina, E.A. Korznikova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. Vol. 672. P. 012032. DOI 10.1088/1757-899X/672/1/012032.
65. Savin, A.V. Multilayered scrolls of carbon nanoribbon / A.V. Savin, S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, A.A. Kistanov // Materials Physics and Mechanics. – 2018. Vol. 35. PP. 155-166. DOI: 10.18720/MPM.3512018_18.
66. Babicheva, R.I. New carbon membrane for water desalination via reverse osmosis / R.I. Babicheva, S.V. Dmitriev, A.A. Kistanov, M. Dahanayaka, A.W.-K. Law, K. Zhou // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. Vol. 447. P. 012053. DOI 10.1088/1757-899X/447/1/012053.