

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.227,544.228,544.723

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРА С ВАКАНСИОННЫМИ
ДЕФЕКТАМИ ГРАФЕНА

© 2019 г. М. Р. Анненков^{a,b,*}, Н. А. Львова^{a,b,c,**}, Д. О. Попков^{a,b,***}

^aТехнологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк, Россия

^bМосковский физико-технический институт, Московская область, г. Долгопрудный, Россия

^cНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

* e-mail: annenkov@phystech.edu,

** e-mail: nlyova@tisnum.ru,

*** e-mail: dmitriy.popkov@phystech.edu

Поступила в редакцию 28.07.2018 г.

После доработки 28.07.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Представлены результаты квантово-химического моделирования взаимодействия ионов F⁻, FHF⁻ с моновакансионными и дивакансионными дефектами в графене. Определены энергетические характеристики хемосорбции фтора из ассоциатов ионов с молекулами воды. Показано, что вакансии влияют на параметры хемосорбции: энергия активации уменьшается, теплота адсорбции повышается по сравнению с упорядоченным листом графена. Исследована зависимость теплоты хемосорбции от степени покрытия фтором. Проведено сравнение характеристик реакции вакансионных дефектов с ионами F⁻, FHF⁻ и ионом гидроксония.

Ключевые слова: функционализация графена, точечные дефекты, адсорбционные свойства, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.1134/S0044453719050029

Синтез графена, первого двумерного материала, и исследование замечательных электронных свойств этой многообещающей структуры, усилило внимание к углеродным наноматериалам. Химическая модификация графена является перспективным методом, направленным на изменение его электронных свойств и создание на его основе квантовых структур. Фтор, наряду с водородом, является элементом, преобразующим графен в полупроводниковый материал. Атомы водорода и фтора, адсорбированные на графене, образуют ковалентные связи с атомами углерода, и изменяют гибридизацию их орбиталей с sp^2 на sp^3 . Варьируя форму листов графена и степень покрытия фтором, можно получить материалы с перестраиваемой ненулевой запрещенной зоной, что означает возможность применения этого материала в наноэлектронике.

Начиная со времени синтеза в 2010 году [1, 2], фторографен вызывает огромный интерес. Возможность существования различных типов гибридизации атомов углерода и высокого значения электроотрицательности фтора, в сочетании с прочной и гибкой двумерной структурой делает фторографен перспективным интересным материалом. Уникальное сочетание физических и хи-

мических свойств, а также возможность их изменения определяют будущее использование фторографена в различных областях высоких технологий.

При фторировании графена и мультиграфена возникают два вида C–F-связей: (1) ионные связи, не изменяющие структуру листа графена; (2) ковалентные связи, приводящие к sp^3 -гибридному состоянию атомов углерода [3]. В различных условиях функционализации возможно преимущественное формирование одного типа связей, что определяет свойства полученного материала [4]. На основе различных интересных свойств можно выделить следующие возможные области применения фторографена: электроника [1–3, 5–11], оптоэлектроника [12], спинтроника [13], микро- и наномеханические устройства [14], смазочные материалы [15], синтез новых производных графена [16], датчики газа [17] и биомаркеры [18], биоприложения [19], супергидрофобные покрытия [20, 21], энергетика [4, 22], новые пористые адсорбенты [22].

В настоящее время методы получения фторографена в основном можно разделить на два типа [15]. Первый – функционализация графена или оксида графена с применением фторирующих ре-

агентов, таких как F_2 , XeF_2 , HF , плазма (CF_4 и SF_6) или использование фторполимеров. Листы фторографена, полученные таким способом, могут соответствовать различной степени фторирования. Вторым методом является расщепление фторированного графита на изолированные листы: механическое или химическое в жидкой фазе [15].

Недавние исследования показали возможность реакции фторирования графена и мало-слойных графеновых пленок в 3–7%-ном водном растворе плавиковой кислоты (HF) [10, 11, 23–25]. Реакция функционализации протекает при комнатной температуре в течение нескольких минут. Простота процесса функционализации, отсутствие коррозионных сред и высоких температур позволяют управлять созданием массива квантовых точек графена, самоформирующихся в изолирующей матрице диэлектрического фторографена [26]. Предлагаемый метод получения фторографенов является новым и многообещающим.

В диапазоне концентраций водных растворов HF от 3 до 7% максимальное число n молекул HF , связанных водородными связями в ассоциаты, соответствует $n \sim 2$ [24]. Процесс диссоциации приводит к образованию положительных и отрицательных ионов согласно реакции: $2HF \leftrightarrow FHF^- + H^+$. В водном растворе положительные и отрицательные ионы могут присоединяться как к отдельным молекулам воды, так и к их ассоциатам. Кроме того, диссоциация отдельной молекулы HF приводит к образованию отрицательных ионов фтора F^- , которые могут присоединиться к ассоциатам из молекулы воды. В работе [27] методами квантовой химии было исследовано взаимодействие ионов F^- и FHF^- с монокристаллическим графеном, а также с графеновым листом, содержащим межзеренную границу. Было показано, что межзеренная граница оказывает влияние на адсорбционные свойства: энергия активации уменьшается, теплота хемосорбции фтора увеличивается (по модулю) по сравнению с упорядоченным графеном. Однако, атомный механизм взаимодействия частиц, содержащихся в водных растворах плавиковой кислоты, с точечными дефектами графена, остается неизученным. Такие дефекты как одиночные вакансии и мультивакансии, могут оказывать влияние на формирование квантовых точек при фторировании графена в водных растворах HF .

Экспериментально точечные дефекты, в том числе вакансии и дивакансии, наблюдались методом высокоразрешающей просвечивающей микроскопии [28, 29]. Экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов точечных дефектов в графене систематизированы в обзорах [30, 31]. Подчеркивается, что дивакансион-

ный дефект более стабилен, чем одиночная моновакансия. Теоретически методом теории функционала плотности (DFT) изучалось взаимодействие дивакансионных дефектов с атомами водорода [32]. Обнаружено, что дивакансионные дефекты существенно изменяют энергетические параметры хемосорбции водорода и, таким образом, являются центрами для функционализации графенового листа. Согласно DFT-расчетам работы [33], деформации (напряжения) в решетке графена, возникающие в окружении вакансионных дефектов, являются центрами захвата адатомов металлов.

В работе [34] взаимодействие нейтральных атомов фтора с поверхностью графита и графена, содержащей дефекты, изучалось методом теории функционала электронной плотности (DFT). Согласно расчетам, вакансионные дефекты и адатомы C являются центрами реакции с фтором. Диффузия фтора сквозь упорядоченный лист графена, а также графен с вакансиями, маловероятна вследствие высокого энергетического барьера. Адсорбция фтора на адатомах углерода увеличивает их подвижность.

В настоящей работе, мы исследовали взаимодействие ионов F^- , FHF^- а также их ассоциатов с молекулами воды, с моно- и дивакансионными дефектами в графене.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Моделирование проводилось с использованием полуэмпирических расчетных схем, реализованных в программном пакете MORAC2012 [35], проводились расчеты неограниченным методом Хартри–Фока. Кластер $C_{96}H_{24}$ из 96 атомов углерода использовался в качестве модельного, оборванные связи на краях кластера были пассивированы атомами водорода (модель моновалентных псевдоатомов). Кластер $C_{96}H_{24}$, моделирующий упорядоченный графен, имел гексагональную форму с краями типа “зигзаг”, соответствующую наиболее устойчивой конфигурации графенового листа [27]. Моделирование точечных дефектов (моно- и дивакансий) проводилось путем удаления атомов углерода центральной части кластера, с последующей оптимизацией геометрии. Методика расчетов подробно описана в работах [36–38]. В стационарных точках системы средние градиенты на атомах не превышали 0.02 эВ/\AA . Рассчитывались геометрия и полная энергия кластера, порядки межатомных связей, заряды на атомах, заселенность атомных орбиталей, молекулярные локализованные орбитали. Моделирование адсорбции частиц на лист графена проводилось методом координаты реакции. В качестве координаты реакции выбиралось расстояние r между одним из атомов иона и ато-

мом — адсорбционным центром. Описание метода расчета координаты реакции адсорбции содержится в работах [39, 40].

Ранее в работе [27] было исследовано взаимодействие фтора с листом графена с помощью различных полуэмпирических приближений (MN-DO, PM3, PM6, PM7). Применение метода PM3 для модельного кластера $C_{96}H_{24}$ позволило получить данные об энергетических характеристиках адсорбции фтора, наиболее близко соответствующие результатам аналогичных расчетов методом DFT [41]. Таким образом, приближение PM3 было использовано в настоящей работе.

В качестве тестовых расчетов мы моделировали моновакансионный дефект в центральной части кластера графена. Мы рассмотрели два состояния моновакансии — симметричную и асимметричную. Симметричная конфигурация содержит три оборванные связи на атомах углерода, окружающих вакансию. Трансформация симметричной вакансии в асимметричную заключается в замыкании двух оборванных связей и формировании новой C—C-связи длиной $2.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$ [42]. В наших расчетах мы получили соответствующее значение 1.9 \AA . Согласно DFT-расчетам работы [42], понижение симметрии структуры вакансии сопровождается уменьшением энергии на 0.2 эВ . В наших тестовых расчетах было получено значение 0.1 эВ . Далее мы провели тестовые расчеты конфигураций атомов фтора на атомах углерода области вакансии. Мы рассчитали значение энергии связи E_b атомов фтора с поверхностью графена согласно [34]:

$$E_b = \left(E_{G+F} - E_G - \frac{1}{2} E_{F_2} \right) / N,$$

где E_{G+F} , E_G и E_{F_2} — полные энергии кластера графена с N адсорбированными атомами фтора, полная энергия графена и полная энергия изолированной молекулы F_2 , соответственно. В качестве адсорбционных центров мы рассмотрели атом с оборванной связью, а также несколько атомов углерода в ближайшем окружении вакансии, согласно [34]. Нужно отметить, что в случае присоединения одиночного атома фтора к листу графена величина E_b соответствует значению E_{ads} из работы [34]. Различие в значениях E_b между нашими данными и DFT-расчетами работы [34] находилось в диапазоне приблизительно от 0.02 эВ до 0.2 эВ , в зависимости от атома — адсорбционного центра. Таким образом, применяемая нами модель и приближение хорошо воспроизводят имеющиеся литературные данные о геометрии и относительной стабильности моновакансий на чистой поверхности графена, а также об адсорбции фтора на вакансии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие фтора с вакансионными дефектами

Рассмотрим последовательное присоединение атомарного фтора к моновакансионному дефекту. Анализ конфигураций молекулярных орбиталей показал, что наиболее активным адсорбционным центром является атом C1, имеющий оборванные связи. Присоединение первого атома фтора нуждается в малой энергии активации $E_{\text{act}} < 0.1 \text{ эВ}$; $E_b = -3.80 \text{ эВ}$. Значение E_b хорошо согласуется с аналогичной величиной -4.00 эВ из работы [34]. Наши расчеты показали, что наиболее устойчивым состоянием второго атома фтора на поверхности является хемосорбция на тот же атом C1 ($E_{\text{act}} < 0.1 \text{ эВ}$); с образованием дифторидного комплекса $C1F_2$; для двух атомов F в такой конфигурации энергия связи $E_b = -3.44 \text{ эВ}$ на один хемосорбированный атом фтора. Наиболее устойчивая конфигурация для присоединенных следующих двух атомов F является образование дифторидного комплекса $C2F_2$. Однако пятый и шестой атом фтора присоединяются к атомам C3 и C4, для этой конфигурации $E_b = -2.30 \text{ эВ}$. Формирование трех дифторидных комплексов на атомах C1, C2 и C3 менее вероятно, поскольку в этом случае $E_b = -2.25 \text{ эВ}$. Наиболее вероятной причиной такого различия является стерическое отталкивание атомов фтора в составе трех дифторидных комплексов.

В результате исследования различных состояний вакансии с присоединенными 14 атомами фтора было обнаружено, что меньшей энергии соответствует конфигурация с атомами F, расположенными по контуру вакансии (рис. 1). В этом случае атомы фтора хемосорбируются поочередно с разных сторон графенового листа. Дальнейшее увеличение степени покрытия изучалось путем присоединения фтора к атомам углерода, ближайшим к периметру вакансии. При этом атомы F, хемосорбированные на соседних атомах углерода, располагались с противоположных сторон листа. Зависимость значений E_b от количества присоединенных атомов фтора иллюстрирует рис. 2. Для сравнения на том же рис. 2 приведены значения E_b для упорядоченного листа графена из работы [27]. В работе [27] исследования проводились с использованием аналогичного кластера $C_{96}H_{24}$ и приближения PM3. Видно, что моновакансионный дефект является более активным по отношению к адсорбции фтора, чем упорядоченный графен. Однако, зависимость величины энергии связи от степени покрытия имеет различный характер для моновакансии и бездефектного графена. Величина энергии связи определяет устойчивость адсорбата на поверхности адсорбента. Таким образом, устойчивость F на

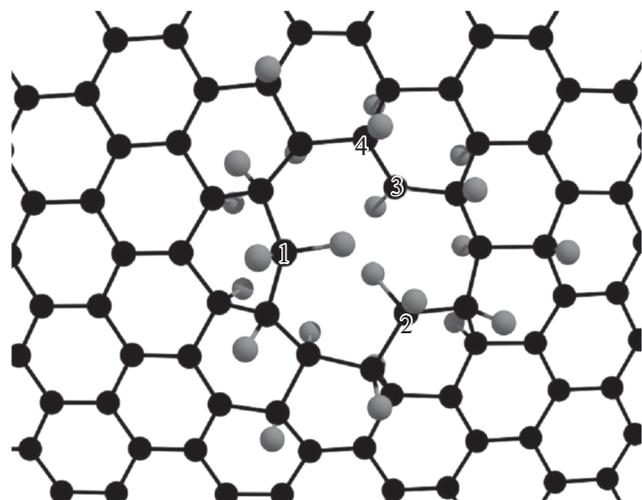


Рис. 1. Фрагмент кластера $C_{95}H_{24}F_{23}$, моделирующего моновакансионный дефект в графене с 23 хемосорбированными атомами фтора. Атомы углерода и фтора обозначены черным и темно-серым цветом соответственно.

упорядоченном графене увеличивается на начальном этапе фторирования.

В случае моновакансионного дефекта наиболее устойчивыми являются атомы фтора в составе дифторидных комплексов на атомах области вакансии (рис. 1). Очевидно, причиной является существование оборванных связей на атомах C1 и C2. При увеличении степени покрытия фтором энергия связи с дефектом уменьшается и приближается к величине 1.5 эВ для упорядоченного графена.

В отличие от моновакансионного дефекта, дивакансия в конфигурации 5–8–5 изначально не имеет в составе пентагонов и гептагона атомов углерода с оборванными связями. Исследование зависимости устойчивости фтора от степени покрытия изучалось путем последовательного присоединения атомов F к атомам углерода, составляющих периметр вакансии. Как и в случае моновакансии, наиболее устойчивыми являются конфигурации, в которых атомы фтора, присоединенные к соседним атомам углерода, располагались с противоположных сторон графена.

Расчеты энергетических характеристик хемосорбции показали, что наиболее активными адсорбционными центрами области дивакансии являются атомы, входящие в состав пентагона, гептагона и гексагона одновременно. Одним из таких атомов является C1 на рис. 3.

Полученное в настоящей работе значение энергии C1–F связи ($E_b = -1.68$ эВ) для одиночного атома фтора, хемосорбированного на дивакансионном дефекте, значительно меньше (по модулю), чем аналогичная величина (-3.80 эВ)

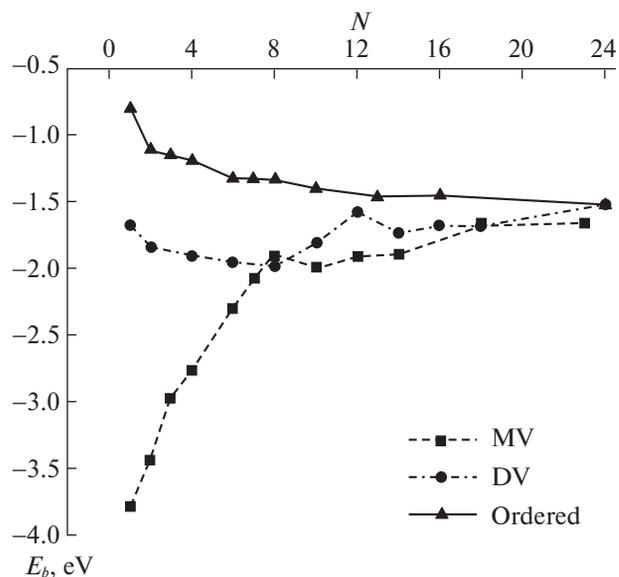


Рис. 2. Зависимость энергии связи (теплоты адсорбции) E_b атомов фтора с графеном, от количества N хемосорбированных атомов F; MV – моновакансия; DV – дивакансия; Ordered – упорядоченная поверхность.

для моновакансии. Сравнение энергии связи для двух атомов фтора, хемосорбированных на соседних к C1 атомах углерода показало, что наиболее устойчивым центром адсорбции второго атома фтора является соседний атом C2. Для двух атомов фтора среднее значение $E_b = -1.84$ эВ больше (по модулю), чем для первого атома фтора в составе монофторидного комплекса C1F. Таким образом, в отличие от моновакансии, на начальных

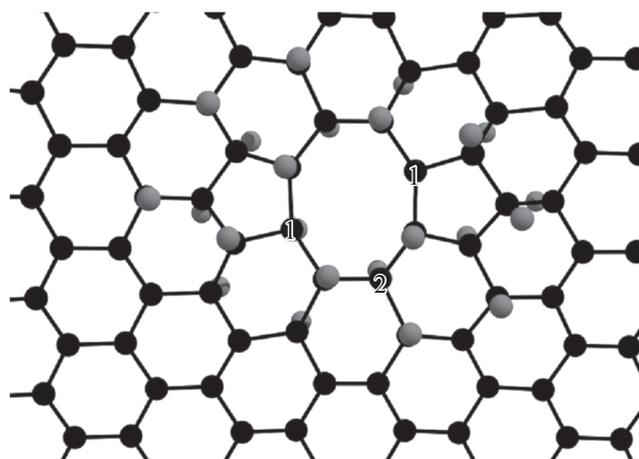


Рис. 3. Фрагмент кластера $C_{94}H_{24}F_{24}$, моделирующего дивакансионный дефект в графене с 24 хемосорбированными атомами фтора. Атомы углерода и фтора обозначены черным и темно-серым цветом соответственно.

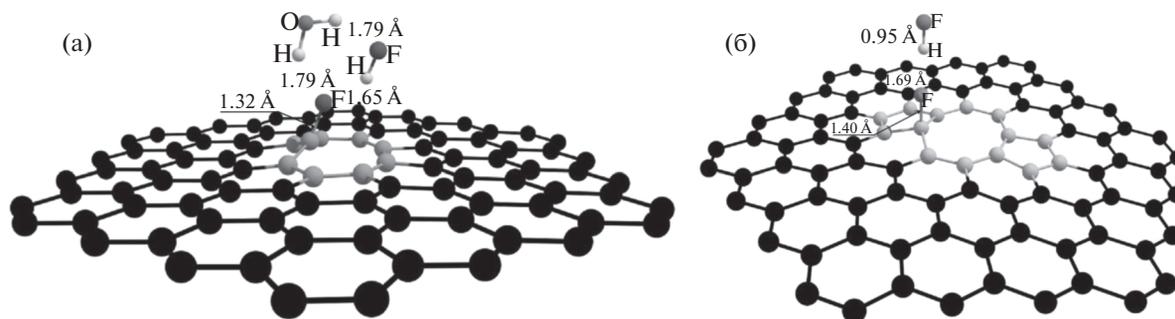


Рис. 4. Фрагмент кластера $C_{95}H_{24}$, моделирующего поверхность графена с моновакансией и ассоциатом $H_2O F^-$ (а); фрагмент кластера $C_{94}H_{24}$ с дивакансией и ассоциатом $H_2O F H F^-$ (б). Атомы углерода, относящиеся к области дефектов, отмечены серым цветом.

этапах фторирования дивакансии увеличение степени покрытия приводит к росту (по модулю) энергии связи F с графеном. Такая зависимость подобна фторированию упорядоченного листа, однако, величина E_b для дивакансии в исследованном диапазоне значений N превышает (по модулю) аналогичные значения для бездефектного графена (рис. 2). Следовательно, область дивакансии обладает промежуточной активностью по отношению к адсорбции фтора в ряду моновакансия–дивакансия–упорядоченная поверхность.

Уменьшение энергии связи с упорядоченным графеном имеет монотонный характер и выходит на плато при значениях N более 15 атомов. Для дивакансионного дефекта на зависимости $E_b(N)$ отмечаются максимумы и минимумы. Глобальный минимум соответствует $N = 8$. В такой конфигурации на дефекте образовались 8 монофторидных комплексов на атомах C, входящих в состав гептагона (рис. 3). При дальнейшем увеличении N значения энергии связи уменьшаются, проходя через локальные экстремумы. Таким образом, при увеличении степени фторирования устойчивость фтора на дефекте снижается и при значениях N более 20 соответствует упорядоченному графену.

Взаимодействие вакансионных дефектов с ионами F^- , FHF^- и ассоциатами с молекулами воды

Согласно работе [24], при малых концентрациях плавиковой кислоты в воде в растворе содержатся ионы F^- и FHF^- . Кроме того, могут образоваться ассоциаты с молекулами воды $H_2O F^-$, $H_2O F H F^-$. В настоящей работе исследовались взаимодействия ионов и ассоциатов с наиболее активными адсорбционными центрами моновакансионных дефектов, соответствующими начальному этапу фторирования (чистой поверхности). Наиболее активными являются атомы с оборванными связями в области моновакансии, а

также атомы C1 на границе пентагона, гексагона и гептагона в составе дивакансии (рис. 1, 3). Рисунок 4 иллюстрирует фрагменты кластеров с присоединенными ассоциатами.

Ранее в работе [27] теоретически было показано, что для упорядоченного графена наиболее вероятным механизмом фторирования из водных растворов плавиковой кислоты является адсорбция отрицательно заряженных ассоциатов, нейтрализация системы (отток избыточного заряда на подложку), затем десорбция нейтральных фрагментов. После десорбции на поверхности остаются хемосорбированные атомы фтора. Результатом этих процессов является образование “островков” фторированной поверхности. В настоящей работе исследовались процессы адсорбции отрицательных ионов и ассоциатов, а также десорбции их нейтральных фрагментов. Энергия десорбции определялась как разница энергий системы “графен + ассоциат” в состояниях нейтрального фрагмента, связанного с поверхностью или удаленного от нее. Результаты содержатся в таблице 1.

Согласно проведенным расчетам, вакансионные дефекты уменьшают энергию активации адсорбции ионов и ассоциатов по сравнению с упорядоченной поверхностью. Кроме того, для связанных состояний отрицательно заряженных частиц с поверхностью уменьшается теплота адсорбции. Для всех исследованных конфигураций ионов на поверхности отмечается отток отрицательного заряда от адсорбированной частицы к краям кластера. В случае нейтрализации системы (оттока избыточного заряда на подложку) энергия активации десорбции фрагментов HF и $H_2O HF$ от поверхности с дефектами меньше, чем от упорядоченного листа. Таким образом, исследованные дефекты являются более активными центрами фторирования из водных растворов плавиковой кислоты по сравнению с атомами упорядоченного графена. На начальных этапах функционализации точечные дефекты являются

Таблица 1. Энергетические параметры взаимодействия частиц с графеном (к рис. 1, 3, 4)

Дефект	Атом адс. центр	F ⁻		FHF ⁻			H ₂ OF ⁻			H ₂ OFHF ⁻		
		E _{act}	E _b	E _{act}	E _b	E _{des} , HF↑	E _{act}	E _b	E _{des} , H ₂ O↑	E _{act}	E _b	E _{des} , H ₂ OHF↑
MV*	C1	<0.1	-3.44	0.14	-3.18	0.16	0.25	-3.55	0.02	0.32	2.80	<0.1
DV	C1	<0.1	-2.83	0.51	-1.73	0.18	0.30	-2.57	0.01	0.42	1.10	0.14
Ordered	Все	0.50	-1.40	1.01	-0.32	0.59	0.27	-0.31	0.01	0.87	-0.59	0.38

Обозначения: MV – моновакансия; DV – дивакансия; Ordered – упорядоченная поверхность.

центрами зарождения диэлектрических “островков” фторографена (квантовых точек) в графеновой матрице.

Взаимодействие вакансионных дефектов с ионом гидроксония

В заключение мы исследовали взаимодействие положительного иона H₃O⁺ с вакансионными дефектами. Адсорбция гидроксония на атом C1 области моновакансии нуждается в энергии активации 0.72 эВ. Ранее близкая величина (E_{act} = 0.70 эВ) была получена для взаимодействия иона H₃O⁺ с атомом межзеренной границы графена, имеющим оборванную связь [27]. Связь H₂O–H⁺ разрывается, образование C1–H-ковалентной связи сопровождается понижением энергии системы “кластер + частица” на 3.40 эВ. Адсорбция отрицательно заряженных ионов на тот же атом C1 приводит к уменьшению энергии на 2.80–3.55 эВ. Значение энергии активации для всех исследованных частиц E_{act} менее 0.40 эВ. Таким образом, хемосорбция F⁻ является более вероятным процессом, чем присоединение H⁺.

Адсорбция иона гидроксония на атом C1 дивакансии (рис. 3) нуждается в энергии активации 0.30 эВ. Однако, в отличие от рассмотренного выше процесса присоединения к моновакансии, ион H₃O⁺ присоединяется без диссоциации и находится в связанном состоянии на расстоянии 1.66 Å от поверхности. Образование слабой связи C1–H (порядок связи 0.20) сопровождается понижением энергии системы на 0.80 эВ. В случае присоединения ионов F⁻, FHF⁻, H₂OF⁻, H₂OFHF⁻ порядок и длина связи C1–F приблизительно 0.94 и 1.4 Å, соответственно. Таким образом, в рассмотренной конфигурации присоединение иона гидроксония к дивакансии определяется в основном физической сорбцией. Диссоциация H₂O–H⁺ и образование ковалентной связи C1–H нуждается в дополнительной энергии активации приблизительно 0.50 эВ.

Анализ результатов квантово-химического моделирования взаимодействия ионов F⁻, FHF⁻

и их ассоциатов с молекулами воды, с дефектами в графене, позволяет сделать следующие заключения: (1) наиболее вероятным процессом из исследованных является хемосорбция фтора на атомах области моновакансии, имеющих оборванную связь; (2) при увеличении степени покрытия устойчивость атомов фтора на моновакансиях монотонно уменьшается; на дивакансиях увеличивается, затем проходит через максимум и уменьшается; (3) вакансионные дефекты являются активными центрами фторирования графена в водных растворах плавиковой кислоты.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов” (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ), поддержанного Минобрнауки России в рамках выполнения соглашения No 14.593.21.0007 от 28.08.2017, ID RFME-FI59317X0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al. // Small. 2010. V. 6. № 24. P. 2877.
2. Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E. et al. // Nano Letters. 2010. V. 10. № 8. P. 3001.
3. Chen M., Qiu C., Zhou H. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13. P. 1331.
4. Wang X., Wang W., Liu Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 3285.
5. Wang L., Xie X., Zhang W. et al. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 6484.
6. Bruno G., Bianco G.V., Giangregorio M.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 13948.
7. Sherpa S., Kunc J., Hu Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 081607.
8. Ho K.-I., Huang C.-H., Liao J.-H. et al. // Scientific Reports. 2014. V. 4. P. 5893.
9. Walter A.L., Sahin H., Jeon K.J. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 7801.
10. Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Kurkina I.I. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 205601.
11. Ivanov A.I., Nebogatikova N.A., Kofin I.A., Antonova I.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 19010.
12. Ren M., Wang X., Dong C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 24056.

13. *Feng Q., Tang N., Liu F. et al.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 6729.
14. *Matsumura K., Chiashi S., Maruyama S., Choi J.* // J. Appl. Surf. Sci. 2018. V. 432. P. 190.
15. *Hou K., Gong P., Wang J. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 56543.
16. *Lai W., Yuan Y., Wang X. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys., 2018. V. 20. P. 489.
17. *Kim Y.H., Park J.S., Choi Y.-R. et al.* // J. Mater. Chem. A, 2017. V. 5. P. 19116.
18. *Jankovsky O., Simek P., Sedmidubsky D. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 1378.
19. *Wang Y., Lee W.C., Manga K.K. et al.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 4285.
20. *Mazánek V., Jankovský O., Luxa J. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 13646.
21. *Sun C., Feng Y., Li Y. et al.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 2634.
22. *Li B., Fan K., Ma X. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 478. P. 36.
23. *Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Volodin V.A., Prinz V.Ya.* // Physica E. 2013. V. 52. P. 106.
24. *Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Prinz V.Ya. et al.* // Nanotechnol. Russ. 2014. V. 9. P. 51.
25. *Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Prinz V.Ya. et al.* // Phys Chem Chem Phys. 2015. V. 17. P. 13257.
26. *Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Prinz V.Ya. et al.* // Carbon. 2014. V. 77. P. 1095.
27. *Lvova, N.A., and Ananina, O.Yu.* // Comput. Mater. Sci. 2015. V. 101. P. 287.
28. *Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A. et al.* // Nature. V. 430. P. 870.
29. *Robertson A.W., Montanari B., He K. et al.* // ACS Nano. 2013. V. 7 (5). P. 4495.
30. *Banhart F., Kotakoski J., Krashennnikov A.V.* // Ibid. 2011. V. 5 (1). P. 26.
31. *Terrones H., Lv R., Terrones M. et al.* // Rep. Prog. Phys. 2012. V. 75. P. 062501.
32. *Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 12. P. 4373.
33. *Krashennnikov A.V., Nieminen R.M.* // Theor. Chem. Acc. 2011. V. 129. P. 625.
34. *Wang S., Ke X., Zhang W. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 292. P. 488.
35. MOPAC2016, <http://OpenMOPAC.net/>, Version 16.158W, *J.J.P. Stewart*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
36. *Lvova N.A., Ananina O.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87 № 9. P. 1515.
37. *Lvova N.A., Ananina O.Yu.* // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 115. P. 11.
38. *Lvova N.A., Ananina O.Yu., Ryazanova A.I.* // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 124. P. 30.
39. *Lvova N., Ryazanova A., Ananina O., Yemelianova A.* // Diamond Relat. Mater. 2017. V. 75. P. 110.
40. *Ponomarev O., Lvova N., Ryazanova A.* // Surface Innovations. 2018. V. 6. P. 71.
41. *Ribas M.A., Singh A.K., Sorokin P.B., Yakobson B.I.* // Nano. Res. 2011. V. 4. P. 143.
42. *El-Barbary A.A., Telling R.H., Ewels C.P. et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2003. V. 68. P. 144107.