

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032.52,544.169

МЕХАНИЗМ ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ОДНОСТЕННЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2020 г. О. Б. Томилин<sup>а</sup>, Е. В. Родионова<sup>а,\*</sup>, Е. А. Родин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

\*e-mail: Rodionova\_j87@mail.ru

Поступила в редакцию 17.09.2019 г.

После доработки 17.09.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

Дана новая интерпретация эмиссионных свойств углеродных нанотрубок с привлечением теории электронного сопряжения. С точки зрения концепций in plane- и p-электронного сопряжения объяснено наличие в энергетическом спектре углеродных нанотрубок эмиссионных молекулярных состояний, характеризующихся специфической локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях углеродных нанотрубок. На основании анализа поведения эмиссионных молекулярных орбиталей в постоянном электрическом поле сделан вывод, что подобная локализация электронной плотности является физической основой эмиссии электронов. Установлено, что разработанный подход хорошо описывает известные экспериментальные и теоретические результаты и может быть использован для предсказания эмиссионных свойств широкого круга объектов.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, полевая эмиссия электронов, электронное сопряжение

DOI: 10.31857/S0044453720080269

Холодная полевая эмиссия электронов из углеродных нанотрубок (УНТ) впервые экспериментально была установлена в работах [1, 2]. Несмотря на варьирование молекулярной и надмолекулярной структуры исследуемых материалов (одностенные и многостенные УНТ [3–8], упорядоченность и разупорядоченность УНТ в пленках [4–8] и т.д.), катодные материалы на основе УНТ обеспечивали с хорошей стабильностью высокие значения электрического тока при относительно низком приложенном напряжении, высокую плотность тока, высококогерентный энергетический спектр [9, 10]. Эти обстоятельства инициировали многочисленные исследования полевых эмиттеров на основе УНТ, приведшие благодаря высокой механической жесткости, химической инертности к созданию катодных материалов промышленного применения для различных вакуумных электронных приборов (см., например, [11, 12]).

С учетом того, что проводимость УНТ сходна с характерной для графита, который является полуметаллом с плотностью свободных электронов примерно  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , к теоретическому описанию холодной полевой эмиссии электронов в УНТ привлекалась классическая теория Фаулера–Нордхейма (Ф–Н), развитая для металлических эмиттеров [13]. Эмиссия электронов из металлов обычно описывается двумя различными механизмами, реализация которых зависит от температу-

ры и величины напряженности постоянного электрического поля. При низкой температуре и сильном поле большинство электронов туннелирует через потенциальный вакуумный барьер [2, 14, 15]. Этот механизм представляет собой полевую (холодную) эмиссию электронов. При термоэлектронной эмиссии в условиях высокой температуры и слабого поля большинство электронов преодолевает потенциальный вакуумный барьер [16].

Уравнение Ф–Н обеспечивает линейный характер изменения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на графиках Ф–Н – основу экспериментальных измерений эмиссионных свойств. Однако, многие эксперименты показывают, что теория Ф–Н, несмотря на ее модификации с привлечением подгоночных параметров, недостаточна для полного понимания полевой эмиссии электронов из УНТ. Кроме того, прогностический потенциал теории Ф–Н не обеспечивает учет реальных структурных особенностей УНТ: хиральности, наличия “крышек”, дефектов, адсорбции веществ на графеновой поверхности и т.д.

Отметим основные экспериментальные противоречия полевой эмиссии электронов из УНТ с теорией Ф–Н.

1. Существование порогового значения напряженности электрического поля реализации полевой эмиссии (значимого значения эмиссионного тока).

2. Явление насыщения эмиссионного тока в сильных полях (нелинейное поведение ВАХ в графиках  $\Phi$ – $I$  [9, 17]).

3. Явление фотолуминесценции во время полевой эмиссии с ярко выраженным пиком излучения на определенной частоте [18].

4. Почти линейное уменьшение энергии испускаемых электронов с увеличением напряженности приложенного электрического поля [19].

5. В распределении энергии испускаемых электронов регистрируются как однопиковые, так и многопиковые картины [10].

Все приведенные экспериментальные результаты несовместимы с картиной  $\Phi$ – $I$  эмиссии электронов из континуума металлических локализованных состояний. Следуя [20], можно сформулировать гипотезу о механизме реализации полевой эмиссии в УНТ. Во-первых, туннелирование электрона из УНТ через потенциальный барьер возможно, когда электрон локализуется в концевой области нанотрубки. Это означает, что в энергетическом спектре УНТ существуют локализованные нетокопроводящие молекулярные состояния – эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО) с локализацией электронной плотности в торцевой плоскости толщиной не более  $10 \text{ \AA}$ , что подтверждается экспериментально [21]. Во-вторых, ЭМО существенно изменяют свою энергию с изменением напряженности поля. В-третьих, ЭМО могут быть вакантными до порогового значения появления полевой эмиссии, т.е. до своего перехода в валентную зону, с заполнением электронами токонесящих состояний. Дальнейшее перемещение ЭМО в валентной зоне достигает в сильных полях предельного значения энергии, обеспечивая тем самым ток насыщения. В-четвертых, эмиссия электрона из ЭМО, находящейся в валентной зоне, создает в энергетическом спектре “дырку”, как физическую основу последующей фотолуминесценции – излучательного перехода электронов из токонесящих состояний с большей энергией.

Представленная гипотеза показывает более сложный процесс полевой эмиссии, чем эмиссионная модель Фаулера–Нордгейма для металлических эмиттеров. Идентификация и исследование ЭМО в энергетических спектрах УНТ открывает возможности прогноза эмиссионных свойств УНТ при той или иной их структурной модификации.

Однако, постулирование существования эмиссионных молекулярных орбиталей требует объяснения физических причин их возникновения. Из теории самосопряженных операторов следует, что бесконечная периодическая система имеет либо кусочно-непрерывный (зонный), либо непрерывный энергетический спектр. Наложение на бесконечную периодическую систему граничных условий (структурные и иные причины) приводит к по-

явлению дискретных уровней энергий. Дискретные уровни энергии в запрещенных зонах называются локальными состояниями. Локальные состояния могут располагаться выше и ниже уровня Ферми и на основе порождающих их причин подразделяются на шоклиевские, таммовские и хемосорбционные [22–24]. Примеры поиска локальных состояний, порождаемых различным строением конца нанотрубки продемонстрированы в [25, 26].

Локальным состояниям соответствуют локализованные молекулярные орбитали, поэтому, если они располагаются ниже уровня Ферми, они могут генерировать в слабых полях эмиссионный ток. Однако, плотность эмиссионного тока будет невысокой, локальные состояния будут истощаться, так как не связаны с токонесящими состояниями эмиттера. Эмиссией из локальных состояний можно объяснить появление многопиковости в регистрируемом распределении энергии испускаемых электронов, как это показано в [27], хотя более высокая плотность состояний найдена для вакантных состояний, более удаленных от уровня Ферми [25]. Заметим, что эмиссия из локальных состояний, располагающихся вблизи уровня Ферми, играет существенную роль скорее в термоэлектронной эмиссии. Интерпретация полевой эмиссии из УНТ в терминах локальных состояний сталкивается со значительными затруднениями. Поэтому поиск физических причин появления ЭМО, поведение которых описывает полевую эмиссию из УНТ, не теряет своей актуальности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Модель и метод исследования*

УНТ обладают сопряженной системой  $p$ -электронов, состояние которой определяет большинство физических и физико-химических свойств нанотрубок. Сопряжение есть взаимодействие  $p$ -электронов, которое зависит от характеристик взаимного расположения и ориентации  $p$ -атомных орбиталей ( $p$ -АО). В классическом  $\pi$ -электронном хюккелевском сопряжении  $p$ -АО перпендикулярны плоскости атомного остова, обеспечивая максимальное перекрытие атомных орбиталей, приводящее к безузловой нижней связывающей молекулярной орбитали (МО) сопряженной системы. Все остальные образующиеся МО порождают локализацию электронной плотности на фрагментах молекулы, включая локализацию только на атомах.

В цилиндрических УНТ характер взаимодействия  $p$ -электронов изменяется. В этом случае  $p$ -АО становятся частично гибридными атомными орбиталями [28], ориентированными по нормальям к цилиндрической поверхности. В этом случае для обеспечения перекрытия  $p$ -АО возможны два вида их ориентации, а именно: по

нормали от цилиндрической оси УНТ –  $p$ -электронное приближение [28] и по нормальям к цилиндрической оси УНТ – in-plane электронное приближение [29, 30]. Отметим, что в этих случаях нижняя связывающая МО сопряженной системы, обеспечивая максимальное перекрытие в этих случаях  $p$ -АО, имеет два узла инверсии знака фаз атомных орбиталей. Такое изменение электронной структуры сопряженной системы открывает возможность образования двух МО, которые могут соответствовать требованиям к ЭМО, изложенным выше.

В настоящей работе исследованы электронные состояния модельных цилиндрических сопряженных систем – открытых и закрытых ультракоротких УНТ хиральности  $(n, 0)$  и  $(n, n)$ . Для УНТ типа “зигзаг” индекс хиральности принимал значения  $n = 5, 6, 7$ ; для УНТ типа “кресло” –  $n = 3, 4, 5$ . Длина модельных УНТ составляла 5 гексагонов по цилиндрической оси нанотрубки. Висячие связи атома углерода насыщались атомами водорода. “Крышки” закрытых УНТ  $(n, 0)$  представляли собой  $n$ -угольники, соединенные с цилиндрической частью пентагонами; “крышки” УНТ  $(n, n)$  – сочетание гексагонов и пентагонов.

Расчет электронной структуры рассмотренных ультракоротких УНТ проводился методом DFT/B3LYP/6-31G пакета прикладных программ FireFly [31]. Характер найденных точек экстремума на поверхности потенциальной энергии устанавливался с помощью оператора Гесса [32].

Численное моделирование электронной структуры рассмотренных модельных УНТ в постоянном электрическом поле проводилось в соответствии с методом [33], алгоритм которого реализован в пакете прикладных программ FireFly. Напряженность постоянного электрического поля  $E$  изменялась от 0 до 2.1 В/Å с шагом в 0.1 В/Å. Вектор напряженности поля совпадал с цилиндрической осью нанотрубки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование структуры вакантных МО рассмотренных УНТ показывает наличие в энергетических спектрах дважды вырожденных ЭМО с локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях нанотрубок (см. рис. 1). Отметим, что величина энергии ЭМО открытых нанотрубок практически не зависит от хиральности и диаметра УНТ и равна 0.08 а.е.

Анализируя эти результаты, отметим, что при in-plane-сопряжении во внутренней полости УНТ создается повышенная концентрация электронов. Увеличивающееся межэлектронное отталкивание “выталкивает” электроны из нанотрубки, тем самым минимизируя полную энергию. При  $p$ -электронном сопряжении повышен-

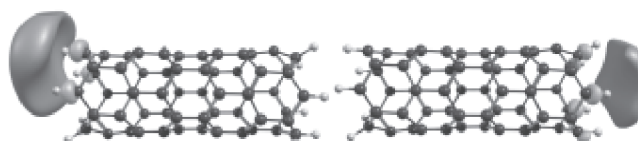


Рис. 1. Структура ЭМО с локализацией электронной плотности в торцевой плоскости нанотрубки.

ная концентрация электронов создается на внешней поверхности УНТ. В этом случае минимизация полной энергии обеспечивается “стеканием” электронов в торцевые плоскости. Таким образом, найденные локализованные молекулярные состояния порождаются характером сопряжения  $p$ -электронов в цилиндрических молекулах.

Численное моделирование влияния постоянного электрического поля на энергетический спектр рассмотренных ультракоротких УНТ показало следующие результаты. Во-первых, приложенное электрическое поле вызывает расщепление вырожденных ЭМО, что собственно соответствует эффекту Штарка. Энергия одной ЭМО  $\epsilon(\text{ЭМО})$  увеличивается с увеличением напряженности  $E$  электрического поля, энергия другой – уменьшается. Во-вторых, энергии ЭМО оказываются очень чувствительны к изменению напряженности поля по отношению к другим МО. Данные результаты для отдельных примеров представлены на рис. 2 и 3.

Как видно из рис. 2 и 3, в ультракоротких УНТ  $(5, 0)$  и УНТ  $(3, 3)$  зависимость энергии ЭМО от напряженности поля в интервале 0.0–2.1 В/Å имеет вид ломаной прямой с линейными участками:  $A$  – напряженность поля от 0.0 В/Å до совпадения с энергией нижней вакантной МО (НВ-МО),  $B$  – напряженность поля при  $\epsilon(\text{ЭМО}) = \epsilon(\text{НВМО})$ ,  $C$  – напряженность поля перехода от  $\epsilon(\text{ЭМО}) = \epsilon(\text{НВМО})$  к  $\epsilon(\text{ЭМО}) = \epsilon(\text{ВЗМО})$ , где ВЗМО – верхняя занятая МО,  $D$  – напряженность поля при  $\epsilon(\text{ЭМО}) \leq \epsilon(\text{ВЗМО})$ . Переход  $\epsilon(\text{ЭМО}) = \epsilon(\text{НВМО})$  к  $\epsilon(\text{ЭМО}) = \epsilon(\text{ВЗМО})$  реализуется в узком интервале напряженности поля, равном 0.1 В/Å (линейный участок  $C$ ), все остальные линейные участки ломаной прямой имеют большую протяженность и могут быть охарактеризованы коэффициентом корреляции  $R^2$  и тангенсом угла наклона  $\text{tg}\alpha$ . Соответствующие данные представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 можно видеть, что в выделенных интервалах изменения напряженности электрического поля зависимость  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от  $E$  линейна. Отметим, что представленная зависимость энергии ЭМО от  $E$  достаточно близко совпадает с результатами, найденными в [20] с использованием метода ab initio при решении нестационарного уравнения Шредингера. Полученный результат совпадает с экспериментальными дан-

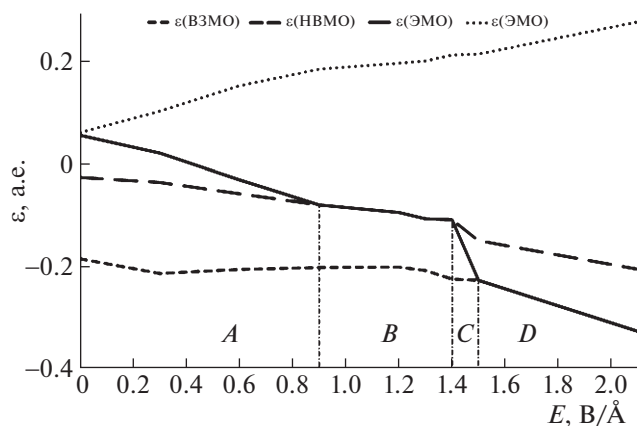


Рис. 2. Зависимости энергии ЭМО  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от напряженности  $E$  постоянного электрического поля для открытой ультракороткой УНТ (5, 0).

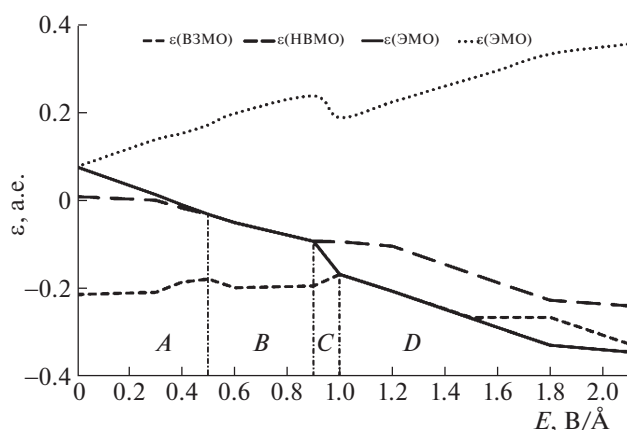


Рис. 3. Зависимости энергии ЭМО  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от напряженности  $E$  постоянного электрического поля для открытой ультракороткой УНТ (3, 3).

ными [19] о почти линейном уменьшении энергии испускаемых электронов с увеличением напряженности приложенного электрического поля.

Представленные данные показывают, что образующиеся в результате in-plane электронного сопряжения эмиссионные молекулярные орбитали обеспечивают при определенных значениях напряженности постоянного электрического поля необходимые физические условия для туннелирования электронов с конца УНТ в вакуум. Такими условиями являются  $\epsilon(\text{ЭМО}) \leq \epsilon(\text{ВЗМО})$  (линейный участок D). Заполнение ЭМО электронами обеспечивается имеющимися валентными орбиталями.

Как видно из данных табл. 1, в углеродных нанотрубках хиральности  $(n, n)$  перемещение ЭМО в валентную зону осуществляется при более слабых полях, чем в УНТ  $(n, 0)$ , так как величины  $|\text{tg}\alpha|$  для соответствующих линейных участков имеют большие значения. Таким образом, УНТ  $(n, n)$ , проводимость которых носит металлический ха-

рактер, проявляют лучшие эмиссионные характеристики. Этот вывод находится в полном соответствии с экспериментальными данными [34].

Образующиеся вакансии в ЭМО после туннелирования электрона в вакуум представляют собой состояние, которое при релаксации может порождать люминесценцию. Как отмечалось выше, в [18] регистрировалось явление люминесценции при полевой эмиссии электронов.

Увеличение диаметра открытой углеродной нанотрубки как хиральности  $(n, 0)$ , так и хиральности  $(n, n)$  ухудшает эмиссионные свойства, происходит смещение перехода ЭМО в валентную зону при более сильных полях. Это можно интерпретировать как уменьшение концентрации электронной плотности во внутренней полости нанотрубки и, следовательно, уменьшение величины межэлектронного отталкивания, способствующего “выталкиванию” электронной плотности.

Обсуждая результаты, полученные для закрытых ультракоротких УНТ хиральности  $(n, 0)$  и

Таблица 1. Характеристики зависимости  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от  $E$  в открытых ультракоротких УНТ на участках A–D

УНТ	A		B		C		D	
	$R^2$	$\text{tg}\alpha$	$R^2$	$\text{tg}\alpha$	$R^2$	$\text{tg}\alpha$	$R^2$	$\text{tg}\alpha$
(5, 0)	0.0–0.9 В/Å 0.99   -0.154		0.9–1.4 В/Å 0.96   -0.062		1.4–1.5 В/Å 1.00   -1.193		1.5–2.1 В/Å 1.00   -0.168	
(6, 0)	0.0–0.9 В/Å 0.87   -0.095		0.9–2.1 В/Å 1.00   -0.153		—   —		—   —	
(7, 0)	0.0–1.0 В/Å 0.66   -0.068		1.0–2.0 В/Å 1.00   -0.168		2.0–2.1 В/Å 1.00   -0.839		—   —	
(3, 3)	0.0–0.5 В/Å 1.00   -0.216		0.5–0.9 В/Å 1.00   -0.151		0.9–1.0 В/Å 1.00   -0.757		1.0–2.1 В/Å 0.96   -0.170	
(4, 4)	0.0–0.6 В/Å 1.00   -0.189		0.6–0.9 В/Å 1.00   -0.127		0.9–1.0 В/Å 1.00   -0.832		1.0–2.1 В/Å 0.97   -0.169	

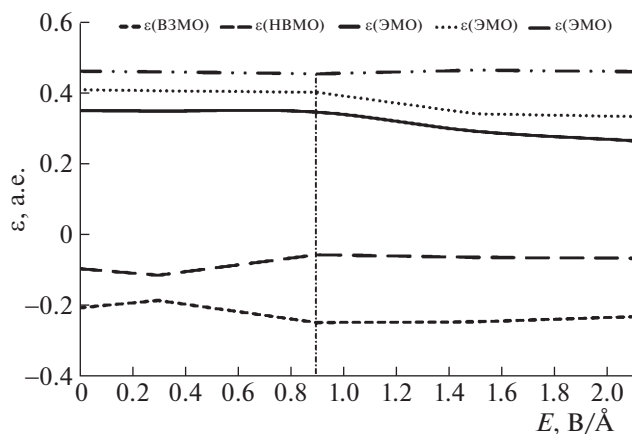


Рис. 4. Зависимости  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от напряженности  $E$  постоянного электрического поля для закрытой ультракороткой УНТ (6, 0).

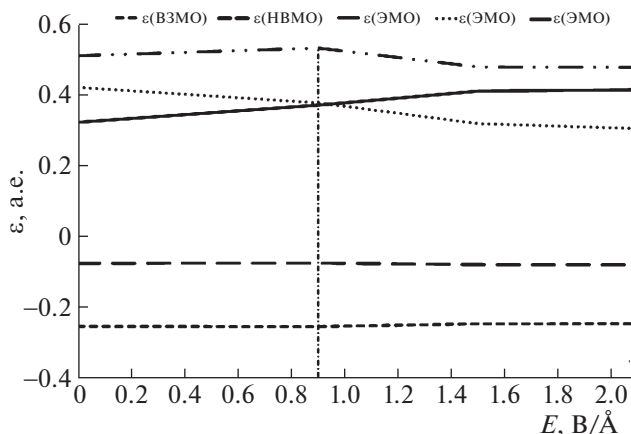


Рис. 5. Зависимости  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от напряженности  $E$  постоянного электрического поля для закрытой ультракороткой УНТ (3, 3).

( $n, n$ ), можно отметить появление в энергетическом спектре трех локализованных состояний (см. рис. 4 и 5), энергии которых независимо от хиральности нанотрубки составляют примерно 0.4 а.е.

Для идентификации эмиссионных МО воспользуемся найденным для открытых УНТ результатом, согласно которому, энергия ЭМО прямо пропорционально уменьшается с увеличением напряженности электрического поля. Данные для такого анализа представлены в табл. 2. Нумерация локализованных состояний проводится в порядке возрастания их энергии.

Из данных табл. 2 следует, что в интервале  $0 \leq E \leq 2.1$  В/Å для двух локализованных состояний зависимость  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от напряженности  $E$  постоянного электрического поля близка к линейной.

Отметим, что линейную зависимость  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от  $E$  можно рассматривать как две линейных зависимости с перегибом в точке  $E = 0.9$  В/Å.

Исходя из представленных данных, можно считать для УНТ (5, 0) второе и третье локализо-

ванные состояния эмиссионными молекулярными орбиталями, порождаемыми особенностями сопряжения  $p$ -электронов в цилиндрических системах. Первое локализованное состояние является локальным состоянием таммовского типа. Для УНТ (6, 0) и УНТ (7, 0) первое и второе локализованные состояния — эмиссионные молекулярные орбитали. Для рассмотренных закрытых ультракоротких УНТ ( $n, n$ ) первое и второе локализованные состояния — эмиссионные молекулярные орбитали, третье локализованное состояние — локальное состояние таммовского типа.

В открытых и закрытых ультракоротких УНТ реализуются различные физические условия для локализации электрона в торцевой плоскости для минимизации полной энергии, поэтому энергии ЭМО, генерируемые in plane- и  $p$ -электронным сопряжением, имеют различные величины. Однако, характер зависимости энергии ЭМО от величины напряженности электрического поля остается общим.

Таблица 2. Характеристики зависимости  $\epsilon(\text{ЭМО})$  от  $E$  в закрытых ультракоротких УНТ ( $N$  — номер локализованного состояния)

$N$	$E, \text{В/Å}$	(5, 0)		(6, 0)		(7, 0)		(3, 3)		(4, 4)	
		$R^2$	$\text{tg } \alpha$	$R^2$	$\text{tg } \alpha$	$R^2$	$\text{tg } \alpha$	$R^2$	$\text{tg } \alpha$	$R^2$	$\text{tg } \alpha$
1	0.0–2.1	0.74	–0.004	0.88	–0.043	0.83	–0.063	0.96	–0.057	0.89	–0.059
	0.0–0.9	0.87	–0.009	1.00	–0.005	0.88	0.006	1.00	–0.048	1.00	–0.016
	0.9–2.1	0.00	0.000	0.96	–0.068	0.96	–0.109	0.90	–0.055	1.00	–0.092
2	0.0–2.1	0.96	–0.011	0.87	–0.041	0.83	–0.037	0.94	0.046	0.22	–0.013
	0.0–0.9	0.83	–0.006	0.99	–0.008	0.51	0.002	1.00	0.053	1.00	0.041
	0.9–2.1	0.98	–0.014	0.84	–0.058	0.87	–0.058	0.83	0.031	0.96	–0.050
3	0.0–2.1	0.69	–0.007	0.03	0.000	0.19	0.003	0.47	–0.020	0.04	0.000
	0.0–0.9	0.96	0.005	0.99	–0.009	0.43	0.000	1.00	0.024	1.00	0.011
	0.9–2.1	0.84	–0.012	0.35	0.005	0.39	0.008	0.76	–0.045	0.74	–0.006

Препятствие “выталкиванию” электронной плотности из внутренней полости нанотрубки в виде “крышек” УНТ смещает порог полевой эмиссии электронов в сторону существенно сильных полей, что соответствует экспериментальным данным [34]. Увеличение диаметра рассмотренных закрытых ультракоротких УНТ несколько улучшает эмиссионные характеристики, так как уменьшается число препятствующих атомов “крышки” относительно площади поперечного сечения цилиндрической части нанотрубок. Например, для УНТ (5, 0) эта величина равна  $0.355 \text{ ат}/\text{Å}^2$ , для УНТ (6, 0) –  $0.320 \text{ ат}/\text{Å}^2$ , для УНТ (7, 0) –  $0.285 \text{ ат}/\text{Å}^2$ .

Таким образом, с использованием концепции *in plane*- и *p*-электронного сопряжения *p*-электронов в цилиндрических углеродных молекулах показано существование молекулярных орбиталей (ЭМО) со специфической локализацией электронной плотности в торцевых плоскостях углеродных нанотрубок, энергии которых чрезвычайно чувствительны к приложенному постоянному электрическому полю. При увеличении напряженности поля ЭМО перемещаются в область валентных состояний, обеспечивая физические условия для последующего туннелирования электронов в вакуум. Найденные зависимости энергии ЭМО от напряженности приложенного электрического поля находятся в хорошем соответствии с совокупностью различных теоретических и экспериментальных данных. Предложенный подход открывает новые возможности для теоретического исследования влияния различных структурных факторов углеродных нанотрубок (хиральность, многослойность, дефектность структуры, адсорбция на графеновой поверхности различных низкомолекулярных соединений и т.д.) на эмиссионные свойства УНТ, что является основой для развития практического применения углеродных сопряженных наноструктур в качестве катодных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00588).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Yu.V., Kosakovskaya Z.Ya. et al. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 233. P. 63.
2. De Heer W.A., Basca W.S., Chatelain A. et al. // Science. 1995. V. 268. P. 845.
3. Nagato K., Inoue S., Furubayashi M. et al. // Microelectron. Eng. 2011. V. 88. P. 2700.
4. Liu C.-K., Hu C.-T., Yang, Y.-H. et al. // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 345.
5. Tripathi A.K., Jain V., Saini K. et al. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 187. P. 39.
6. Fujishige M., Wongwiryapan W., Muramatsu H. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 113. P. 229.
7. Lim Y. D., Kong Q., Wang, S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 477. P. 211.
8. Wang Y., Li D., Sun W. et al. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 195.
9. Bonard J.-M., Dean K.A., Coll B.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 197602.
10. Bonard J.-M., Salvetat J.P., Stockli T. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 1999. V. 69. P. 245.
11. Zanin H., Ceragioli H.J., Peterlevitz A.C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 324. P. 174.
12. Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180. № 9. С. 897.
13. Fowler R.H., Nordheim L. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1928. V. 119. P. 173.
14. Zhu H., Masarapu C., Wei J. et al. // Physica E. 2009. V. 41 P. 1277.
15. Saito Y., Uemura S. // Carbon. 2000. V. 38. P. 169.
16. Kolekar S., Patole S.P., Patil S. et al. // Surf. Sci. 2017. V. 664. P. 76.
17. Hirakawa M., Sonoda S., Tanaka C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 662. P. 196.
18. Bonard J.-M., Stockli T., Maier F. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 1441.
19. Fransen M.J., van Rooy Th.L., Kruit P. // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 146. P. 312.
20. Han S., Ihm J. // Phys. Rev. Lett. B. 2002. V. 66. P. 241402(R).
21. Cumings J., Zettl A., McCartney M.R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 6804.
22. Collins P.G., Bradley K., Ishigami M. et al. // Science. 2000. V. 287. P. 1801.
23. Kong J., Franklin N.R., Zhou C. et al. // Science. 2000. V. 287. P. 622.
24. Dag S., Gulseren O., Yildirim T. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 165.
25. Han S., Ihm J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 9986.
26. Luo J., Peng L.-M., Xue Z.Q. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 155407.
27. Liang S.-D., Huang N.Y., Chen L. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 245301.
28. Tomilin O.B., Stankevich I.V., Muryumin E.E. et al. // Carbon. 2012. V. 50. P. 5217.
29. Schleyer P.v.R., Jiao H., Glukhovtsev M.N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10129.
30. Fokin A.A., Jiao H., Schleyer P.v.R. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9364.
31. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
32. Fernandez I.R., Fangohr H., Bhaskar A. // J. Phys. Conf. Ser. 2006. V. 26. P. 131.
33. Neuman D., Moskowitz J.W. // Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 2056.
34. Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev H. et al. // Science. 1995. V. 269. P. 1550.