

04,13

Электронная структура дефектов вакансионного типа в гексагональном нитриде бора

© Т.В. Перевалов¹, В.А. Гриценко^{1,2}, А.В. Бухтияров³, И.П. Просвирин³

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³ ЦКП „СКИФ“, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: timson@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2022 г.

В окончательной редакции 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 12 марта 2022 г.

Изучается электронная структура дефектов вакансионного типа в перспективном для микроэлектроники гексагональном нитриде бора (h-BN), синтезированном химическим осаждением из газовой фазы. Исследования проводятся с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и моделирования в рамках теории функционала плотности. Показано, что бомбардировка h-BN ионами аргона приводит не только к очищению приповерхностного слоя от органических загрязнений, но и к генерации высокой концентрации собственных дефектов, преимущественно дивакансий бор-азот. При этом концентрация дивакансий бор-азот тем больше, чем больше время бомбардировки. Дивакансия бор-азот в h-BN является существенно более энергетически выгодным дефектом, чем изолированные вакансии бора и азота. Делается вывод, что наиболее вероятным диамагнитным дефектом вакансионного типа, способным участвовать в локализации и, как следствие, в транспорте заряда в пленках h-BN является дивакансия B–N.

Ключевые слова: нитрид бора (BN), фотоэлектронная спектроскопия (XPS, РФЭС), квантово-химическое моделирование, теория функционала плотности (ТФП, DFT).

DOI: 10.21883/0000000000

1. Введение

Гексагональный нитрид бора (h-BN) является двумерным (2D) материалом со слоистой кристаллической структурой из графитоподобных сеток, одна над другой с чередованием атомов бора и азота поперек слоев. h-BN является перспективным материалом для использования в качестве диэлектрика в различных микроэлектронных устройствах благодаря таким свойствам, как большая ширина запрещенной зоны (5.5–5.95 eV) [1,2], высокое удельное сопротивление (10^{12} – 10^{14} Ω·cm), термостойкость, нетоксичность, химическая инертность, стабильность диэлектрических характеристик во всем диапазоне частот [3].

Электрофизические свойства h-BN определяются наличием и свойствами дефектов, неизбежно присутствующих в реальных пленках. Дефекты в тонких диэлектрических слоях определяют надежность, а зачастую и производительность электронных устройств. При синтезе h-BN с использованием совместимых с промышленностью методов, таких как химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD), концентрация дефектов (вакансий и искажений решетки) выше, чем в механически отслоенном h-BN [4]. Дефекты в h-BN способны приводить к формированию уровней в запрещенной зоне и таким образом способствовать

токам утечки и ухудшению характеристик приборов на его основе [5]. В то же время электронные явления, связанные с дефектами, наблюдаемые в h-BN, выращенном методом CVD, такие как обратимое резистивное переключение [6] и электросинаптическая пластичность [7], могут быть полезны для создания резистивных запоминающих устройств с произвольным доступом и электронных синапсов для нейроморфных систем. Следовательно, понимание атомной и электронной структуры собственных дефектов в h-BN, синтезированных методом CVD, является актуальной задачей для изготовления микроэлектронных устройств на его основе.

Одним из экспериментальных методов изучения электронной структуры дефектов в твердых телах является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Однако данный метод чувствителен лишь к высокой концентрации дефектов. Возможным способом генерации высокой концентрации собственных дефектов, преимущественно вакансий, является облучение (бомбардировка) образца ионами аргона. В большинстве случаев бомбардировка ионами Ar^+ используется для очистки поверхности пленки от загрязнений и для послыйной анализа. В то же время для ряда оксидных диэлектриков (HfO_2 [8], ZrO_2 [9], Ta_2O_5 [10], TiO_2 [11]) это также способ обеднения пленок кислородом, т.е. формирования

вакансий и поливакансий кислорода. Судить об изменении химического состава в результате бомбардировки ионами Ar^+ можно с высокой степенью точности путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных из первых принципов РФЭС валентной зоны [12,13]. Так, например, для Ta_2O_5 [13] данный подход позволил установить ожидаемое и предсказанное из транспортных измерений кислородное обеднение и определить атомное отношение $[\text{O}]/[\text{Ta}]$ в ситуации, когда анализ РФЭС основных линий предсказывал стехиометрический оксид. Наиболее вероятными собственными дефектами в h-BN, формирующимися в результате бомбардировки ионами Ar^+ , являются вакансии бора (V_B), вакансии азота (V_N) и дивакансии бор-азот (V_{NB} — пара ближайших друг к другу V_N и V_B). Электронная структура собственных дефектов в h-BN изучалась ранее с помощью квантово-химического моделирования [14–16], однако только для случая изолированных дефектов (т.е. для их низкой концентрации).

Целью настоящего исследования является изучение атомной и электронной структуры собственных дефектов в CVD пленках h-BN, индуцируемых бомбардировкой ионами аргона, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химического моделирования.

2. Образцы и методика измерений

Многослойный h-BN толщиной около 7 nm был выращен на поликристаллической медной фольге толщиной 20 μm методом CVD в фирме „Graphene-Supremaket“. Процедура синтеза описана в работе [17].

Измерение РФЭС проводилось на спектрометре станции RGLB центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Спектральные регионы $B1s$, $N1s$, $C1s$ и $O1s$ записывались при кинетической энергии фотоэлектронов 600 eV, а валентная зона — при энергиях 300 и 600 eV. Для калибровки значений энергии связи использовались спектры $C1s$ ($E_{\text{св}} = 284.8$ eV). Атомные отношения элементов определялись из интегральных интенсивностей соответствующих пиков с учетом значений сечений фотоионизации. Интенсивности спектров нормировались на соответствующие коэффициенты, определенные из калибровочных спектров $\text{Au}4f$ от золотой фольги. Анализ и деконволюция спектров на индивидуальные компоненты выполнялись с помощью программы XPSPeak 4.1. Глубина анализа оценивалась, как 3 длины свободного пробега фотоэлектронов λ , которая рассчитывалась в программе QUASES-IMFP-TRP2M, и составляет в h-BN 33 и 54 Å для кинетических энергий фотоэлектронов 300 и 600 eV соответственно. После записи спектров исходного образца проводилась бомбардировка его поверхности ионами аргона с использованием ионной пушки IQE-11/35 (ускоряющее напряжение — 1.25 kV, плотность тока — 3–4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

с общим временем 5 и 50 min. Установлено, что при данных параметрах не происходит интенсивного травления пленки.

Ab-initio моделирование атомной и электронной структуры h-BN с собственными дефектами вакансионного типа (V_B , V_N и V_{NB}) осуществлялось в программном пакете Quantum ESPRESSO в рамках теории функционала плотности [18]. Расчет структурной релаксации осуществлялся с использованием локального обменно-корреляционного функционала (ОКФ) параметризации PBEsol, а электронной структуры — с использованием нелокального гибридного ОКФ HSE. Расчеты проводились в 3D-модели периодических суперъячеек, с базисным набором из плоских волн с энергией отсечки 80 Ry, а остов учитывался через оптимизированные сохраняющие норму псевдопотенциалы Вандербилта. Для моделирования электронной структуры собственных дефектов в h-BN использовались суперъячейки, полученные трансляцией примитивной 4-атомной ячейки h-BN ($P63/mmc$). РФЭС валентной зоны h-BN с различной концентрацией дефектов моделировались с использованием суперъячеек из 48 (трансляция $3 \times 2 \times 2$), 72 ($3 \times 3 \times 2$) и 200 ($5 \times 5 \times 2$) атомов. В случае 200 атомной суперъячейки дефекты уже можно считать изолированными друг от друга. Расчетные РФЭС получались суммированием спектров проекционной плотности заполненных электронных состояний (projected density of states, PDOS) с весовыми множителями, равными соответствующим значениям сечения фотоионизации и последующим сглаживанием спектра по Гауссу с $\sigma = 1.0$ eV.

3. Результаты и обсуждение

РФЭ-спектр исследуемого образца h-BN демонстрирует наличие интенсивных пиков характерных для бора, азота, углерода и кислорода, тогда как сигнал от других элементов в рамках чувствительности метода не наблюдается (рис. 1). РФЭ-спектры $B1s$ и $N1s$ для исходной пленки имеет типичную для h-BN форму несимметричного Гаусса с максимумами при энергии связи 190.4 eV для $B1s$ и 398.3 eV для $N1s$ [19–23], которые относятся к N–B связям и характерны для бора и азота в составе h-BN (рис. 1, a, b). Наличие низкоинтенсивных пиков $B1s$ и $N1s$ со стороны больших значений энергии связи (191.6 и 399.6 eV соответственно) обусловлено присутствием кислорода и углерода в зоне анализа, формирующих связи O–B, O–N и C–N [19–22].

В результате бомбардировки образца ионами Ar^+ происходит уширение измеренных пиков РФЭС, тем большее, чем больше время бомбардировки. Это свидетельствует о разупорядочивании приповерхностного слоя (создании дефектов). В качестве факторов, влияющих на уширение фотоэлектронных пиков нельзя также исключать наличие эффекта подзарядки образца из-за воздействия синхротронного излучения. Значения полной ширины пиков на полувысоте (ПШПВ) для

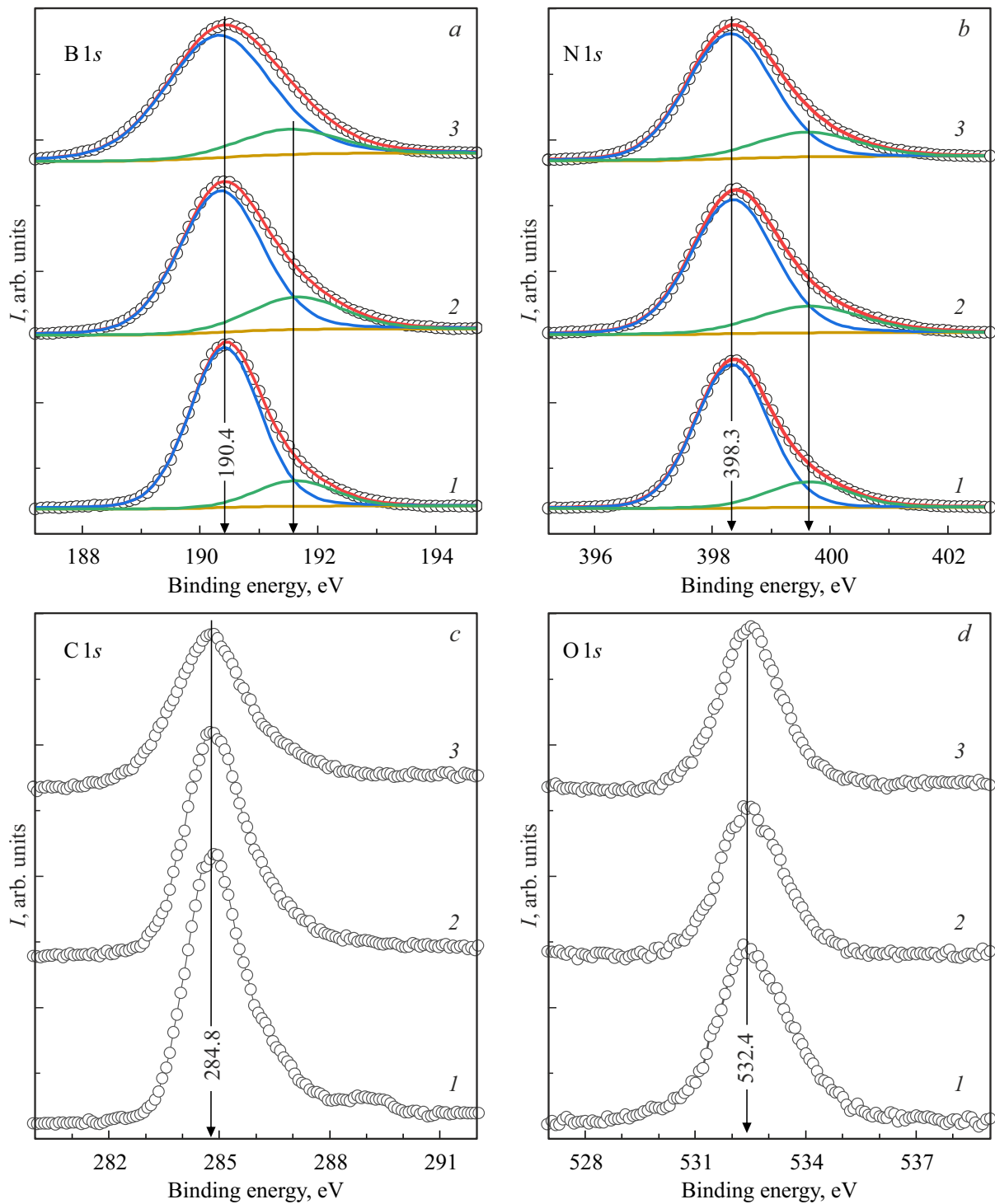


Рис. 1. РФЭ-спектры B1s (a), N1s (b), C1s (c) и O1s (d) образца h-BN, измеренные при кинетической энергии фотоэлектронов 600 eV исходного образца (1) и после его бомбардировки ионами аргона в течение 5 (2) и 50 (3) min.

РФЭ-спектра B1s линии 190.4 eV составляют 1.41, 1.67 и 1.96 eV, а линии 191.6 eV — 1.57, 1.91 и 2.05 eV для исходной пленки, бомбленной 5 min и 50 min. соответственно. Аналогично для РФЭ-спектра N1s значения ПШПВ для линии 398.3 eV — 1.47, 1.69 и 1.84 eV, а для линии 399.6 eV — 1.66, 2.02 и 2.08 eV. Уширение

B1s и N1s преимущественно в сторону меньших или больших значений энергии связи не наблюдается. Это косвенно указывает на то, что в результате бомбардировки ионами Ar^+ не происходит преимущественной генерации вакансий бора или азота, но вероятна генерация дивакансий бор-азот.

В то же время, как можно видеть из данных анализа атомного состава образца, представленных в табл. 1, в результате бомбардировки ионами Ar^+ происходит незначительное уменьшение содержания азота: атомное отношение $[\text{N}]/[\text{B}]$ уменьшается с ростом продолжительности бомбардировки. Это может указывать на генерацию вакансий азота, однако данное утверждение вызывает сомнения, ввиду слабого уменьшения величины $[\text{N}]/[\text{B}]$ даже после 50 min бомбардировки и типичной ошибке метода РФЭС при количественном анализе около 5%, а кроме того, оно противоречит результату практически симметричного уширения спектров $\text{B}1s$ и $\text{N}1s$, а также факту, что энергия формирования V_N больше чем V_B (табл. 2). В то же время данные РФЭС не противоречат предположению о преимущественной генерации дивакансий $\text{B}-\text{N}$.

Также после бомбардировки образца наблюдается снижение интенсивности сигнала от углерод- и кислородсодержащих функциональных групп (линии 191.6 и 399.6 eV на рис. 1). Это обусловлено частичным удалением с поверхности образца углерода и кислорода в результате бомбардировки. РФЭС-спектры $\text{C}1s$ демонстрируют заметное уменьшение интенсивности пика с ростом продолжительности бомбардировки, тогда как интенсивность $\text{O}1s$ уменьшается слабо, однако уменьшается ширина пика $\text{O}1s$. Факт удаления углерода и кислорода отражают также данные анализа элементного состава исходного и бомбленного образца (табл. 1). Бомбардировка ионами аргона в течение 50 min. приводит к уменьшению концентрации кислорода с 16.4 до 9.4%, а углерода с 4.6 до 2.7%. Относительно высокое содержание кислорода является характерной особенностью CVD пленок h-BN, которые адсорбируют влагу из воздуха. Отметим, что хранение и транспортировка

Таблица 1. Состав поверхности (at.%) и атомные отношения элементов для образца h-BN по данным РФЭС ($KE = 600 \text{ eV}$)

Образец	B, %	N, %	O, %	C, %	N/B
Исходный	40.4	38.6	16.4	4.6	1.05
Ar^+ — 5 min	43.3	42.0	11.5	3.2	1.03
Ar^+ — 50 min	43.1	44.8	9.4	2.7	0.96

Таблица 2. Значения энергии формирования (в eV) нейтральных вакансий B и N, а также дивакансии $\text{B}-\text{N}$ в кристалле h-BN, рассчитанные для суперъячеек 48, 72 и 00 атомов

Ячейка	V_B	V_N	V_{BN}
48 at.	8.6 (8.1)	10.8 (10.1)	10.9 (10.6)
72 at.	8.4 (8.0)	10.8 (10.3)	12.9 (12.1)
200 at.	8.4 (7.9)	10.9 (10.3)	12.6 (11.9)

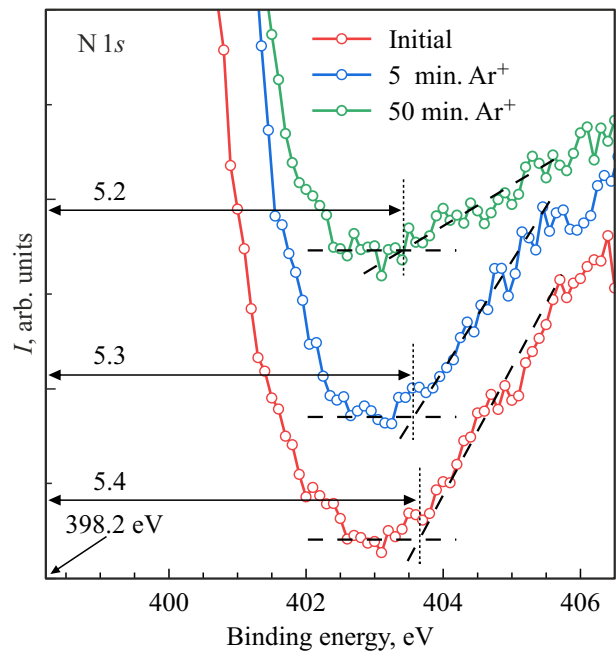


Рис. 2. Фрагмент РФЭС-спектра $\text{N}1s$, иллюстрирующий метод определения значений E_g исходной пленки h-BN и после бомбардировки ионами Ar^+ в течение 5 и 50 min.

исследуемого образца осуществлялось в специальном вакуумированном пакете.

Фотоэлектроны с $\text{N}1s$ (как и $\text{B}1s$) уровня, проходя через слой h-BN, теряют часть кинетической энергии на возбуждение межзонных переходов электронов и спектр этих потерь отражают соответствующие РФЭС-спектры. По краю данного спектра потерь, путем его линейной интерполяции до уровня фона, оценивается значение ширины запрещенной зоны E_g h-BN (рис. 2). Для исходного образца данный метод дает значение $E_g = 5.4 \text{ eV}$, что согласуется с величиной 5.5 eV [2], однако меньше 5.9 [1]. Вполне возможно, что полученное значение E_g для исследуемого образца занижено ввиду относительно высокого содержания кислорода [24]. После бомбардировки ионами Ar^+ в течение 5 min значение E_g составляет 5.3 eV , а в течение 50 min — 5.2 eV . Отметим, что изменение E_g в результате бомбардировки образца ионами Ar^+ не больше точности метода, ошибка которого обуславливается произволом выбора уровня фона и диапазона спектра потерь для линейной интерполяции.

Увеличение концентрации V_B , V_N и V_{BN} в h-BN приводит к возрастанию взаимодействия дефектов, что отражается в изменении положения и ширины дефектных уровней в запрещенной зоне, как видно из спектров полной плотности электронных состояний (total density of states, TDOS) (рис. 3). Независимо от концентрации V_B и V_N являются парамагнитными, а V_{BN} — диамагнитным дефектами. V_B и V_N формируют пустые спин-поляризованные уровни в запрещенной зоне h-BN,

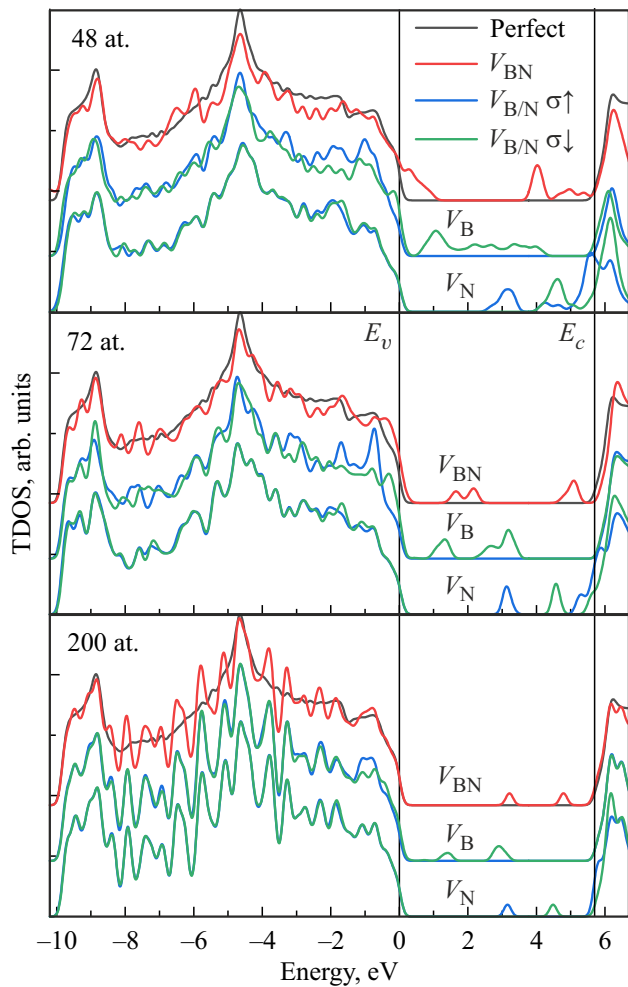


Рис. 3. Спектры TDOS h-BN для бездефектной структуры (черные кривые), структуры с вакансией бора V_B и азота V_N (синие кривые — спин „вверх“, зеленые — спин „вниз“), и с дивакансией бор-азот V_{BN} (красные кривые), рассчитанные с использованием суперъячеек различного размера: (a) 48, (b) 72 и (c) 200 атомов. Ноль энергии отвечает положению потолка валентной зоны E_v .

тогда как V_{BN} дает заполненный уровень вблизи потолка валентной зоны. Наличие уровней в запрещенной зоне указывает на то, что дефекты вакансионного типа в h-BN способны участвовать в локализации заряда и транспортных процессах. Для суперъячейки 48 атомов V_{BN} приводит к заметному сдвигу потолка валентной зоны в запрещенную зону. Для суперъячейки 200 атомов дефекты формируют в запрещенной зоне узкие пики, что свидетельствует об локализации дефектных состояний в пространстве и об изолированности дефектов друг от друга.

С ростом концентрации дефектов (уменьшением размера суперъячейки) энергия формирования $E_{form} V_B$ увеличивается, V_N — уменьшается, а для V_{BN} наблюдается сначала увеличение (переход к 72-атомной суперъячейке), а затем резкое уменьшение (переход к 48-

атомной суперъячейке) (табл. 2). Данная тенденция выполняется для значений E_{form} , рассчитанных в двух приближениях: с использованием ОКФ HSE и PBEsol, хотя второй метод дает значения примерно на 0.5 eV меньше. Существенным является факт, что $E_{form} V_{BN}$ значительно меньше, чем сумма E_{form} для V_B и V_N , а для 48-атомной суперъячейки $E_{form} V_{BN}$ практически совпадает $E_{form} V_N$. С помощью прямого перебора возможных взаимных позиций для пары V_B и V_N в кристалле h-BN было установлено, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией их взаимного расположения является непосредственная близость, т.е. дивакансия B–N. Этот результат согласуется с данными работы [16], согласно которым V_B может мигрировать, пока не образует более стабильную B–N дивакансию. Таким образом, согласно результатам *ab initio* моделирования доминирующим дефектом вакансионного типа в h-BN является V_{BN} .

Экспериментальные и рассчитанные *ab initio* РФЭ-спектры валентной зоны h-BN приведены на рис. 4. Прежде всего стоит отметить хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по ширине и положению подзон, а также по относительной интенсивности и числу пиков. Причем это согласие имеется вопреки наличию в экспериментальных спектрах сигналов от углерода и кислорода. Бомбардировка ионами Ar^+ пленки h-BN приводит к уширению верхнего края РФЭС валентной зоны, причем тем большему, чем больше время бомбардировки. Это означает, что в результате бомбар-

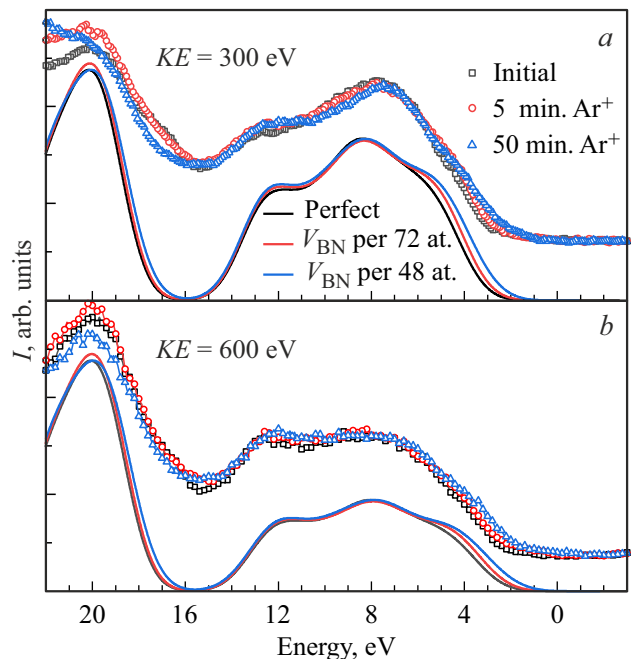


Рис. 4. РФЭ-спектры валентной зоны, измеренные при кинетических энергиях фотоэлектронов 300 eV (a) и 600 eV (b) для исходной пленки h-BN и после бомбардировки ионами Ar^+ в течение 5 и 50 min (символы), а также расчетные спектры для h-BN с различной концентрацией V_{BN} (линии).

дировка происходит формирование дефектов, которые дают заполненные уровни вблизи края валентной зоны. Поскольку более вероятно формирование дивакансий В–N, то именно для этого типа дефектов в различной его концентрации в h-BN рассчитаны РФЭС валентной зоны (рис. 4). В согласии с экспериментом расчетные спектры также демонстрируют уширение края валентной зоны в запрещенную зону с ростом концентрации дефектов, в данном случае только V_{BN} . Из качественного соответствия этого уширения экспериментальным данным можно сделать вывод, что в исследуемой пленке концентрация V_{BN} после бомбардировки в течении 5 min составляет 2–3 at.%, а после 50 min — 4–5 at.%. Кроме того, описанное выше монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом времени бомбардировки можно объяснить сдвигом края валентной зоны в запрещенную зону.

4. Заключение

В настоящей работе показано, что бомбардировка CVD пленки h-BN ионами аргона приводит не только к очищению приповерхностного слоя от органических загрязнений, но также является методом генерации высокой (порядка 1 at.%) концентрации собственных дефектов вакансионного типа, преимущественно дивакансий бор-азот (пар ближайших друг к другу вакансий бора и азота). Показано, что формирование дивакансий бор-азот в h-BN существенно менее энергозатратно, чем пар изолированных вакансий бора и азота, при этом энергия формирования дивакансии бор-азот близка к таковой для изолированной вакансии азота. Энергетически выгодной конфигурацией взаимного расположения вакансий бора и азота является их непосредственная близость (т.е. дивакансия). Показано, что рост концентрации дивакансий В–N приводит к слабому уменьшению ширины запрещенной зоны h-BN за счет уширения верхнего края валентной зоны. Расчеты электронной структуры показали, что дивакансии бор-азот являются диамагнитными дефектами в h-BN, формирующими уровни в запрещенной зоне диэлектрика, и таким образом способными участвовать в локализации заряда, токах утечки либо формировании проводящего филамента. Показано, что сопоставление расчетных и экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров не только выявляет дивакансий бор-азот, как доминирующий дефект в пленках h-BN, бомбленных ионами аргона, но и позволяет сделать оценки их концентрации. Полученные результаты наводят на вывод, что наиболее вероятным дефектом вакансионного типа, определяющим электрофизические свойства CVD пленок h-BN, является дивакансия бор-азот.

Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. Mario Lanza за предоставление образцов. Моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ.

Эксперименты в центре синхротронных исследований BESSY II были выполнены в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ЦКП „СКИФ“ ИК СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-57-80006 БРИКС_т. Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках ГЗ 0242-2021-0003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil. *Nature Photon.* **10**, 262 (2016).
- [2] L. Song, L.J. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C.H. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou, B.I. Yakobson, P.M. Ajayan. *Nano Lett.* **10**, 3209 (2010).
- [3] M.Y. Li, S.K. Su, H.S.P. Wong, L.J. Li. *Nature* **567**, 169 (2019).
- [4] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim. *Nature* **490**, 192 (2012).
- [5] H. Pandey, M. Shaygan, S. Sawallich, S. Kataria, W. Zhenxing, A. Nocolak, M. Otto, M. Nagel, R. Negra, D. Neumaier, M.C. Lemme. *IEEE Trans. Electron Dev.* **65**, 4129 (2018).
- [6] F. Hui, M.A. Villena, W.J. Fang, A.Y. Lu, J. Kong, Y.Y. Shi, X. Jing, K.C. Zhu, M. Lanza. *2D Mater.* **5**, 031011 (2018).
- [7] Y.Y. Shi, X.H. Liang, B. Yuan, V. Chen, H.T. Li, F. Hui, Z.C.W. Yu, F. Yuan, E. Pop, H.S.P. Wong, M. Lanza. *Nature Electron.* **1**, 458 (2018).
- [8] А.А. Соколов, А.А. Овчинников, К.М. Лысенков, Д.Е. Марченко, Е.О. Филатова. *ЖТФ* **80**, 131 (2010).
- [9] C. Morant, A. Fernandez, A.R. Gonzalezcelipe, L. Soriano, A. Stampfl, A.M. Bradshaw, J.M. Sanz. *Phys. Rev. B* **52**, 11711 (1995).
- [10] P.H. Holloway, G.C. Nelson. *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 793 (1979).
- [11] Т.В. Перевалов, Д.Р. Исламов, А.А. Сараев. *Письма в ЖТФ* **42**, 97 (2016).
- [12] Т.В. Перевалов, Р.М.Х. Исхакзай, В.Ш. Алиев, В.А. Гриценко, И.П. Просвирина. *ЖЭТФ* **158**, 1083 (2020).
- [13] V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, V.A. Voronkovskii, A.A. Gismatulin, V.N. Kruchinin, V.S. Aliev, V.A. Pustovarov, I.P. Prosvirin, Y. Roizin. *ACS Appl. Mater. Int.* **10**, 3769 (2018).
- [14] A. Sajid, J.R. Reimers, M.J. Ford. *Phys. Rev. B* **97**, 064101 (2018).
- [15] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoitt, A. Alkauskas, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* **97**, 214104 (2018).
- [16] A. Zobelli, C.P. Ewels, A. Gloter, G. Seifert. *Phys. Rev. B* **75**, 094104 (2007).
- [17] K.K. Kim, A. Hsu, X.T. Jia, S.M. Kim, Y.M. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios. *J. Kong, ACS Nano* **6**, 8583 (2012).
- [18] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann,

- F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.Y. Ko, A. Kokalj, E. Kucukbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H.V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Scitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. *J. Phys. Condens. Mater.* **29**, 465901 (2017).
- [19] S. Behura, P. Nguyen, S.W. Che, R. Debbarma, V. Berry. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 13060 (2015).
- [20] H. Sediri, D. Pierucci, M. Hajlaoui, H. Henck, G. Patriarche, Y.J. Dappe, S. Yuan, B. Toury, R. Belkhou, M.G. Silly, F. Sirotti, M. Boutchich, A. Ouerghi. *Sci Rep.* **5**, 16465 (2015).
- [21] S.S. Gao, Q.D. An, Z.Y. Xiao, S.R. Zhai, D.J. Yang. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**, 5895 (2018).
- [22] Z.H. Cui, A.J. Oyer, A.J. Glover, H.C. Schniepp, D.H. Adamson. *Small* **10**, 2352 (2014).
- [23] A.T. Barton, R. Yue, S. Anwar, H. Zhu, X. Peng, S. McDonnell, N. Lu, R. Addou, L. Colombo, M.J. Kim, R.M. Wallace, C.L. Hinkle. *Microelectron. Eng.* **147**, 306 (2015).
- [24] R.S. Singh, R.Y. Tay, W.L. Chow, S.H. Tsang, G. Mallick, E.H.T. Teo. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 163101 (2014).

Редактор Д.В. Жуманов