

## Структура и свойства самоорганизованных 2D- и 3D-композитов сурьма/углерод

© Т.В. Куликова,<sup>1</sup> А.В. Тучин,<sup>1</sup> А.А. Аверин,<sup>2</sup> Д.А. Тестов,<sup>1</sup> Л.А. Битюцкая,<sup>1</sup> Е.Н. Бормонтов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
394018 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071 Москва, Россия  
e-mail: kaimt@mail.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2017 г. В окончательной редакции 18 декабря 2017 г.)

Рассмотрены условия формирования композитов сурьма/углерод посредством межслоевой самосборки из коллоидных растворов и расплавов, проведена их морфологическая и структурная характеристика. Показана возможность формирования композитов различных морфологий: 2D — многослойная структура графена с субмикронными включениями сурьмы и 3D — сфероидальная оболочечная структура с деформированной пленкой-оболочкой с нановключениями углерода. Показано различие свойств композитов: 2D — проводящий композит, 3D — обладает нелинейной вольт-амперной характеристикой, свидетельствующей о возникновении новых функциональных свойств сфероидального композита сурьма/углерод. Предложена модель расслоения слоистого прекурсора с ковалентным типом межслоевого взаимодействия, объясняющая наблюдаемые экспериментально нелинейные гидродинамические процессы в коллоидном растворе сурьмы.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46171.2488

### Введение

Сурьма как слоистый материал с ковалентным межслоевым взаимодействием представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. При снижении размерности от 3D- к 2D-материалу в кристаллической сурьме происходит ряд переходов, сопровождающихся качественным изменением свойств: от 3D-полуметалла к топологическому изолятору и далее к тривиальному полупроводнику при толщине 1 nm [1]. При этом 2D-аллотроп сурьмы, названный по аналогии с графеном антимонон [2], является монослоем исходного кристаллического материала, но не с плоской, а с гофрированной структурой слоя. Ширина запрещенной зоны антимонона варьирует в зависимости от конфигурации слоя (степени гофрированности) от 0.3 до 1.7 eV, что делает его перспективным для применения в электронике и оптоэлектронике [3–5]. Теоретически показано, что антимонон чувствителен к деформациям слоя, под действием которых происходит формирование топологических фаз [6–8].

Ранее в результате спонтанной кристаллизации расплава нами были получены оболочечные сфероидальные структуры сурьмы с деформированной оболочкой — пленкой сурьмы толщиной не более 40 nm [9,10].

Актуальной остается проблема получения стабильных модификаций 2D-материалов с воспроизводимыми свойствами и их характеристика, а также создание композитных материалов, повышающих стабильность слоистых модификаций и расширяющих спектр их функциональных свойств. Например, наноструктурированная сурьма благодаря своей высокой емкости 660 mA · h/g — перспективный электродный материал для литий и

натрий-ионных аккумуляторов, а ее использование в комбинации с углеродом позволяет создавать композиты с повышенной емкостью и устойчивостью к деградации материала в циклах зарядки/разрядки аккумулятора.

Морфология этого композита не единообразна и чувствительна к способу получения: механически измельченные композиты сурьма/углерод [11], оксид графена/частицы сурьмы [12], сурьма/нанонити углерода [13,14], сурьма/азотсодержащие углеродные слои и т.д. [15–19]. Многие методы получения перечисленных композитов — длительные и энергозатратные, в связи с чем ведется активный поиск новых эффективных методов синтеза композита сурьма/углерод с характеристиками, превосходящими графитовые электроды. Перспективными представляются трехмерные наноструктуры из-за большой площади активной поверхности [20–23].

Целью настоящей работы является получение планарных 2D- и деформированных 3D-композитных структур сурьма/углерод различными методами и характеристика полученных композитов.

### 1. Методики получения и исследования образцов

#### 1.1. Методика получения планарных композитных структур сурьма/углерод из коллоидных растворов

Основу методики получения 2D-композита Sb/C составляет жидкофазное расслоение сурьмы до монослоев, описанное в работе [24]. С целью получения планарных 2D-структур сурьмы, графита и композитов на их основе коллоидные растворы сурьмы и/или графита

подвергались многочасовой ультразвуковой (УЗ) обработке. Коллоидные растворы получены добавлением к раствору изопропилового спирта и воды в соотношении 4:1 механически измельченной монокристаллической сурьмы и/или высокоориентированного пиролитического графита до достижения концентрации 0.002 и 0.0002 г/см<sup>3</sup> соответственно. Диспергирование на частоте 22 kHz с мощностью 100 W проводилось диспергатором УЗД2-0.1/22.

Длительность ультразвуковой обработки составляла 3 h для графита и 5 h для сурьмы.

Для получения композитов сурьма/углерод предварительно диспергированные коллоидные растворы сурьмы и графита смешивались и подвергались повторной ультразвуковой обработке в течение 1 h.

Нами выделены режимы получения, приводящие к возникновению нелинейных гидродинамических процессов в коллоидных растворах слоистых прекурсоров, во время которых происходило изъятие проб коллоидных растворов и осаждение на кремниевые монокристаллические подложки с помощью капельной методики.

### 1.2. Методика получения сфероидальных композитных структур сурьма/углерод из расплава

3D-сфероидальные композитные структуры сурьма/углерод получены в результате спонтанной кристаллизации расплава сурьмы, при соблюдении следующих условий:

- массы исходной навески сурьмы марки Су000, не превышающей 3 г в зависимости от размера конкретного сосуда;
- вакуумированного до  $10^{-4}$  Pa кварцевого сосуда специальной формы (сосуда Степанова) — коаксиально связанных цилиндрических кварцевых сосудов диаметрами 14 и 7 mm. Внутренний сосуд открытый и используется для контроля температуры в реакторе;
- средних скоростей охлаждения расплава  $10^0$ – $10^2$  K/s;
- присутствия в рабочем объеме сосуда летучих углеводородов в количестве 0.22 mg/l.

### 1.3. Методики исследования композитных структур сурьма/углерод

Исследование 2D- и 3D-композитов сурьма/углерод проводилось комплексом взаимодополняющих методов:

- сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) — микроскоп Jeol JSM-6380LV в режиме вторичных электронов;
- элементный анализ — система микроанализа INCA Energy 250;
- дифракционные исследования — рентгеновский дифрактометр Empyrean B.V. PANalytica. Дифрактограммы высушенного осадка коллоидных растворов и сфероидальных структур сурьмы получены с использованием

излучения  $\text{Cu K}\alpha_1$  (гибридный Ge{111} монохроматор на первичном пучке) и позиционно-чувствительного детектора PIXcel1D. Измерение проводили в режиме отражения,  $\theta/2\theta$  сканирование с шагом  $0.026^\circ$  по  $2\theta$ . Диапазон измерения 20– $105^\circ 2\theta$ ;

- спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) — спектрометр Senterra „Bruker“. Для регистрации спектров КРС высушенной капли, осадка коллоидных растворов и сфероидальных структур сурьмы в качестве источника излучения использовали лазер с  $\lambda = 532$  nm. Спектры получены при следующих условиях: мощность лазерного излучения — 0.2 mW, накопление сигнала составляло 100 единиц при комнатной температуре. В качестве эталона использовалась кристаллическая исходная сурьма;

- квантово-химическое моделирование фрагментов многослойных структур сурьмы размером  $5 \times 5$  элементарных ячеек, пассивированных с торцов водородом, проводилось теорией функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базе 6-31G. Монослой сурьмы — антимонен содержит шестичленные циклы, расстояния между атомами в которых составляло 2.88 Å, что соответствует ромбоэдрической модификации сурьмы  $R\bar{3}m$ ;

- атомно-силовая микроскопия (АСМ) — микроскоп Solver Next производства NT-MDT Spectrum Instruments с дополнительным гибридным контроллером. В качестве зонда использовался кантилевер марки NSG10 с покрытием платиной. Сфероидальные частицы Sb фракции 350  $\mu\text{m}$ . АСМ изображения получены в режиме токов растекания при напряжении 1 V;

- измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) отдельных сфероидальных структур Sb фракции 350  $\mu\text{m}$  проводилось на зондовой станции „Cascade Microtech“ с характериографом „Agilent B1500A“, в качестве контактов использовались вольфрамовый зонд и стальной столик.

## 2. Основные результаты

После диспергирования коллоидного раствора сурьмы с концентрацией 0.002 г/см<sup>3</sup> наблюдались нелинейные гидродинамические процессы:

- образование вихрей в объеме коллоидного раствора, число которых зависело от концентрации и объема раствора;
- колебательное изменение прозрачности раствора, происходящее в течение 5 h после окончания диспергирования.

Наблюдаемые колебательные процессы коррелируют с периодическим изменением размеров частиц в коллоидном растворе в диапазоне  $10^2$ – $10^5$  nm, контролируемым методом динамического рассеяния света.

Для выяснения причин подобного поведения коллоидного раствора проводилось квантово-химическое

**Таблица 1.** Кратчайшие внутрислоевые и межслоевые расстояния, приведенная энергия и эффективный заряд антимонена в зависимости от числа слоев

$n$	$R, \text{ \AA}$	$R_{sh}, \text{ \AA}$	$Eb, \text{ eV/слой электрической ячейки}$	$Q_{\text{эф}}, \text{ с}$
1	2.970	–	–	0
2	2.978	3.351	0.734	0.210
	2.978			–0.210
3	2.977	3.590	0.499	–0.210
	2.978			0.210
	2.977	3.590	0.499	0.147

моделирование процесса расслоения кристаллической сурьмы.

В результате моделирования показано, что в многослойных структурах сурьмы во внешних бислоях происходит перераспределение заряда так, что внешние грани заряжены положительно. Внутренние слои нейтральны, как в однослойном антимонене, при этом приведенная межслоевая энергия связи между внешними и внутренними слоями уменьшается почти в 1.5 раза по сравнению с двуслойными структурами, в которых отсутствует нейтральный слой (табл. 1). В целом последовательный рост числа слоев определяет стабилизацию многослойной сурьмы, однако предопределяет ее более легкое расщепление на слои за счет меньшей приведенной межслоевой энергии связи, наличия исходного положительного заряда на внешней грани, а также перераспределением заряда во внешнем электрическом поле.

Таким образом, возможной причиной возникновения нелинейных гидродинамических процессов в коллоидном растворе сурьмы является электростатическое взаимодействие фрагментов кристаллической структуры в объеме раствора. Электростатически активная поверхность расслоенного материала может также служить „затравкой“ для формирования планарных композитных структур.

Многочасовое диспергирование коллоидного раствора сурьмы приводит к образованию планарных 2D-структур различной толщины и латеральных размеров в диапазоне 0.5–10  $\mu\text{m}$ . В изученных режимах расслоения сурьмы до монокристаллических слоев не происходит.

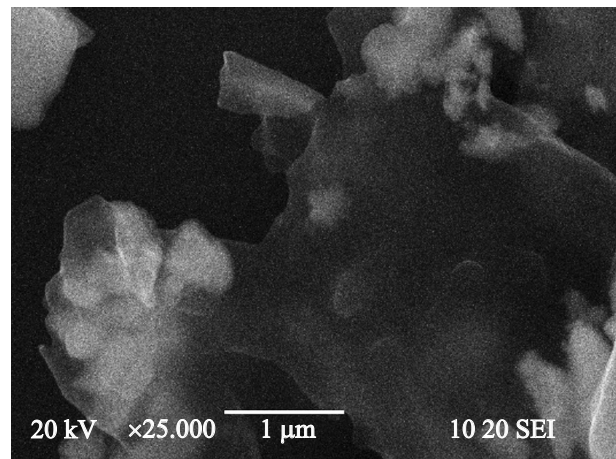
При рентгеноструктурном анализе высушенного порошка сурьмы после УЗ воздействия показано совпадение рефлексов на дифрактограмме с исходным кристаллическим материалом.

При диспергировании коллоидного раствора сурьмы и графита образуется композитная структура графен/сурьма с латеральными размерами порядка десятков микрометров. Композит представляет собой многослой-

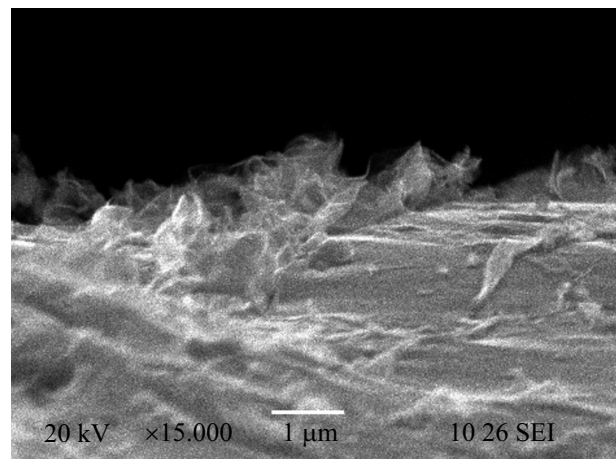
ную структуру графена с субмикронными включениями сурьмы (рис. 1). Следует особо обратить внимание, что полученная структура является самоорганизованной, прочность которой, вероятно, обусловлена электростатическим взаимодействием 2D-слоев.

Сфероидальный 3D-композит получен по описанной в разд. 1.2 методике при охлаждении расплава сурьмы с контролируемым введением углеводородов. При нагревании происходит разложение углеводородов на составляющие с растворением углерода в расплаве сурьмы. Так как углерод не взаимодействует с сурьмой [25], при кристаллизации происходит сегрегация с выделением углерода на поверхности сфероидальных частиц сурьмы, образуя таким образом 3D-композитную структуру.

При охлаждении расплава сурьмы происходит его самопроизвольная грануляция с образованием массива несвязанных между собой сфероидальных частиц в диапазоне размеров  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  м. Количество частиц в массиве, полученном в одном технологическом цикле, со-



**Рис. 1.** СЭМ изображения 2D-композита Sb/C (белые области — включения сурьмы).



**Рис. 2.** СЭМ изображения пленки на поверхности сфероидальных частиц Sb. По данным энергодисперсионного анализа при построении.

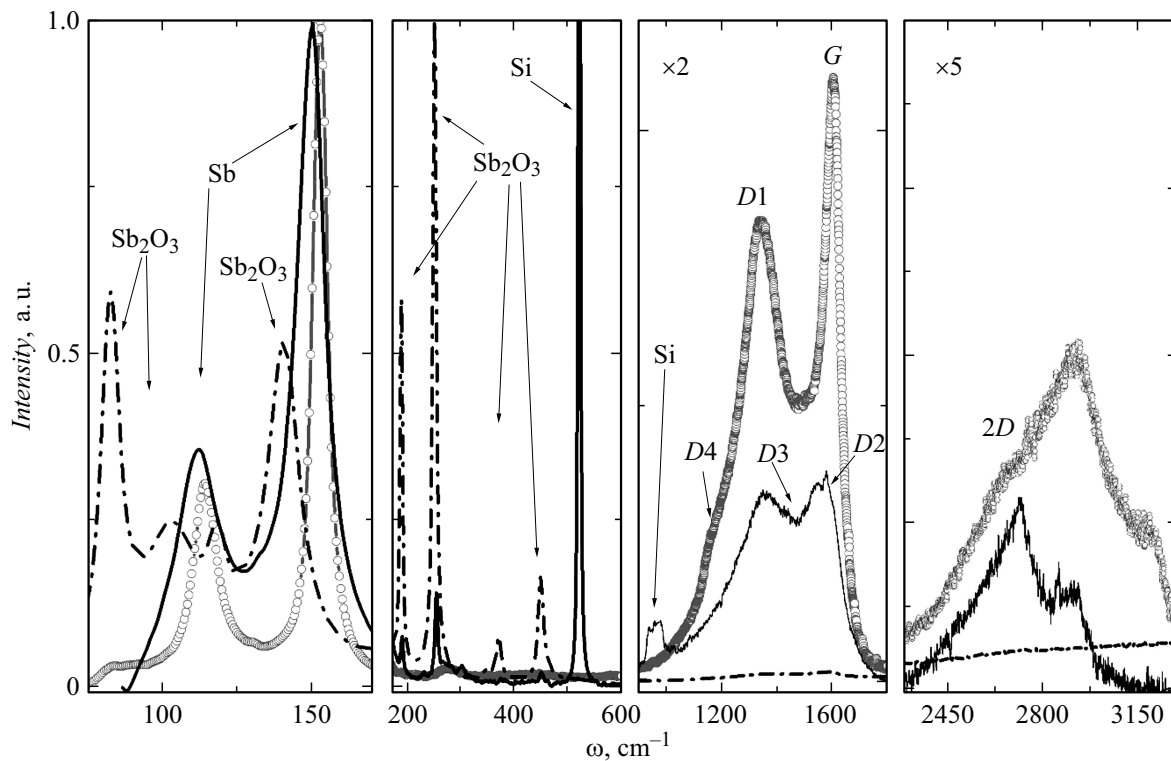


Рис. 3. Спектры КРС 2D- и 3D-композитов графен/сурьма.

ставляет величину порядка 17 000, при этом более 50% частиц размером  $10^{-6}$  м. Полученные в результате спонтанной кристаллизации частицы химически, морфологически и функционально устойчивы при длительном хранении на открытом воздухе и не образуют агломератов. В работе [10] показано, что сфероидальные частицы представляют собой структуру типа „ядро–оболочка“: ядро сформировано монокристаллической серой сурьмой, оболочка — деформированной 2D-пленкой. При исследовании сфероидальных структур методом СЭМ в интервале увеличений 5000–200000× пленка, формирующая оболочку структуры, обнаруживается повсеместно на всех участках поверхности сфероидальной частицы, содержит разрывы сплошности и имеет переменную толщину. Морфология пленки демонстрирует эффект „мокрой скатерти“, характерный для графеновых листов (рис. 2).

По данным энергодисперсионного анализа при построении рентгеновских карт показано, что поверхность сфероидальной структуры сурьмы содержит углерод, не образующий сплошной пленки, а сосредоточенный локально распределенными нановключениями.

Для диагностики химического состава, структуры и роли деформации структуры полученных композитов применялась спектроскопия КРС. В спектрах КРС 2D-композита графен/сурьма (рис. 3, черная сплошная линия) в области  $100-500\text{ см}^{-1}$  присутствуют особенности, связанные с формированием оксида  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (рис. 3, черная прерывистая линия). В более высоко-

Таблица 2. Элементный анализ 3D- и 2D-композитов сурьма/углерод

Элемент	3D-композит		2D-композит	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%
С К	6.37	33.21	67.68	84.21
О К	4.45	17.21	4.63	4.32
Sb L	89.18	49.58	7.98	0.98
Si K			19.72	10.49
Итого	100.00		100.00	

частотной области присутствуют пики, принадлежащие кремниевой подложке. Высоочастотные особенности в области свыше  $1200\text{ см}^{-1}$  характерны для мультислойного деформированного графена [26]. В области  $1200-1600\text{ см}^{-1}$  основные интенсивные пики соответствуют D1- и G-модам колебаний углерода [22,23,27], уширение полосы G со стороны больших волновых чисел связано с наличием деформационной моды колебаний D2, также присутствует дополнительная мода D3, которая, как и мода D4, является деформационной, однако их происхождение не нашло однозначной трактовки — они обнаружены также в спектрах неупорядоченного аморфного углерода [28,29], а в случае деформированного графена могут быть обусловлены размерами кристаллитов и увеличения дефектности структуры. Особенность в области  $2690-2700\text{ см}^{-1}$  относят

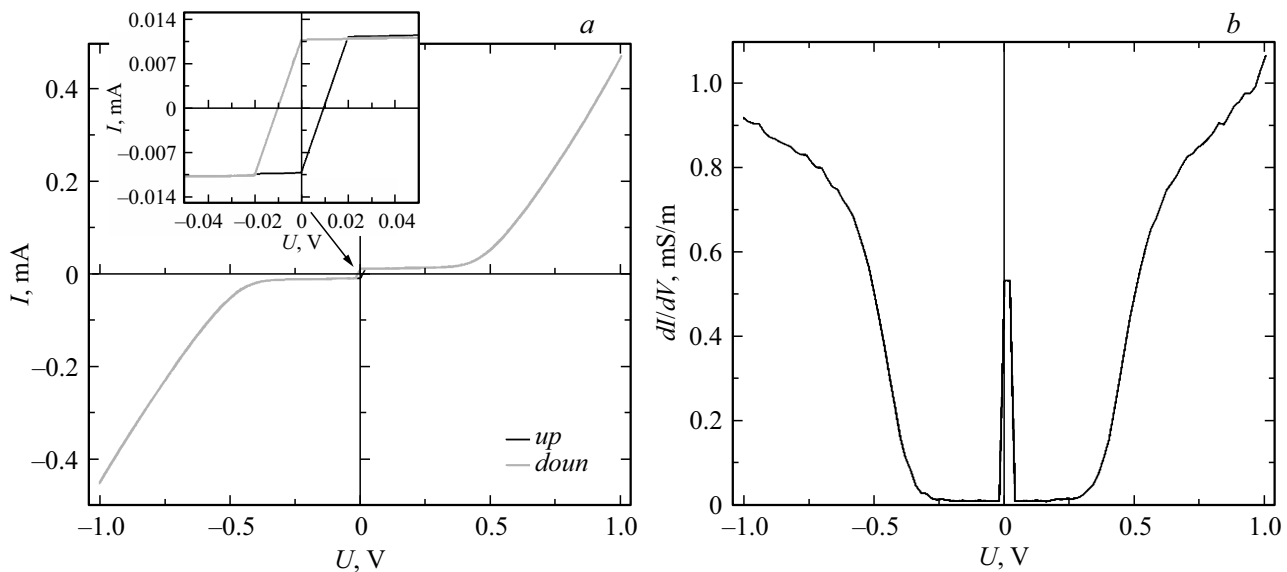


Рис. 4. ВАХ одной сфероидальной структуры сурьмы фракции  $355 \mu\text{m}$  (a), дифференциальная проводимость (b).

к 2D-деформационной моде колебаний [30,31]. Полосу в области  $2900 \text{ cm}^{-1}$  трактуют как моды  $D1 + D2$  [32] или  $D1 + G$  [33–35]. Наличие этих мод обусловлено дефектностью структуры. Пик в области  $3160 \text{ cm}^{-1}$ , присутствующий в спектре 3D-композита, трактуют как моду  $2D2$  или  $G + D2$ , эта мода не является дефекто-активированной, она присутствует также в графите, но является слабоинтенсивной.

Синий сдвиг полосы  $G$  3D-композита (рис. 3, серая прерывистая линия) может объясняться как результат аморфизации структуры и слияния с полосой  $D2$ , так и результат окисления структуры [36]. Спектр КРС объема сфероидальных частиц не содержит высокочастотных особенностей и совпадает со спектром эталонного кристаллического материала — серой сурьмы.

Таким образом, обнаружено структурное различие композитов: спектр 2D-композита содержит особенности, характерные для деформированного графена (wrinkled graphene), а относительная интенсивность и ширина  $D1$  и  $G$  пиков 3D-композита свидетельствует о более упорядоченной структуре кристаллитов углерода.

В работе [10] на основании данных квантово-химического моделирования спектров КРС монослоев сурьмы было показано, что высокочастотные особенности в области  $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  характерны также для дефектных антимоненовых слоев с высокой долей граничных атомов и оборванных связей. Так как интенсивность высокочастотных мод в случае сфероидального композита выше интенсивности аналогичных мод планарного композита, а также на основании значений относительных концентраций введенного в систему углерода и данных элементного анализа (табл. 2), можно предположить, что пленку на поверхности сфероидальных частиц сурьмы необходимо рассматривать как

гетерофазную мультислойную структуру, состоящую из 2D-аллотропов сурьмы и углерода.

Различие составов и структуры полученных композитов приводит к различию свойств. При исследовании методом СЭМ в режиме вторичных электронов на поверхности сфероидальных структур обнаруживается локализованный зарядовый контраст. На 2D-композитах накопления заряда не наблюдается. Диэлектрические свойства поверхности 3D-композита подтверждены данными АСМ. Если планарный 2D-композит является проводящим, то в случае 3D-композита обнаружена неклассическая ВАХ.

ВАХ одной сфероидальной структуры имеет нелинейный симметричный характер (рис. 4). Характеристику можно условно разделить на три области: 1) гистерезис вблизи нуля вольт; 2) область низкой проводимости от 0.01 до 0.3 V; 3) высокопроводящая область свыше 0.3 V. Сходный характер зависимости демонстрируют варисторы на оксидах металлов [37–39], нелинейность ВАХ которых обусловлена наличием тонких высокоомных мультифазовых границ зерен, создающих потенциальные барьеры между зернами. Коэффициент нелинейности ВАХ одной сфероидальной структуры составляет величину порядка 2.1 при значениях токов 0.01 и 0.1 mA. Однако 3D-композит содержит качественные отличия от стандартных варисторов: во-первых, в структуре присутствует массивная проводящая область — сурьмяное ядро, во-вторых, ВАХ содержит гистерезис (рис. 4, a).

Как показано в работе [40], деформации структуры графена при формировании композитной структуры графен/металл приводят к появлению локализованных состояний, что значительно влияет на транспортные свойства графена. Также показано, что в тонкопленочных структурах границы зерен, а также дефекты структуры действуют как центры захвата носителей

заряда, увеличивая пороговое напряжение и уменьшая подвижность носителей [41]. Таким образом, подобный вид ВАХ 3D-композита может быть обусловлен наличием множества границ зерен на поверхности структуры, формируемых разрывами сплошности пленки и контактом различных фаз, а также вкладом проводящего ядра при достижении критического напряжения 0.3 V.

## Заключение и выводы

В настоящей работе экспериментально и теоретически показана возможность формирования двух типов композитных структур сурьма/углерод различных морфологий, состава, строения и свойств. Созданы предпосылки технологии межслоевой самосборки 2D-аллотропов слоистых прекурсоров в коллоидном растворе и расплаве. Показана определяющая роль деформации при формировании структуры и свойств композитов сурьма/углерод.

Планарные структуры представляют собой проводящую многослойную структуру графена с включениями сурьмы. 3D-композит представляет собой структуру типа „ядро–оболочка“. Оболочка — деформированная пленка сурьмы со статистически распределенными нановключениями углерода, ядро — кристаллическая серая сурьма. Нелинейность ВАХ свидетельствует о возникновении функциональных свойств 3D-композита Sb/C.

Полученные результаты могут быть использованы для расширения круга композитных материалов на основе слоистых прекурсоров, управления их морфологией и свойствами.

Выражаем благодарность Саратовскому национальному исследовательскому государственному университету им. Н.Г. Чернышевского в лице И.В. Маляра за предоставленную возможность проведения исследований на оборудовании университета.

Выражаем благодарность сотрудникам компании NT-MDT Spectrum Instruments Е.В. Лисову и С.И. Нестерову за сотрудничество и интерес, проявленный к работе.

Выражаем благодарность Центру коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета за активную поддержку работ молодых ученых.

Выражаем благодарность сотруднику кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ Д.Л. Голощапову за активное участие в обсуждении результатов.

## Список литературы

- [1] Peng Fei Zhang, Zheng Liu, Wenhui Duan, Feng Liu, Jian Wu. // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 85. P. 201410(R). doi: 10.1103/PhysRevB.85.201410
- [2] Uzengi Akturk O., Ongun Ozcelik V., Ciraci S. // *Phys. Rev. B*. 2015. Vol. 91. P. 235446. doi: 10.1103/PhysRevB.91.235446
- [3] Yuanfeng Xu, Bo Peng, Hao Zhang, Hezhu Shao, Rongjun Zhang, Hongliang Lu, David Wei Zhang, Heyuan Zhu. // *Ann. Phys. (Berlin)*. 2017. P. 1600152. doi: 10.1002/andp.201600152
- [4] Chengxue Huo, Xingming Sun, Zhong Yan, Xiufeng Song, Shengli Zhang, Zheng Xie, Ji-Zi Liu, Jianping Ji, Lianfu Jiang, Shuyun Zhou, Haibo Zeng. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 9. P. 3568. doi: 10.1021/jacs.6b08698
- [5] Ares P., Aguilar-Galindo F., Rodríguez-San-Miguel D., Aldave D.A., Sergio Díaz-Tendero, Alcamí M., Martín F., Gómez-Herrero J., Zamora F. // *Adv. Mater.* 2016. Vol. 28. N 30. P. 6332–6336. doi: 10.1002/adma.201602128
- [6] Shengli Zhang, Zhong Yan, Yafei Li, Zhongfang Chen, Haibo Zeng. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. N 10. 3112–3115 (2015). doi: 10.1002/anie.201411246
- [7] Mingwen Zhao, Xiaoming Zhang, Linyang Li. // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 16108. doi: 10.1038/srep16108
- [8] Jinghua Liang, Long Cheng, Jie Zhang, Huijun Liu. 2015. arXiv:1502.01610
- [9] Куликова Т.В., Битюцкая Л.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 1. С. 61–66.
- [10] Куликова Т.В., Битюцкая Л.А., Тучин А.В., Аверин А.А. // Перспективные материалы. 2017. Т. 3. С. 5–13.
- [11] Jiangfeng Qian, Yao Chen, Lin Wu, Yuliang Cao, Xinpeng Ai, Hanxi Yang. // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 7070–7072. doi: 10.1039/C2CC32730A
- [12] Nithya C., Gopukumar S. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 10516–10525. doi: 10.1039/C4TA01324G
- [13] Zhu Y., Han X., Xu Y., Liu Y., Zheng S., Xu K., Hu L., Wang C. // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. N 7. P. 6378–6386. doi: 10.1021/nn4025674
- [14] Wu L., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y. // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 323–328. doi: 10.1039/C3EE42944J
- [15] Zhou X., Zhong Y., Yang M., Hu M., Wei J., Zhou Z. // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 12888–12891. doi: 10.1039/C4CC05989A
- [16] Hou H., Jing M., Yang Y., Zhu Y., Fang L., Song W., Pan C., Yang X., Ji X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. N 18. P. 16189–16196. doi: 10.1021/am504310k
- [17] He M., Kravchyk K., Walter M., Kovalenko M.V. // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. N 3. P. 1255–1262. doi: 10.1021/nl404165c
- [18] Zhou X., Dai Z., Bao J., Guo Y.-G. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 13727–13731. doi: 10.1039/C3TA13438E
- [19] Luo W., Lorget S., Wang B., Bomnier C., Ji X. // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 5435–5437. doi: 10.1039/C4CC01326C
- [20] Wen Luo, Pengfei Zhang, Xuanpeng Wang, Qidong Li, Yifan Dong, Jingchen Hua, Liang Zhou, Liqiang Mai // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 304. P. 340e345. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.047
- [21] Fang Wan, Jin-Zhi Guo, Xiao-Hua Zhang, Jing-Ping Zhang, Hai-Zhu Sun, Qingyu Yan, Dong-Xue Han, Li Niu, Xing-Long Wu // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. N 12. P. 7790–7799. doi: 10.1021/acsami.5b12242
- [22] Thrinathreddy Ramireddy, Md Mokhlesur Rahman, Tan Xing, Ying Chen, Glushenkov A.M. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 4282–4291. doi: 10.1039/c3ta14643j
- [23] Ning Zhang, Yongchang Liu, Yanying Lu, Xiaopeng Han, Fangyi Cheng, Jun Chen // *Nano Res.* 2015. Vol. 8. P. 3384. doi: 10.1007/s12274-015-0838-3

- [24] *Carlos Gibaja, David Rodriguez-San-Miguel, Pablo Ares, Julio Gomez-Herrero, Maria Varela, Roland Gillen, Janina Maultzsch, Frank Hauke, Andreas Hirsch, Gonzalo Abellan, Felix Zamora* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. N 46. P. 14345–14349.  
doi: 10.1002/anie.201605298
- [25] *Мельников С.М., Розловский А.А., Шуклин А.М. и др.* Сурьма. Металлургия, 1977. 536 с.
- [26] *Adarsh Kaniyoor, Sundara Ramaprabhu* // *AIP Advances.* 2012. Vol. 2. P. 032183. doi: 10.1063/1.4756995
- [27] *Hailong Lv, Song Qiu, Guixia Lu, Ya Fu, Xiaoyu Li, Chenxi Hu, Jiurong Liu* // *Electrochimica Acta.* 2015. Vol. 151. P. 214–221. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.013
- [28] *Schwan J., Ulrich S., Batori V., Ehrhardt H.* // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 80. N 1. P. 440. doi: 10.1063/1.362745
- [29] *Shroder R., Nemanich R., Glass J.* // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41. N 6. P. 3738. doi: 10.1103/PhysRevB.41.3738
- [30] *Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* // *Phys. Rep.* 2009. Vol. 473. N 5–6. P. 51. doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003
- [31] *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. N 18. P. 187401. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401
- [32] *Cancado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C.* // *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. N 8. P. 3190–3196. doi: 10.1021/nl201432g
- [33] *Su C.Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Tang X., Tsai C.H., Li L.J.* // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. N 23. P. 5674–5680. doi: 10.1021/cm902182y
- [34] *Ferreira E.H.M., Moutinho M.V.O., Stavale F., Lucchese M.M., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A.* // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. N 12. P. 125429. doi: 10.1103/PhysRevB.82.125429
- [35] *Kawashima Y., Katagiri G.* // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 52. N 14. P. 10053. doi: 10.1103/PhysRevB.52.10053
- [36] *Kudin K.N., Bulent Ozbas, Schniepp H.C., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R.* // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. N 1. P. 36–41. doi: 10.1021/nl071822y
- [37] *Tong-Ye Li, Hong-Wang Zhao, Liang Dong, Na Guo, Yu Wang* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 035401. doi: 10.1088/0022-3727/42/3/035401
- [38] *Suresh C. Pillai, John M. Kelly, Declan E. McCormack, Raghavendra Ramesh.* // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 3926–3932. doi: 10.1039/b804793f
- [39] *Пасынков В.В., Чиркин Л.К.* Полупроводниковые приборы. СПб.: Изд-во Лань, 2001. 480 с.
- [40] *Wei Li, Yuheng He, Lin Wang, Guohui Ding, Zhao-Qing Zhang, Rolf W. Lortz, Ping Sheng, Ning Wang* // *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84. P. 045431. doi: 10.1103/PhysRevB.84.045431
- [41] *Hong-Chih Lin, Cheng-Hsiung Hung, Wei-Chen Chen, Zer-Ming Lin, Hsing-Hui Hsu, Tiao-Yuang Hunag* // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 054502. doi: 10.1063/1.3086271