

13
Модификация электронной структуры графена интеркаляцией атомов железа и кремния

© И.И. Пронин^{1,2}, С.М. Дунаевский^{3,4}, Е.Ю. Лобанова^{1,3}, Е.К. Михайленко^{1,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Петербургский институт ядерной физики им.Б.П. Константинова, Гатчина, Россия

E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2017 г.)

Методом функционала плотности проведены *ab initio* расчеты электронного строения низкоразмерных систем графен–железо–никель и графен–кремний–железо. Для системы графен/Fe/Ni(111) определены зонные структуры для разных проекций спина и полные плотности состояний валентных электронов. Энергетическое положение конуса Дирака, обусловленного p_z состояниями графена, слабо зависит от количества слоев железа, интеркалированного в межслоевой зазор между никелем и графеном. Для системы графен/Si/Fe(111) определены наиболее выгодные положения атомов кремния на железе. Внедрение кремния под графен приводит к резкому уменьшению взаимодействия атомов углерода с подложкой и в значительной степени восстанавливает электронные свойства свободного графена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-02-00387) и Минобрнауки РФ (задание 3.3161.2017 проектной части госзадания). Расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра СПбПУ.

DOI: 10.21883/FIT.2017.10.44977.130

1. Введение

Графен — двумерный материал, представляющий собой монослой углерода, уже более десяти лет находится в центре внимания исследователей. Этот интерес обусловлен уникальностью свойств графена и перспективностью его использования в самых разных сферах [1–4]. Так, в силу рекордно высокой подвижности электронов и большой длины спиновой релаксации графен часто рассматривают как основу будущей электроники и спинтроники [1–4]. Однако для достижения этих целей необходимо решить еще ряд проблем, связанных как с формированием графена на различных подложках, так и с обеспечением возможности контролируемой модификации его электронных свойств.

Одним из перспективных способов целенаправленного изменения электронных и магнитных свойств интерфейса графен/подложка является интеркаляция его атомами или молекулами других веществ, т. е. внедрение инородных частиц под графен. Для активации процесса интеркаляции, как правило, необходим отжиг предварительно нанесенной на графен пленки инородного вещества. К настоящему времени имеется целый ряд работ, демонстрирующих большой потенциал данного способа модификации графена. Так, например, интеркаляция графена благородными металлами [5,6] или атомами

водорода [7] может быть использована для уменьшения взаимодействия между графеном и подложкой, вплоть до восстановления электронных свойств свободного графена. В то же время интеркаляция щелочными металлами является эффективным средством управления уровнем электронного допирования графена [8]. Наконец, интеркаляция графена атомами ферромагнитных металлов может приводить к появлению у него магнитных свойств [9]. Этот способ также весьма перспективен для изготовления структур типа графен/ферромагнитный металл, обладающих перпендикулярной магнитной анизотропией [10–12]. Ввиду того, что такие структуры представляют большой научный и практический интерес, графен, сформированный на поверхности магнитных металлов стал объектом активных исследований в последние годы.

Наибольшее внимание уделялось системе графен/Ni(111) [13–19], что в значительной степени обусловлено возможностью формирования высококачественного графена на никеле методом химического осаждения из газовой фазы. Экспериментальное и теоретическое исследование графена на никеле показало, что наличие подложки оказывает существенное влияние на его электронную структуру. По сравнению со структурой графита она сдвинута в сторону больших энергий связи на 2 eV. Это обусловлено гибридизацией d состояний Ni

с p_z состояниями графена [13]. Вследствие сильного взаимодействия графена с металлической подложкой происходит значительная модификация электронной структуры графена и разрушение линейной дисперсионной зависимости p_z состояний графена вблизи точки K зоны Бриллюэна.

Влияние интеркаляции железа на атомное строение, электронную структуру и магнитные свойства интерфейса графен/Ni(111) исследовалось в работах [9,20,21]. Внедрение под графен одного монослоя (ML) атомов железа резко меняет магнитный отклик графенового слоя и повышает магнитный момент атомов углерода, что объясняется образованием высоко спин-поляризованного $3d_{z^2}$ состояния квантовой ямы в тонком слое железа [9]. Дальнейшая модификация свойств системы может быть проведена с помощью последующей интеркаляции межслоевого зазора графен/железо атомами кремния [22,23]. Оказалось, что таким способом можно синтезировать различные силициды с разнообразными свойствами, которые хорошо защищены графеном от воздействия агрессивных сред. При этом, согласно данным, полученным методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, взаимодействие графена с подложкой существенно ослабляется. Однако исследований атомного строения формирующейся системы графен–кремний–железо и расчетов ее электронной структуры до сих пор не проводилось.

Целью настоящей работы было восполнить этот пробел. Методом функционала плотности (DFT) мы впервые изучили эволюцию электронного строения интерфейса графен/Ni(111) в процессе его интеркаляции железом и кремнием, определили места наиболее выгодного в энергетическом отношении положения атомов кремния в межслоевом пространстве графен–железо и выяснили причину ослабления взаимодействия графена с подложкой при его интеркаляции кремнием. Для суперъячеек, моделирующих указанные системы, вычислялись спектры $E_\sigma(k)$ и плотности состояний $g(E)$, что позволило найти их полные энергии.

2. Метод расчета

Все расчеты были выполнены из первых принципов в рамках DFT и метода псевдопотенциала, реализованного в пакете Quantum Espresso 5.4.0 [24]. Для функционала обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное разложение (GGA) и псевдопотенциалы PBE [24]. В разложении волновых функций валентных электронов учитывались плоские волны с энергией до 200 Ry. Для самосогласованных вычислений использовали Monkhorst-Pack разбиение зоны Бриллюэна на $7 \times 7 \times 2$ k -точек в случае системы графен–железо–никель и $8 \times 8 \times 1$ точек в случае системы графен–кремний–железо. Начальные конфигурации валентных электронов имели вид: $2s^2p^2$ (C), $3s^2p^63d^84s^2$ (Ni), $3s^2p^63d^84s^2$ (Fe), $3s^2p^2$ (Si). Суперъячейки моделируемых систем представлены в следующем разделе. Для всех атомных конфигураций была проведена структурная оптимизация. Численные расчеты

выполнены с использованием вычислительного кластера Суперкомпьютерного центра СПбПУ.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Система графен–никель (Gr/Ni). Как уже отмечалось выше, эта система достаточно хорошо изучена, и взаимное положение атомов углерода и никеля надежно установлено. В частности, в слое графена имеется два типа атомов углерода, локализованных над атомами никеля верхнего слоя (положения *top*) и в углублениях между атомами Ni, соответствующих FCC-упаковке (положения *fcc*) [18,21]. Именно такая структурная модель и использовалось нами при расчетах (рис. 1, *a*). Поверхностный слой Ni(111) моделировался двумерной гексагональной решеткой с постоянной, равной 2.42 Å. Расстояние между слоями атомов никеля и углерода в соответствии с данными работы [21], было выбрано равным 2.13 Å. Элементарная суперъячейка моделируемой структуры графен–никель включала в себя два атома углерода и 7 атомов никеля (по одному атому на слой). Ширина вакуумного зазора между соседними суперъячейками, составленными из указанных выше слоев, была выбрана равной 14 Å.

Результаты расчета зонной энергетической структуры $E_\sigma(k)$ представлены на рис. 2, *a*. В правой части рисунков приведены соответствующие плотности электронных состояний $g_\sigma(E)$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [13,14,19]. Так

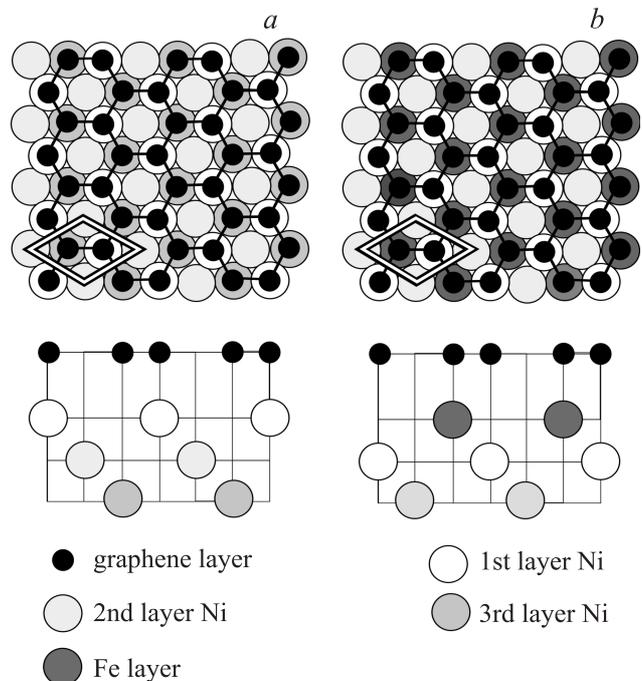


Рис. 1. Атомные структуры систем Gr/Ni(111) (*a*) и Gr/Fe/Ni(111) (*b*). Атомы углерода, никеля и железа на видах сверху и сбоку показаны разными кружками. На видах сверху пунктиром выделены „поверхностные“ элементарные ячейки.

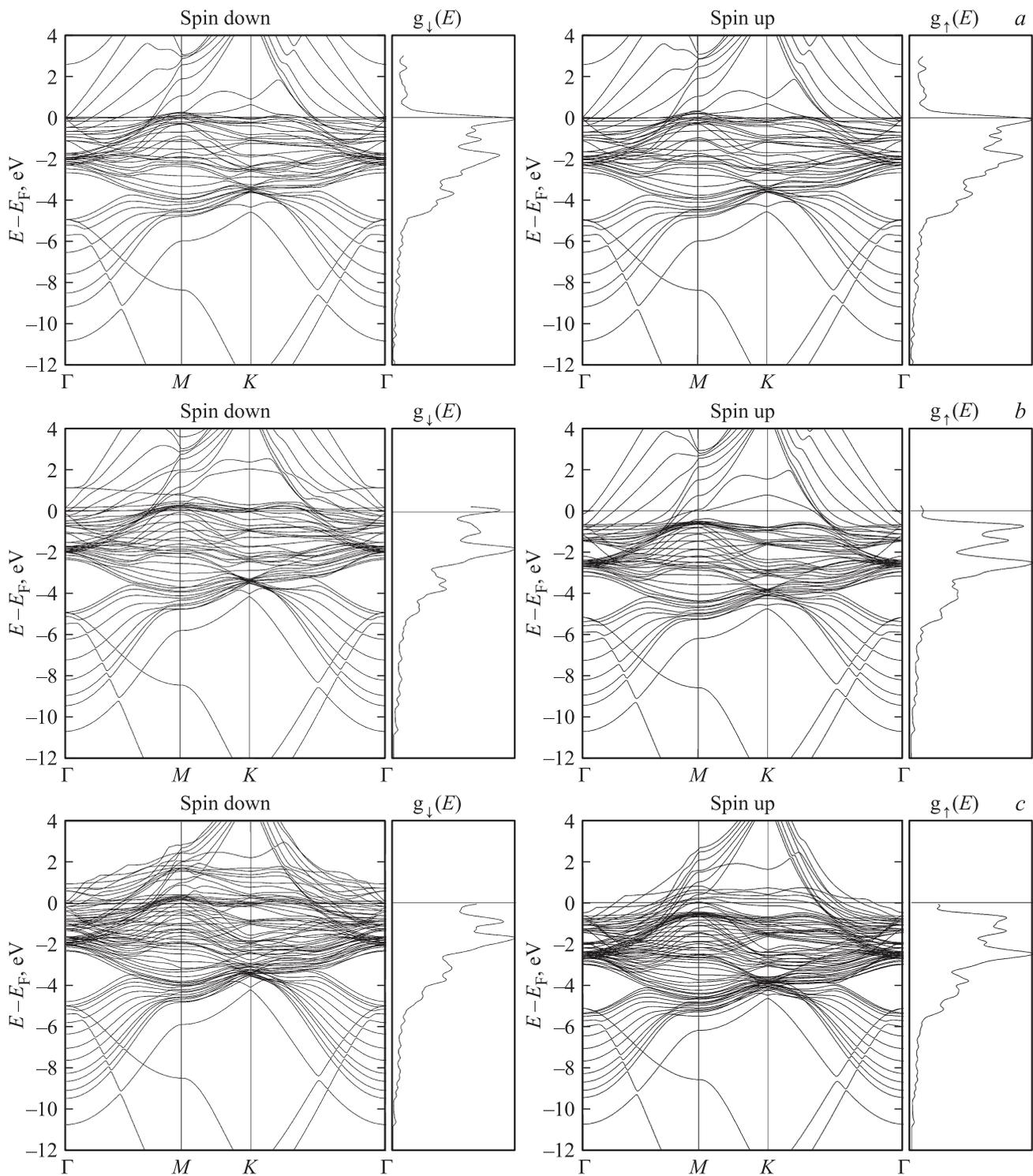


Рис. 2. Энергетический спектр $E_{\sigma}(\mathbf{k})$ и DOS систем Gr/Ni(111) (a), Gr/1MLFe/Ni(111) (b) и Gr/5MLFe/Ni(111) (c). Здесь σ — спиновый индекс, принимающий два значения „up“ и „down“.

же, как и в работе [19], зонная структура оказалась слабо зависящей от ориентации спина. Специфика электронного строения данной системы определяется двумя факторами: во-первых, легированием графена s и p электронами никеля, что приводит к смещению конуса Дирака в область больших энергий связи; во-вторых,

перекрытием p_z орбиталей углерода с $3d$ орбиталями никеля по энергии и в пространстве, как прямом, так и обратном, что приводит к появлению в окрестности точки K зоны Бриллюэна нескольких гибридных состояний, соответствующих перекрытию разных $3d$ орбиталей атомов никеля с p_z орбиталями атомов углерода, нахо-

дящихся в разных положениях (*top* и *fcc*) [19]. Поскольку образующиеся гибридные орбитали обладают различной симметрией, вырождение электронных состояний в точке *K* снимается.

Для удобства сопоставления результатов расчета с экспериментом из полученных данных зонной энергетической структуры был выделен вклад p_z состояний углерода, который приведен на рис. 3, *a* для двух проекций спина. Видно, что конус Дирака p_z -состояний графена, действительно, сдвинут относительно энергии Ферми на 4.4 eV, что согласуется как с имеющимися экспериментальными данными [22,23], так и с результатами предыдущих расчетов [14,19].

3.2. Система графен–железо–никель (Gr/Fe/Ni). В работах [9,21,23] было показано, что пленки железа, интеркалированные в межслоевой зазор между никелем и графеном, являются псевдоморфными и воспроизводят *fcc* структуру подложки Ni(111). При этом, согласно данным [9] взаимное положение атомов углерода и железа такое же, как и в системе Gr/Ni(111) (рис. 1, *b*). Однако наряду с конфигурацией *top-fcc* на некоторых участках поверхности могут существовать и домены графена, в которых атомы углерода занимают позиции *bridge-top* [21]. Имеющиеся в литературе расчеты зонной энергетической структуры данной системы были проведены лишь для интеркаляции графена одним монослоем железа [9]. В настоящей работе мы расширили этот диапазон до пяти монослоев. Используемая структурная модель показана на рис. 1, *b*. Расстояние между верхним слоем атомов железа и графеном в соответствии с данными работы [21], было принято равным 2.07 Å. Элементарная суперячейка моделируемой структуры включала в себя два атома углерода, от одного до пяти атомов железа (по одному атому на слой) и семь атомов никеля.

Вначале были вычислены полные энергии системы для конфигураций с одним монослоем железа на графене (1 ML Fe/Gr/Ni) и с одним монослоем железа, интеркалированным под графен (Gr/1 ML Fe/Ni). Для первой из них энергия оказалась выше, чем для второй на 2 eV. Это подтверждает вывод о том, что процесс интеркаляции графена железом, действительно, является энергетически выгодным.

Результаты расчета зонной структуры системы Gr/1 ML Fe/Ni(111) представлены на рис. 1, *b*. Они хорошо согласуются с результатами работы [9]. Из сопоставления данных рис. 1, *a* и *b* видно, что в отличие от системы графен–никель, где зонная структура слабо менялась при изменении направления проекции спина, в данном случае разница между соответствующими дисперсионными кривыми становится существенной и проявляется особенно ярко вблизи уровня Ферми. При этом, если электронная зонная структура, построенная для проекции спина „вниз“ („down“), почти одинакова для обеих систем (за исключением некоторых малых сдвигов энергии p_z -состояний графена и интерфейсных состояний), то для противоположной проекции спина („up“) структура зон заметно отличается.

Результаты, иллюстрирующие эволюцию зонной структуры системы с увеличением числа слоев железа, интеркалированных между графеном и никелем, представлены на рис. 2, *c*. Видно, что увеличение количества

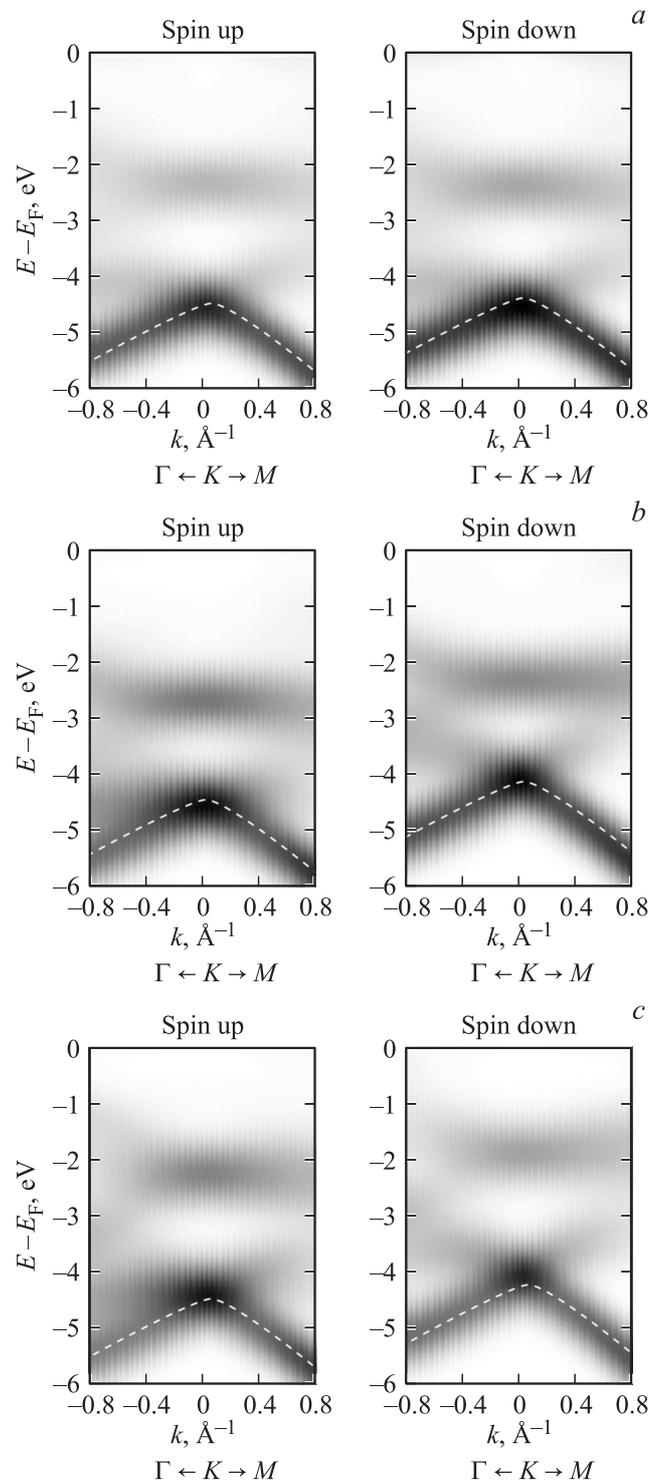


Рис. 3. Вклад p_z состояний атома углерода в положении *top* для двух различных проекций спина в $E_\sigma(\mathbf{k})$ систем Gr/Ni(111) (*a*), Gr/1 MLFe/Ni(111) (*b*) и Gr/5 MLFe/Ni(111) (*c*). Величина вклада пропорциональна интенсивности темного тона.

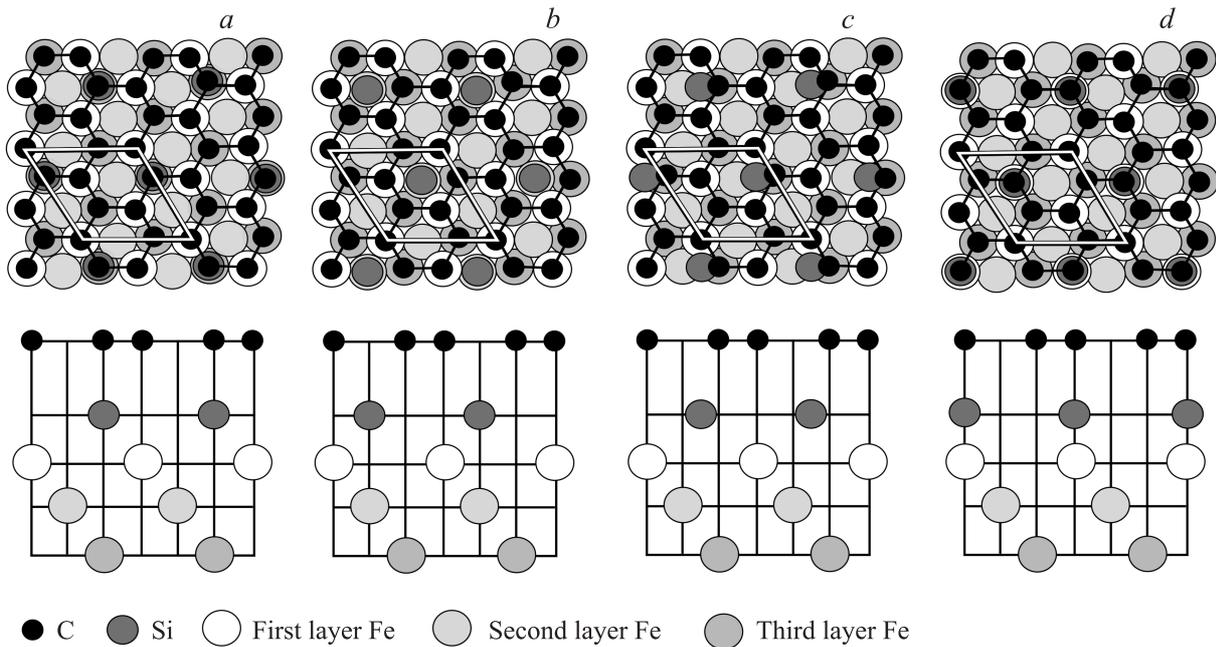


Рис. 4. Взаимное расположение атомов в суперъячейках системы Gr/Si/Fe(111) для случаев локализации атомов кремния *fcc* (a), *hcp* (b), *bridge* (c), *top* (d) относительно атомов железа.

слоев железа не оказывает существенного влияния на электронные состояния графена. Основные изменения связаны лишь с усилением вклада $3d$ состояний железа. Этот вывод подтверждается также данными рис. 3, *b* и *c*, на которых показаны вклады в спектр $E_{\sigma}(\mathbf{k})$ p_z состояний углерода. Видно, что увеличение количества интеркалированного железа в диапазоне от одного до пяти монослоев Fe почти не оказывает влияния на энергетическое положение p_z состояний графена. Однако для состояний со спином вверх конус Дирака оказывается сдвинутым к большим энергиям связи на ~ 0.5 eV по сравнению с состояниями со спином вниз.

3.3. Система графен – кремний – железо (Gr/Si/Fe). Эта система исследовалась лишь в экспериментальной работе [23]. Было показано, что имеются две фазы интеркалированного кремния, которые соответствуют поверхностному силициду Fe_3Si , локализованному под графеном, и твердому раствору кремния в железе. Кроме того, было обнаружено, что при формирова-

нии Fe_3Si появляется новая картина дифракции медленных электронов типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Однако взаимное расположение атомов кремния и железа так и осталось невыясненным. Поэтому на первом этапе расчетов, опираясь на отмеченные факты, мы попытались определить места локализации интеркалированных атомов кремния.

При анализе возможных конфигураций системы мы учитывали следующие требования к суперъячейке: во-первых, чтобы соответствовать структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, в плоскости XY она должна иметь в три раза большую площадь, чем ячейка системы Gr/Fe/Ni, и должна быть повернута относительно нее на угол 30° ; во-вторых, должно выполняться условие стехиометрии поверхностного силицида железа, в соответствии с которым поверхностная плотность интеркалированных атомов кремния должна быть в три раза меньше плотности атомов железа в слое Fe(111). Этим требованиям удовлетворяют четыре конфигурации атомов кремния на железе: (*fcc*, *hcp*, *top* и *bridge*) (рис. 4). Кроме

Геометрические параметры и полные энергии исследуемых суперъячеек системы Gr/Si/Fe. Обозначения конфигураций соответствуют рис. 4

Суперъячейка	Расстояние между атомом Si и соответствующим атомом Fe			Расстояние между атомом Si и соответствующим атомом C,						Полная энергия суперъячейки, eV
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	
a	1.64	1.64	1.64	2.80	2.82	2.80	2.80	2.80	2.80	-10212.92
b	1.62	1.59	1.59	2.44	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	-10212.48
c	1.35	1.64	1.64	2.21	2.16	2.21	2.21	2.21	2.21	-10211.93
d	1.87	1.54	1.54	2.32	2.47	2.47	2.49	2.49	2.47	-10211.29

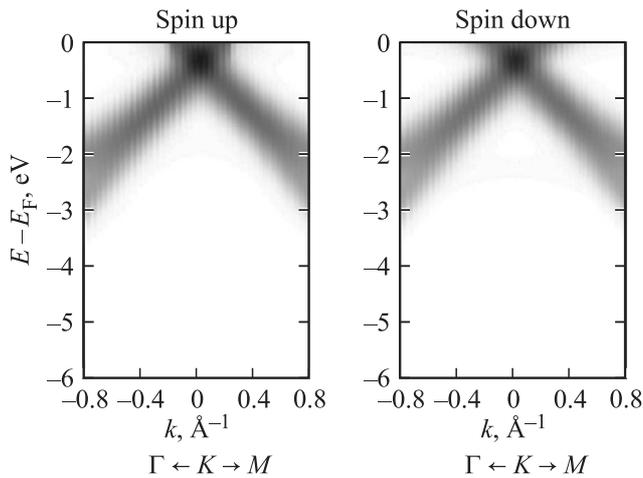


Рис. 5. Вклад p_z состояний атома углерода в положении top в $E_\sigma(\mathbf{k})$ для оптимизированной атомной структуры Gr/Si/Fe.

того, предполагалось, что внедрение атомов кремния под графен не меняет взаимного положения атомов углерода относительно железа, и поэтому атомы углерода остаются в прежних положениях $top-fcc$. Таким образом, рассматриваемые суперъчейки включали в себя шесть атомов углерода, один атом кремния и четыре слоя атомов железа (по три атома Fe на слой) (рис. 4).

Для каждой из указанных выше конфигураций были оптимизированы расстояния между атомами кремния и железа, а также графена и кремния. Результаты геометрической оптимизации приведены в таблице. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что для всех рассмотренных структур оптимальное расстояние между слоями кремния и железа существенно различается. Причем верхний слой атомов железа, контактирующий с кремнием, для конфигураций 4c и 4d оказывается гофрированным. В то же время расстояние между графеном и кремнием существенно увеличивается по сравнению с аналогичным параметром для систем Gr/Ni и Gr/Fe. Для различных конфигураций полученные значения лежат в диапазоне 2.208–2.826 Å. Наибольшее расстояние между кремнием и графеном соответствует структуре, представленной на рис. 4, а. При этом величина гофрировки слоя графена не превышает 0.02 Å.

Далее для каждой из рассмотренных конфигураций были рассчитаны полные энергии суперъчеек, соответствующие оптимальным геометрическим параметрам (см. таблицу). Видно, что энергетически наиболее выгодной является структура, представленная на рис. 4, а. Таким образом, результаты проведенных расчетов показали, что в системе Gr/Si/Fe интеркалированные атомы кремния занимают fcc положения относительно атомов железа и находятся на расстоянии 1.64 Å от плоскости Fe(111). При этом графен оказывается удаленным от слоя атомов кремния на 2.8 Å, что значительно превышает соответствующие значения (2.13 и 2.07 Å) для рассмотренных ранее систем Gr/Ni и Gr/Fe. Увеличение расстояния между атомами углерода и подложкой долж-

но приводить к ослаблению взаимодействия графена с нижележащим слоем.

Результаты расчетов электронного строения оптимизированной атомной структуры Gr/Si/Fe иллюстрируются рис. 5, на котором представлены вклады p_z состояний углерода в спектр $E_\sigma(\mathbf{k})$. Видно, что для обеих проекций спина интеркаляция графена кремнием приводит к существенному сдвигу конуса Дирака в область меньших энергий связи, т.е. электронная структура графена в значительной степени восстанавливается и становится сходной со структурой квазисвободного графена. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными в работе [23] методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, и объясняется ослаблением связи графена с подложкой из-за уменьшения перекрытия волновых функций атомов углерода и кремния при увеличении расстояния между ними.

4. Заключение

В настоящей работе методом DFT впервые изучена эволюция электронного строения системы Gr/Fe/Ni(111) с увеличением количества N слоев атомов железа, интеркалированных в межслоевое пространство графен–никель. Для $N = 1–5$ ML Fe рассчитаны зонные структуры для разных проекций спина и полные плотности состояний валентных электронов. Энергетическое положение конуса Дирака, обусловленного p_z состояниями графена, слабо зависит от N .

Для интеркаляционной системы Gr/Si/Fe(111) с частичным заполнением монослоя кремния (сверхструктура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) впервые определены места наиболее выгодного в энергетическом отношении положения атомов кремния в межслоевом пространстве графен–железо. Атомы кремния занимают fcc положения относительно атомов железа и находятся на расстоянии 1.64 Å от плоскости Fe(111). При этом графен оказывается удаленным от слоя атомов кремния на 2.8 Å, что значительно превышает соответствующие значения 2.13 и 2.07 Å для систем Gr/Ni(111) и Gr/Fe(111). Обнаруженное увеличение расстояния между атомами углерода и подложкой приводит к существенному сдвигу конуса Дирака в область меньших энергий связи и в значительной степени восстанавливает электронную структуру квазисвободного графена.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
- [2] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet. Surf. Sci. **603**, 1841 (2009).
- [3] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J.S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S.J. Kim, G.H. Ryu, H.-A.-S. Shin, Z. Lee, B.H. Hong, S. Cho. ACS Nano **8**, 950 (2014).
- [4] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, D. Marchenko, P. Hlawenka, P.S. Mandal, O. Rader. Nature Comm. **6**, 7610 (2015).
- [5] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. Phys. Rev. B **62**, 13202 (2000).

- [6] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035405 (2001).
- [7] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [8] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima. *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
- [9] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Y.S. Dedkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534 (2011).
- [10] N. Rougemaille, A.T. N'Diaye, J. Coraux, C. Vo-Van, O. Fruchart, A.K. Schmid, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142403 (2012).
- [11] J. Coraux, A.T. N'Diaye, N. Rougemaille, C. Vo-Van, A. Kimouche, H.X. Yang, M. Chshiev, N. Bendiab, O. Fruchart, A.K. Schmid. *Phys. Chem. Lett.* **3**, 15, 2059 (2012).
- [12] A.D. Vu, J. Coraux, G. Chen, A.T. N'Diaye, A.K. Schmid, N. Rougemaille. *Sci. Reports* **6**, 24783 (2016).
- [13] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [14] Yu.S. Dedkov, M. Fonin. *New J. Phys.* **12**, 125004 (2010).
- [15] А.А. Попова (Рыбкина), А.М. Шикин, Д.Е. Марченко, А.Г. Рыбкин, О.Ю. Вилков, А.А. Макарова, А.Ю. Варыхалов, О. Радер. *ФТТ* **53**, 2409 (2011).
- [16] S.M. Kozlov, F. Viñes, A. Görling. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13, 7360 (2012).
- [17] Y. Matsumoto, S. Entani, A. Koide, M. Ohtomo, P.V. Avramov, H. Naramoto, K. Amemiya, T. Fujikawa, S. Sakai. *J. Mater. Chem. C* **1**, 5533 (2013).
- [18] D.E. Parreiras, E.A. Soares, G.J.P. Abreu, T.E.P. Bueno, W.P. Fernandes, V.E. de Carvalho, S.S. Carara, H. Chacham, R. Paniago. *Phys. Rev. B* **90**, 155454 (2014).
- [19] Yu. Dedkov, E. Voloshina. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 303002 (2015).
- [20] Yu.S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, C. Laubschat. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022509 (2008).
- [21] E.A. Soares, G.J.P. Abreu, S.S. Carara, R. Paniago, V.E. de Carvalho, H. Chacham. *Phys. Rev. B* **88**, 165410 (2013).
- [22] O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachov, L.V. Yashina, A.V. Generalov, K. Borygina, N.I. Verbitskiy, A. Grüneis, D.V. Vyalikh. *Nature Sci. Rep.* **3**, 2168 (2013).
- [23] G.S. Grebenyuk, O.Yu. Vilkov, A.G. Rybkin, M.V. Gomoyunova, B.V. Senkovskiy, D.Yu. Usachov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 715 (2017).
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).