

13,12

Влияние степени покрытия углеродом на возможность формирования твердого раствора внедрения в подповерхностном слое железа (001) и (111)

© И.В. Мутигуллин^{1,2}, Д.И. Бажанов¹, А.С. Илюшин¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Вычислительный центр им. А.А. Дородницына РАН, Москва, Россия

E-mail: mutigullin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 7 июня 2010 г.)

Методом расчетов из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности проведено теоретическое исследование взаимодействия атомов углерода в зависимости от степени покрытия поверхностей (001) и (111) железа углеродом. Впервые установлено, что последовательное заполнение атомами углерода верхнего слоя поверхности приводит в результате их группового взаимодействия к внедрению части атомов в подповерхностный слой железа, что дает возможность формирования твердого раствора внедрения. Показано, что высокая степень покрытия углеродом поверхности (001) приводит к значительному понижению энергетического барьера для процесса диффузии атома углерода в подповерхностный слой по сравнению с величиной диффузионного барьера для одиночного атома.

1. Введение

В последние годы большой интерес научной общест-венности вызывает проблема контролируемого синтеза углеродных нанонитей (нанотрубок, нановолокон). Одним из важных вопросов в этой области является использование металлических катализаторов. Экспериментально установлено, что выбор металла-катализатора сильно влияет на морфологию и количество выращиваемых нанонитей [1–3]. Так, в [1] синтезировались одностенные углеродные нанотрубки при помощи импульсной лазерной абляции при температуре 1200°C. Количество синтезированных нанотрубок зависело от использовавшегося катализатора следующим образом: NiCo > Ni ~ NiFe ≫ Co ~ Fe > Pd ~ Pt. В [2] выращивали упорядоченные нанотрубки путем осаждения из газовой фазы, при этом было показано, что нанотрубки, выращенные на никелевой пленке, наиболее ровные и имеют четкое направление роста, перпендикулярное поверхности пленки, в то время как нанотрубки, выращенные на железе и кобальте, были кривыми и скрученными. В [3] получали одностенные углеродные нанотрубки путем электродугового синтеза на частицах металлических катализаторов [3], в качестве которых применялись бинарные смеси железа и никеля с различной концентрацией компонентов. Оказалось, что наибольшее количество углеродных нанотрубок образуется при использовании в качестве катализатора смесей с высоким содержанием никеля (соотношение Fe:Fi = 1:3 и 1:1).

Для объяснения влияния металлов-катализаторов на рост нанотрубок предлагались различные модели (механизмы) роста углеродных нанонитей. Среди наиболее известных можно назвать модель твердая фаза–жидкость–твердая фаза, предложенную в [4], механизм карбидного цикла [5] и другие [6,7]. Механизм карбидно-

го цикла представляется наиболее перспективным для объяснения результатов низкотемпературного синтеза углеродных нанотрубок на таких катализаторах, как железо и никель. Этот механизм включает в себя два основных этапа. На первой этапе, названном авторами химическим, происходит каталитическое разложение углеводорода на поверхности металлической частицы с образованием атомов углерода, которые диффундируют в объем частицы, растворяясь там до достижения предельного значения концентрации. На втором, физическом этапе образуются центры кристаллизации (зародыши) фазы графита на поверхности металлической частицы, происходит миграция атомов углерода к этим центрам через объем частицы и рост углеродных нанонитей. Очевидно, что в рамках данной модели атомы углерода взаимодействуют как с поверхностью частицы катализатора, так и с ее объемом. В этой связи особенности данного взаимодействия как на поверхности, так и в кристаллическом массиве катализатора могут оказывать влияние на рост углеродных нанотрубок.

Удобным и надежным инструментом для изучения особенностей указанного выше взаимодействия на атомарном уровне являются теоретические *ab initio* расчеты. Однако в настоящее время известно лишь небольшое число теоретических работ, посвященных исследованию поведения одиночных атомов углерода в кристаллическом объеме и на поверхности таких металлов-катализаторов, как железо или никель [8–10]. В частности, *ab initio* методом исследовалась растворимость одиночных атомов углерода в кристаллическом объеме железа и никеля в работах [8,9], в которых показано, что атомы углерода располагаются в октаэдрических пустотах в ячейках этих металлов. В то же время результаты проведенных нами *ab initio* расчетов свидетельствуют о том, что одиночным атомам углерода

внедряться в эти позиции энергетически не выгодно [10]. Энергия растворимости атома углерода в октапоре ОЦК-железа оказалась равной 0.27 eV, а в октапоре ГЦК-никеля — 0.79 eV. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее *ab initio* методом в работах [8] и [9] соответственно. Кроме того, нами была обнаружена корреляция между величиной энергии растворимости углерода в металле и количеством синтезируемых углеродных нанотрубок [10]. Все изложенное выше свидетельствует о том, что процесс внедрения атома углерода в кристаллический объем железа или никеля может определяться его кинетикой. *Ab initio* расчеты [8] позволили оценить величину диффузионного барьера для перемещения атома углерода из одной октапоры в соседнюю в кристаллическом массиве железа. Она оказалась равной 0.86 eV. Величина диффузионного барьера для никеля была получена в [9] и оказалась равной 1.62 eV. Таким образом, диффузионный барьер для обоих металлов оказался большой величиной. В [11] методом *ab initio* молекулярной динамики показано, что процесс диффузии отдельного адатома углерода с поверхностей железа (001) и (110) в подповерхностный слой является энергетически невыгодным. Диффузионные барьеры для этого процесса (1.18 и 1.47 eV в случае поверхностей (001) и (110) соответственно) значительно выше, чем для обратного процесса (0.56 и 0.28 eV соответственно). Таким образом, октаэдрическая позиция внедрения в подповерхностном слое является менее стабильной, чем позиция адсорбции на поверхности. Аналогичный результат был получен и в [12]. В то же время расчеты из первых принципов продемонстрировали наличие сильной связи адатомов углерода с различными низкоиндексными поверхностями железа [11] и никеля [134], на которых адатомы предпочитают располагаться в междоузлиях. Энергии адсорбции атома углерода, полученные в этих работах, велики; так, для железа они оказались равными -8.33 и -7.92 eV для поверхностей (001) и (110) соответственно [11]. Экспериментально было установлено, что адатомы углерода, адсорбированные в междоузлиях на поверхностях (001) железа и никеля, могут приводить к реконструкции поверхности и формировать сложные разреженные структуры: $c(2 \times 2)$ [14] и $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ [15] на железе (001), $p4g(2 \times 2)$ на никеле (001) [16]. Это поведение углерода кардинально отличается от поведения адатомов различных металлов на металлических поверхностях, формирующих компактные структуры — кластеры [17,18]. В этой связи представляет интерес изучение коллективного поведения взаимодействующих атомов углерода на поверхностях металлов. Нами проводилось *ab initio* исследование взаимодействия димерной пары углерода на поверхности железа, и было установлено, что атомы углерода в положении ближайших соседей на поверхности железа (001) расталкиваются [19].

Таким образом, можно заключить, что представленные результаты теоретических и экспериментальных исследований демонстрируют сложный характер взаимодействия одиночных атомов углерода с металлами как в

объеме, так и на поверхности, который пока не вписывается ни в одну из моделей роста углеродных нанотрубок. В частности, согласно механизму карбидного цикла [5], после диссоциации углеводородов на поверхности каталитической частицы атомы углерода должны проникать в объем этой частицы, образуя карбид или твердый раствор внедрения. Следовательно, имеющиеся на данный момент результаты теоретических исследований одиночных атомов не согласуются с механизмом карбидного цикла. Таким образом, необходимым является проведение исследований, учитывающих коллективное взаимодействие атомов углерода.

В настоящей работе с помощью метода *ab initio* молекулярной динамики проведены расчеты энергетики структур углерода, представляющих собой монослой углерода, адсорбированные на поверхности железа (001) и (111) в зависимости от концентрации углерода. Показано, что при высоких степенях покрытия углерода на поверхностях железа (001) и (111) в результате группового взаимодействия атомы углерода внедряются в октапоры подповерхностных слоев этих поверхностей.

2. Метод

Для изучения взаимодействия атомов углерода друг с другом и с атомами подложки на поверхностях (001) и (111) ферромагнитного ОЦК-железа были проведены *ab initio* молекулярно-динамические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [20]. Для расчетов применялся программный комплекс VASP [21]. Для релаксации сил, действующих на ионы, использовался метод сопряженных градиентов. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 eV, при этом остаточные силы, действующие на ионы, были меньше 0.01 eV/Å. Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 eV. Представленные значения для перечисленных параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности полученных результатов.

Энергия связи углеродных структур в расчете на один адатом углерода E_b на поверхностях железа рассчитывалась по формулам

$$E_b = \frac{1}{N} (E_{Me+C} - E_{Me}) - (E_{ad} + E_C), \quad (1)$$

где E_{Me} — полная энергия металлической ячейки, E_{Me+C} — полная энергия металлической ячейки с атомами углерода, а E_C — энергия свободного атома углерода, N — количество адатомов углерода в рассматриваемой системе, а E_{ad} — энергия адсорбции атома углерода, рассчитанная по формуле

$$E_{ad} = E_{Me+C} - E_{Me} - E_C. \quad (2)$$

Структура поверхностей моделировалась с помощью периодических суперъячеек. Для расчетов на поверхности (001) использовались суперъячейки размерно-

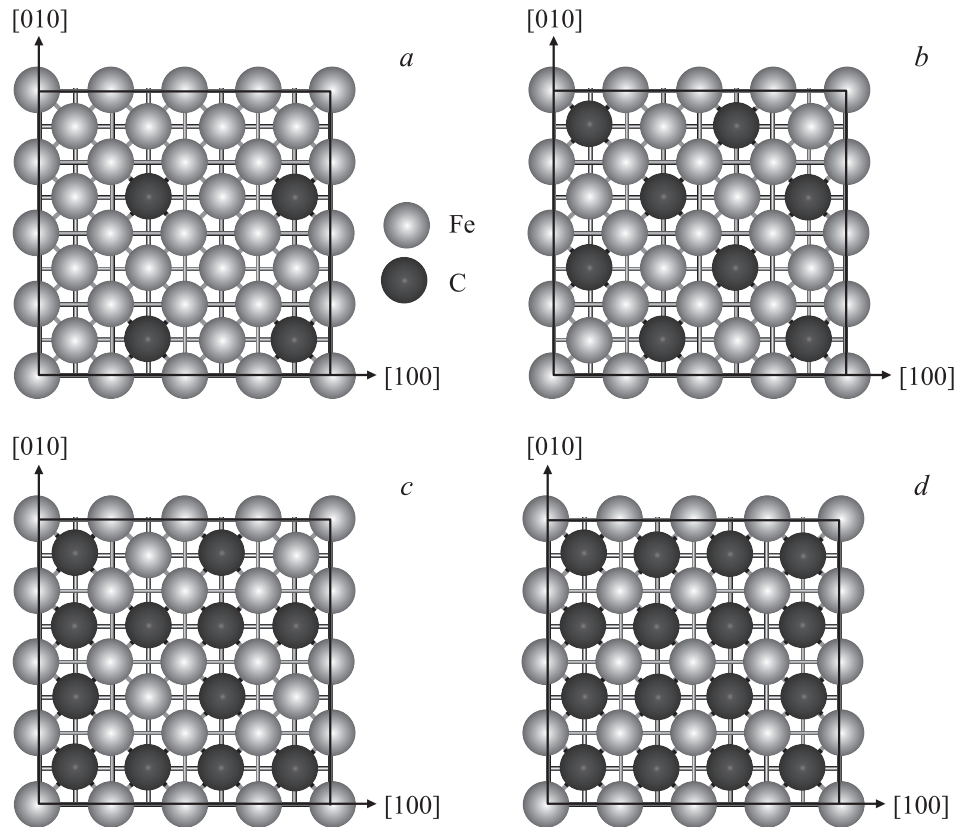


Рис. 1. Различные степени заполнения поверхности железа (001) углеродом (в единицах монослоя). a — $1/4$, b — $1/2$, c — $3/4$, d — 1 .

тью $2 \times 2 \times 11$ (11 слоев по 4 атома в слое), для расчетов на поверхности (111) использовалась суперъчейка размерностью $3 \times 3 \times 5$ (5 слоев по 9 атомов в слое). В том случае, когда ячейка состояла всего из 5 слоев, было необходимо корректно воспроизвести электронную структуру объема. С этой целью атомы, составляющие два нижних слоя, фиксировались в идеальных положениях, а верхние три слоя релаксировались. Толщина вакуумного слоя выбиралась таким образом, чтобы две поверхности, образованные заданной ячейкой, не взаимодействовали друг с другом из-за периодических граничных условий. Расчеты электронной структуры осуществлялись интегрированием в зоне Бриллюэна с использованием k -сетки, построенной по методу Монкхорста-Пака [23]. Размерность k -сетки для поверхности (001) была выбрана $4 \times 4 \times 1$, а для поверхности (111) — $3 \times 3 \times 1$.

3. Результаты и их обсуждение

Прежде чем рассматривать коллективное взаимодействие атомов углерода на поверхностях железа, мы исследовали особенности взаимодействия одиночных атомов углерода с металлической подложкой и друг с другом [19,24]. Данное исследование позволит в дальнейшем сравнить поведение атомов углерода в зависимости от их концентрации на поверхности металла. При изуче-

нии свойств адгезии одиночного атома углерода, адсорбированного в четырехкоординированном междоузлии на поверхности железа (001), было установлено наличие сильной связи атома с поверхностью (энергия адгезии такого атома составила -8.29 eV). Расчеты энергии связи углеродной димерной пары на поверхности (001) железа показали, что размещение атомов углерода в положениях ближайших соседей приводит к их взаимному отталкиванию, а наиболее стабильным размещением для димерной пары на поверхности (001) оказалось положение вторых ближайших соседей (энергия связи порядка -0.01 eV). Исследование стабильности углеродных кластеров, сформированных из 3 и 4 атомов, на поверхности железа (001) показало, что наиболее стабильными являются некомпактные кластеры, в которых атомы углерода располагаются в положениях вторых соседей [24]. Наличие отталкивания должно приводить к некомпактному расположению атомов углерода при увеличении концентрации углерода в пределах одного полного монослоя на поверхности железа.

В этой связи нами были последовательно рассмотрены четыре варианта однородного расположения атомов углерода на поверхности железа (001), соответствующие постепенному увеличению концентрации углерода от $1/4$ монослоя до 1 полного монослоя (рис. 1). Для всех рассмотренных монослоев были рассчитаны энергии связи и адгезии, представленные в табл. 1. Энергия

Таблица 1. Энергии связи и адгезии монослоев различной концентрации на поверхностях железа (001) и (111)

Поверхность Fe	Степень заполнения монослоя	Энергия связи, eV [19]	Энергия адгезии, eV
(001)	1	0.54	-6.67
	3/4	0.15	-7.33
	1/2	-0.04	-8.03
	1/4	0.19	-7.99
(111)	1	-0.19	-6.83
	2/3	-0.10	-6.91
	1/3	-0.25	-7.21

связи сильно разреженного монослоя, соответствующего 1/4 полного монослоя углерода, оказалась положительной и равной 0.19 eV, а энергия адгезии для этого случая составила -7.99 eV, что близко к энергии адгезии одиночного атома. Таким образом, эта углеродная структура нестабильна, несмотря на наличие сильной связи с металлической поверхностью. Дальнейшее увеличение концентрации углерода до монослоя, соответствующего 1/2 полного монослоя, привело к увеличению энергии связи до -0.04 eV, что указывает на стабилизацию данной структуры на поверхности железа (001). Энергия адгезии этой структуры не сильно отличается от энергии адгезии 1/4 монослоя и составляет -8.03 eV. Заметим, что геометрия этой структуры соответствует реконструкции углерода $c(2 \times 2)$, наблюдавшейся на поверхности железа (001) с помощью дифракции низкоэнергетических электронов [14]. Дальнейшее увеличение концентрации углерода, соответствующее формированию 3/4 монослоя, привело к понижению энергии связи до 0.15 eV и энергии адгезии до -7.33 eV. Последующее увеличение концентрации углерода и формирование полного монослоя, в котором атомы углерода занимают все междоузлия на поверхности железа и располагаются в положениях первых соседей друг относительно друга, привело к значительному увеличению положительного значения энергии связи (0.54 eV) и уменьшению энергии адгезии (-6.67 eV). Таким образом, можно заключить, что проведенные расчеты показали, что энергетически выгодным оказалось равномерное заполнение разреженного монослоя, соответствующего половине полного монослоя. В этом случае все атомы углерода располагаются в положениях вторых ближайших соседей друг относительно друга. Понижение энергии адгезии монослоя по мере увеличения концентрации атомов углерода, свидетельствующее об ослаблении связи между монослоем и подложкой, указывает на возникновение отталкивания между атомами углерода в положении первых соседей. Полученный вывод согласуется с предположением, выдвинутым в работе [11] по изучению адсорбции углерода на поверхностях железа (001) и (110). Интересно также отметить, что описанное нами поведение углерода в зависимости от степени заполнения поверхности железа (001) углеродом качественно совпадает с поведением

азота в зависимости от степени заполнения на поверхности железа (001) [25] и на поверхности меди (001) [26].

Поскольку формирование структуры, соответствующей заполнению половины монослоя, энергетически выгоднее формирования полного монослоя, можно предположить, что после образования разреженного монослоя на поверхности частицы избыточный углерод в результате коллективного взаимодействия атомов может проникать в подповерхностные слои железа. Чтобы проверить это предположение, мы рассмотрели возможность растворения атомов углерода в подповерхностном слое железа при наличии разреженного монослоя на этой поверхности (рис. 2, а). Для этой цели были проведены расчеты изменения полной энергии системы при погружении части атомов углерода, составляющих полный монослой, в подповерхностный слой: последовательно погружались 1/4, 1/2 и 3/4 полного монослоя с целью увеличения концентрации углерода в подповерхностном слое и ее уменьшения на поверхности. Поскольку атомы углерода предпочитают располагаться в центрах октаэдрических пустот в структуре ОЦК-железа [10], в подповерхностном слое они размещались именно в этих позициях, образуя твердый раствор внедрения. Изменение величины полной энергии системы ΔE определялось как разность между полной энергией до перемешивания и после перемешивания, деленная на количество атомов углерода в системе. Полученные значения ΔE представлены в табл. 2. Результаты проведенных расчетов показали, что перемешивание четверти или половины полного монослоя с подповерхностными атомами металла понижает полную энергию системы на 0.17 и 0.06 eV соответственно. Погружение 3/4 монослоя, наоборот, приводит к повышению полной энергии системы на 0.25 eV. Таким образом, при концентрации углерода на поверхности, достаточной для заполнения всех междоузлий, погружение части атомов углерода в подповерхностный слой становится энергетически более выгодным, чем формирование полного монослоя.

Чтобы убедиться в том, что погружение происходит за счет коллективного взаимодействия атомов углерода, расположенных как на поверхности, так и в подповерхностном слое, мы также провели дополнительное исследование, связанное с возможностью погружения в подповерхностный слой монослоев различной концентрации целиком (четверть монослоя, половина монослоя, полный монослой). Расчеты показали, что погружение монослоев целиком оказывается энергетически невыгодным процессом. При последовательном погружении целиком углеродных покрытий, соответствующих четверти монослоя, половине монослоя и полному монослою, величина ΔE оказалась равной 1.55, 1.24 и 0.76 eV соответственно. По аналогии с погружением одиночного атома углерода в октапору кристаллического объема железа причиной повышения энергии системы в данном случае является сильная деформация ячейки металла [10].

Таким образом, несмотря на то что погружение одиночного атома углерода в подповерхностный слой

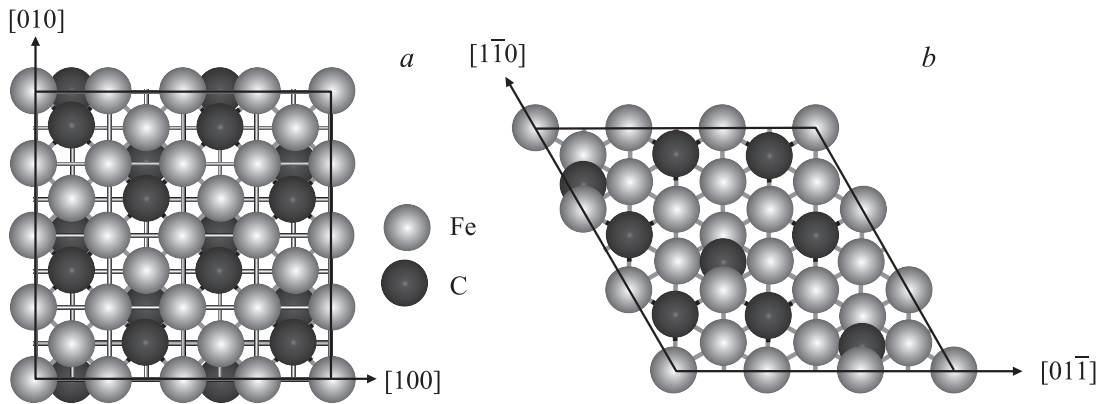


Рис. 2. *a)* Поверхность Fe (001) с 1/2 монослоя углерода, адсорбированной на поверхности, и 1/2 монослоя углерода, погруженной в подповерхностный слой. *b)* Поверхность Fe (111) с 2/3 монослоя углерода, адсорбированной на поверхности, и 1/3 монослоя углерода, погруженной в подповерхностный слой.

поверхности (001) железа не является энергетически выгодным процессом [11,12], наши результаты показывают, что вследствие коллективного взаимодействия атомов углерода на поверхности с атомами в подповерхностном слое частичное погружение углеродного монослоя может стабилизировать его структуру на поверхности за счет более высокой энергии адгезии и отталкивания адатомов в положениях ближайших соседей.

Поскольку процесс погружения атома углерода в подповерхностный слой железа связан с преодолением диффузионного барьера, большой интерес представляет то, как на величину этого барьера влияет дополнительное взаимодействие с атомами углерода монослоя на поверхности. Для оценки величины этого барьера нами был применен метод упругой цепочки (nudged elastic band) [27]. При исследовании барьера диффузии одиночного атома углерода с поверхности железа (001) в октапоре в подповерхностном слое была получена величина барьера 1.40 eV, что находится в хорошем согласии с результатом [11]. Для сравнения нами был рассчитан диффузионный барьер для аналогичного про-

цесса диффузии адатома углерода из полного монослоя, адсорбированного на поверхности железа (001), в октапоре в подповерхностном слое. Оказалось, что взаимодействие диффундирующего атома с атомами монослоя приводит к значительному понижению диффузионного барьера почти в 2 раза: полученная величина барьера составила 0.75 eV. Таким образом, при наличии большого количества адсорбированного углерода на поверхности железа процесс диффузии атомов углерода в кристаллический объем должен происходить значительно быстрее диффузии одиночных атомов углерода.

Для сравнения поведения углерода на различных поверхностях железа аналогичные исследования были проведены нами для поверхности другой низкоиндексной поверхности железа — (111). Установлено, что димерная пара, состоящая из атомов углерода в соседних ОЦК-междоузлиях, более стабильна, чем димерная пара на поверхности (001), ее энергия связи составляет -0.30 eV. В то же время на этой поверхности при формировании монослоя наиболее выгодным оказывается не заполнение компактного монослоя, а равномерное

Таблица 2. Изменения полной энергии системы в расчете на один атом углерода при погружении части углеродного монослоя (MC) в подповерхностные слои поверхностей железа

Система	Расположение атомов углерода	Изменение энергии ΔE , eV
1/4 MC C/Fe(001)	На поверхности	0
	Подповерхностный слой	1.55
1/2 MC C/Fe(001)	На поверхности	0.00
	Подповерхностный слой	1.24
1 MC C/Fe(001)	На поверхности	0.00
	Подповерхностный слой	0.76
	1/4 MC на поверхности + 3/4 MC в подповерхностном слое	0.25
	3/4 MC на поверхности + 1/4 MC в подповерхностном слое	-0.17
	1/4 MC на поверхности + 1/2 MC в подповерхностном слое	-0.06
1 MC C/Fe(111)	На поверхности	0.00
	2/3 MC на поверхности + 1/3 MC в подповерхностном слое	-0.25
	1/3 MC на поверхности + 2/3 MC в подповерхностном слое	-0.41

заполнение 1/3 монослоя (табл. 1). В случае перемещения двух третей атомов углерода составляющих полный монослой, с подповерхностными атомами металла величина разности энергий ΔE составила -0.25 , а в случае одной трети (рис. 2, *b*) ее значение оказалось равным -0.41 eV (табл. 2). Следует отметить, что значения ΔE для поверхности (111) оказались больше значений ΔE для поверхности (001), поэтому можно предположить, что атомам углерода энергетически выгоднее проникать в объем металлической частицы именно через поверхность (111). Это свидетельствует о том, что на ранней стадии синтеза углеродной нанотрубки в полном согласии с механизмом карбидного цикла углерод может проникать в объем каталитической частицы железа через обе рассмотренные поверхности, образуя твердый раствор внедрения в подповерхностном слое частицы. Поскольку малые кластеры углерода стабильны на поверхности (111), именно на ней может формироваться зародышевая фаза углеродной нанотрубки.

4. Заключение

Проведенные в рамках теории функционала электронной плотности *ab initio* расчеты показали, что при достаточно больших концентрациях углерода на поверхности металлической частицы возможно погружение части атомов углерода в подповерхностный слой и образование твердого раствора внедрения, что согласуется с существующей моделью роста углеродных нанонитей. Кроме того, наличие большого количества адсорбированного углерода на поверхности (001) железа значительно облегчает процесс диффузии атомов углерода в объем металлической частицы.

Список литературы

- [1] M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow, S. Iijima. *Appl. Phys. A* **74**, 377 (2002).
- [2] Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennet, H. Gibson, Z.F. Ren. *Appl. Phys. A* **74**, 387 (2002).
- [3] А.А. Новакова, Т.Ю. Киселева, Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян. *Поверхность. Рентген, синхротрон. исследования* **3**, 70 (2004).
- [4] A. Gorbunov, O. Jost, W. Pompe, A. Graff. *Carbon* **40**, 113 (2002).
- [5] В.В. Чесноков, Р.А. Буянов. *Успехи химии* **69**, 675 (2000).
- [6] N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H. Terrones, J. Olivares, J.P. Zhang, Ph. Redlich, W.K. Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, A.J. Pidduck, H.W. Kroto, D.R.M. Walton. *Appl. Phys. A* **70**, 175 (2000).
- [7] F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, S. Helveg. *Phys. Rev. B* **73**, 115 419 (2006).
- [8] D.E. Jiang, E.A. Carter. *Phys. Rev. B* **67**, 214 103 (2003).
- [9] D.J. Siegel, J.C. Hamilton. *Phys. Rev. B* **68**, 094 105 (2003).
- [10] И.В. Мутигуллин, Д.И. Бажанов, А.А. Новакова, Ю.В. Корнеева, Б.В. Потапкин, А.А. Кацнельсон. *Поверхность. Рентген, синхротрон. и нейтрон. исследования* **9**, 103 (2007).
- [11] D.E. Jiang, E.A. Carter. *Phys. Rev. B* **71**, 045 402 (2005).
- [12] D.C. Sorescu. *Phys. Rev. B* **73**, 155 420 (2006).
- [13] Q.-M. Zhang, J.C. Wells, X.G. Gong, Z. Zhang. *Phys. Rev. B* **69**, 205 413 (2004).
- [14] V. Blum, A. Schmidt, W. Meier, L. Hammer, K. Heinz. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 3517 (2003).
- [15] G. Panaccione, J. Fujii, I. Vobornik, G. Trimarchi, N. Binggeli, A. Coldoni, R. Larciprete, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **73**, 035 431 (2006).
- [16] M. Bader, C. Ocal, B. Hillert, J. Haase, A.M. Bradshaw. *Phys. Rev. B* **35**, 5900 (1987).
- [17] Н.А. Леванов, В.С. Степанюк, В. Хергергт, А.А. Кацнельсон, А.Э. Мороз, К. Кокко. *ФТТ* **41**, 1329 (1999).
- [18] F. Baletto, R. Ferrando. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
- [19] И.В. Мутигуллин, Д.И. Бажанов. *ЖЭТФ* **137**, 93 (2010).
- [20] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [23] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [24] И.В. Мутигуллин, Д.И. Бажанов. *Перспективные материалы* **6**, 216 (2008).
- [25] Š. Pick, P. Légaré, C. Demangeat. *Phys. Rev. B* **75**, 195 446 (2007).
- [26] A. Soon, L. Wong, B. Delley, C. Stampfl. *Phys. Rev. B* **77**, 125 423 (2008).
- [27] G. Mills, H. Jonsson, G.K. Schenter. *Surf. Sci.* **324**, 305 (1995).