

18,12

Ab initio моделирование влияния расположения и свойств упорядоченных вакансий на магнитное состояние монослоя графена

© М.М. Асадов¹, С.Н. Мустафаева², С.С. Гусейнова², В.Ф. Лукичев³, Д.Б. Тагиев¹

¹ Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

² Институт физики НАНА, Баку, Азербайджан

³ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

E-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 3 января 2021 г.

Принята к публикации 15 января 2021 г.

Ab initio-методом псевдопотенциала в рамках DFT моделированы свойства гексагонального графена с учетом влияния вакансий, связанных с ближнеупорядоченной структурой. Рассчитаны магнитные свойства суперъячеек графена с 18, 54 и 96 атомами углерода с моно- и дивакансиями. Внесения вакансий углерода на монослой графена вызывает появление локального магнитного момента. Численные оценки величины магнитного момента выполнены для суперъячеек графена с 18, 54 и 96 атомами углерода с вакансиями. Получены значения магнитных моментов и определена область локализации спиновой плотности в суперъячейке с 96 атомами углерода, включающей как ближнерасположенные, так и дальнерасположенные вакансии. Изучено влияние расстояния между вакансиями на величину магнитного момента в суперъячейке графена. Исследованы зависимости магнитного момента и расстояния между вакансиями в суперъячейке графена с 96 атомами от концентрации вакансий. С помощью расчетов энергии образования вакансий углерода в суперъячейке графена изучены ее зависимости от деформации ячейки графена.

Ключевые слова: ab initio-расчет, теория функционала плотности, суперъячейки графена, вакансии, магнитный момент, спиновая плотность, расположение вакансий, энергия образования и концентрация вакансий, деформация ячейки графена.

DOI: 10.21883/FIT.2021.05.50822.268

1. Введение

Квантовые 2D-материалы привлекают внимание исследователей из-за уникальных физических свойств и возможностей их применения в микро- и наноустройствах [1]. Изучение внутреннего магнетизма в таких материалах позволяет понимать электронный механизм и важно для разработки устройств спинтроники [2]. Различные типы 2D-материалов обладают различными спин-зависимыми свойствами: например, графен обеспечивает спиновый транспорт [3].

Процессы формирования магнитных моментов (M) в графене можно разделить на два способа: а) создание точечных дефектов на плоскости графена, в частности, путем введения других атомов или функциональных групп в углеродные сетки графена [4–7]; и б) создание дефектов в краевых узлах структуры графена, например, путем введения вакансий [8,9].

Магнетизм, вызванный дефектами в структуре графена, стабилен в широком диапазоне концентраций дефектов [10]. Магнитные свойства графеновых систем зависят от их электронной структуры [11], в частности, от влияния вакансий [12]. Локальные магнитные момен-

ты оказывают влияние также и на другие физические свойства графена [13–21].

Влияние индуцированных вакансиями магнитных моментов на электрические свойства графена изучено в [22] с помощью измерений магнитотранспорта и расчетов теории функционала плотности со спиновой поляризацией. В расчетах использован пакет моделирования Vienna ab initio. С помощью измерений Холла в графене с вакансиями показано, что локальные магнитные моменты, индуцируются вакансиями в графене. Связь между локализованным состоянием и переносимым носителем зависит от изменения концентрации носителей, температуры, магнитного поля и плотности вакансий. Такая связь приводит к модулированному магнитотранспорту за счет перехода от отрицательного к положительному магнитосопротивлению. Плотности состояний (density of states, DOS) „чистого“ графена и графена с одной углеродной вакансией отличаются. С учетом ab initio расчетных данных DOS и электронных зонных структур графена и измерений Холла показано, что заполненные электроны ниже уровня Ферми (E_F) дают локальный магнитный момент $2\mu_B$.

В литературе масса информации и работ по изучению влияния точечных дефектов [23–25] и деформации на

свойства графена [26,27]. Важно также изучение зависимости его свойств от магнитного состояния и от расстояния между дефектами.

Сравнение магнитных [22], электронных [23], термодинамических и деформационных [24–30] характеристик графена при различных температурах с аналогичными характеристиками графена с учетом вакансий показало отличие изучаемых величин на порядок.

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния вакансий, связанных с ближнеупорядоченной структурой, на магнитные свойства монослоя графена с вакансиями. Далее коротко рассмотрим суть некоторых работ, посвященных графену с упорядоченными вакансиями с учетом состояния вакансии атома углерода, поляризованной по спину с магнитным моментом.

Результаты DFT-изучения электронной структуры и магнитных свойств вакансий в двумерных графеновых структурах приведены в работе [31]. Используя модель Хаббарда среднего поля изучено появление магнитных состояний, связанных с удалением одиночной вакансии и множества соседних атомных пустот, а также магнитные взаимодействия между ними. Показано, что атомная структура графена связана с пространственным расположением вакансий и возникающим магнитным порядком. Полный спин S данного точечного дефекта зависит от дисбаланса его подрешетки, но некоторые вакансии с $S = 0$ могут иметь локальные магнитные моменты. Несбалансированность подрешеток также определяет, взаимодействуют ли вакансии друг с другом ферромагнитно или антиферромагнитно. Отмечено, что в двумерном графене без глобального дисбаланса подрешеток существует максимальная плотность вакансий, выше которой исчезает локальная намагниченность. При достаточном расстоянии друг от друга две вакансии с локальным дисбалансом ведут себя как два независимых объекта с локальным спином $2S$. Ниже определенного расстояния они уничтожают друг друга, а локальная намагниченность обращается в нуль. Когда две вакансии объединяются, то в результате формируется область с повышенной локальной намагниченностью и спином $2S$. Спиновые взаимодействия между двумя магнитными вакансиями могут быть трех типов: ферромагнитные и антиферромагнитные или аннигилирующие. В первом случае спин основного состояния представляет собой сумму спинов, созданных магнитными дефектами, когда они бесконечно разнесены. Во втором случае спин — это разность между этими двумя состояниями. В третьем случае и полные и локальные спины равны нулю. Антиферромагнитная и аннигилирующая связи возникают в решетках без глобального дисбаланса подрешеток, тогда как для ферромагнитной связи требуется глобальный дисбаланс подрешеток.

Спин-поляризованной теорией функционала плотности в работе [32] изучено влияние вакансионных дефектов на магнитные свойства графена. Оптимизацией структуры показано, что введение кластера углеродной вакансии в лист графена изменяет пространственное

распределение соседних атомов, особенно расположенных вокруг вакансии. На основе расчетов спин-поляризованных DOS и LPDOS обнаружено, что только вакансии, содержащие неспаренные $2p$ -электроны C, проявляют магнетизм. Показано, что между магнитным моментом, индуцированным вакансией, размером и формой кластеров вакансий в листе графена имеется связь. Т.е. магнетизм в графене, обусловленный вакансиями, сильно зависит от расположения, размера и формы вакансионных дефектов. Для вакансионных конфигураций, в которых отсутствует нечетное количество атомов C, сохраняется по крайней мере одна оборванная связь. Таким образом, в графене с вакансией присутствуют локальные магнитные моменты, демонстрирующие ферромагнитную связь между атомами C на вакансионных дефектах.

В работе [33] также указано, что вакансии в графене приводят к появлению локализованных электронных состояний с ненулевыми спиновыми моментами. Исследовано влияние деформации на локализацию и магнитные свойства вакансионных состояний в нанолентах типа „кресло“. Показано, что спин-обменное расщепление одиночной вакансии и синглет-триплетное расщепление двух вакансий можно регулировать, применяя одноосную деформацию, которая имеет значение для приложений спинтроники.

Результаты DF-расчетов структурных параметров, электронных и магнитных свойств системы G-h-BN, содержащей нанолисты графена (G) с вакансиями, приведены в работе [34]. Показано, что образование вакансий является эндотермическим процессом и три разных типа моновакансий образуются на разных участках гибридной структуры GBN. Две различные моновакансии C, моновакансия B и N образовались на границе раздела G/h-BN. Дополнительно были сформированы моновакансия C в области G и моновакансии B и N в области h-BN гибридного нанолита. Изучены возможные влияния вакансий и размерных эффектов гексагонального островка G на электронные и магнитные свойства гибрида GBN. Расчетные энергии образования вакансий показывают, что вакансия N имеет более низкую энергию образования, чем вакансия B. В зависимости от типа вакансии и вакансионного узла гибрида GBN может стать магнитным со значительным магнитным моментом. Моновакансии вводят плоские (бездисперсионные) состояния вблизи уровня Ферми, и эти энергетические состояния приводят к локализованному целочисленному магнитному моменту. Вакансионный дефект индуцирует небольшой магнитный момент в гибриде GBN с островком h-BN. Моновакансия уменьшает ширину запрещенной зоны исходного гибрида. В частности, моновакансия индуцирует целочисленный магнитный момент в гибриде GBN. Целочисленный магнитный момент возникает из-за оборванных связей атомов вблизи вакансии. Независимо от типа вакансии и расположения вакансии гибриды с островками h-BN становятся металлическими и понижают уровень Ферми. В целом корреляции между размером

гексагонального островка графена G и магнитным моментом дефектного гибрида GBN не наблюдались.

На основе метода сильной связи в [35] исследована функция Грина для материалов с ячеистой кристаллической решеткой, содержащих вакансии. Рассмотрены известные и часто используемые модели описания вакансий и аналитически продемонстрирована их эквивалентность. Также было показано, что вклады в плотность квазичастичных состояний от обеих подрешеток ячеистой решетки одинаковы, за исключением нулевой энергии, независимо от того, в какой из подрешеток находится вакансия.

Влияние сдвиговых искажений на индуцированный вакансиями магнетизм в графене в [36] исследовано с помощью расчетов из первых принципов. Обнаружено, что сдвиговые искажения могут приводить к магнитному переходу между двумя состояниями с высоким и низким магнитными моментами. Такой переход является обратимым и является результатом нарушения симметрии в плоскости локальных атомов, который меняет спиновую поляризацию π -зон вакансионных состояний вблизи уровня Ферми и приводит к изменению магнитного перехода на $1 \mu_B$.

В работе [37] приведены результаты расчетов из первых принципов свойств вакансии в графите. Показано, что за счет вакансии происходит искажение структуры, что приводит к ослаблению и реконструированию связи C–C ($2.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$). А это в свою очередь приводит к небольшим смещениям атомов вне плоскости. Эта последняя особенность искажения увеличивает взаимодействие вакансии с другими дефектами, что в свою очередь, влияет на ее энергию миграции и электронное поведение. Расчетная энергия миграции 1.7 eV ниже, чем известная из экспериментов. Авторы предполагают, что расхождение объясняется измененной картиной захвата во время переноса вакансий в зависимости от концентрации.

Используя теорию спин-поляризованного функционала плотности в [38] исследованы свойства моновакансии в листе графена. Приведенное основное состояние вакансии, поляризованной по спину с магнитным моментом $1.04 \mu_B$, относится к расположению C–C атомов вокруг вакансии в суперъячейке со 128 атомами углерода. Показано, что энергия образования такого графенового листа с вакансией из 128 атомов сходилась с точностью до 0.02 eV по отношению к размеру графенового листа. Атомы 1 и 2 образуют протяженную связь C–C длиной 2.02 \AA по сравнению со стандартной длиной 1.42 \AA для графена. Плотность заряда вокруг вакансии демонстрирует увеличение плотности между атомами 1 и 2, что указывает на образование слабой ковалентной связи.

Электронная структура графена с вакансией изучена в [39], комбинацией подходов на основе теории функционала плотности, сильной связи и функции Грина. Исследования функционала плотности выполнены с помощью метода спин-поляризованных линейных дополненных

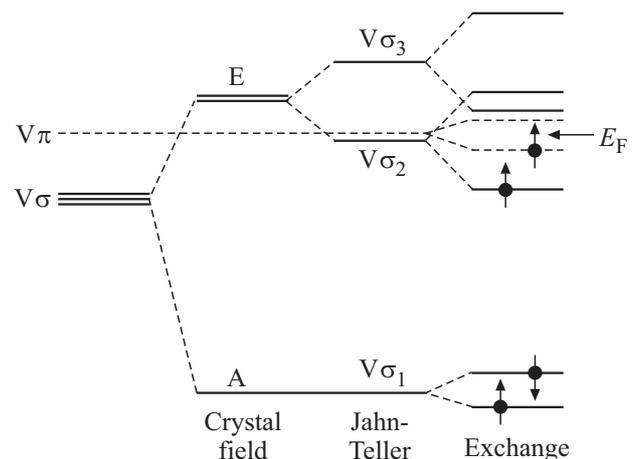


Рис. 1. Схема расщепления трех локализованных состояний оборванной связи $sp^2\sigma$ углеродного треугольника, обозначенного $V\sigma$, и индуцированного вакансией нулевого состояния $V\pi$, происходящего из зоны π [39].

плоских волн (LAPW). Показано, что три оборванные связи $sp^2\sigma$, примыкающие к вакансии, вводят локализованные состояния ($V\sigma$) в области средней щели зонной структуры, которая расщепляется из-за кристаллического поля и ян-теллеровского искажения. Что касается магнитного момента вакансии, связь по правилу Хунда выравнивает спины четырех локализованных электронов $V\sigma_1 \uparrow\downarrow$, $V\sigma_2 \uparrow$ и $V\pi \uparrow$, что приводит к состоянию $S = 1$ с магнитным моментом $2\mu_B$, который уменьшается на $0.3 \mu_B$ из-за антиферромагнитной спиновой поляризации локализованных π электронов в окрестности вакансии. Это приводит к магнитному моменту $1.7 \mu_B$. Формирование состояния $V\pi$ исследовано с помощью приближения функции Грина для изолированной вакансии. Обсуждается возможное расщепление трех состояний оборванной связи $sp^2\sigma$ углеродного треугольника, обозначенного $V\sigma$, и индуцированного вакансией нулевого состояния $V\pi$, происходящего из зоны π . Результаты DFT-расчетов представлены, в частности схематически, на рис. 1. Согласно этой схеме локализованное состояние $V\sigma$ расщепляется на состояния $V\sigma_1$, $V\sigma_2$ и $V\sigma_3$ из-за искажения кристаллического поля (1) и искажения Яна-Теллера (2), а также за счет обменного взаимодействия между электронами (3).

Влияние вакансионных дефектов на электронные и фоновые свойства графена исследовано с помощью моделей, основанных на элементарной ячейке из 180 атомов углерода и 1, 2, 3, 6 и 24 вакансий [40]. Стабильность упорядоченных с одним дефектом на элементарную ячейку и неупорядоченных (случайно расположенных) вакансий рассчитана с помощью методов *ab initio* и молекулярной динамики. Показано, что случайно ориентированные вакансии приводят к созданию характерных дефектов и аморфизации графена. Проанализированы электронные и фоновые плотности состояний. Переключение электропроводности с метал-

лического на полупроводниковый тип наблюдается при увеличении размеров дефекта от одиночной вакансии до больших кластеров.

В работе [41] предложена модель, включающая использование возможности квантового отжига для решения проблем, связанных с оценкой относительной стабильности графеновых вакансионных дефектов. Путем сопоставления взаимодействий, доминирующих в обмене углеродных вакансий, для оптимизации используется как основное состояние, так и возбужденные состояния атомов, обнаруженные квантовым отжигателем. Таким путем с учетом статистических свойств квантового отжига оцениваются возможные конфигурации множественных дефектов на листе графена вместе с их относительными энергиями образования. Это позволяет упрощать сравнение энергии между конфигурациями графеновой системы и получить доступ ко всем равноэнергетическим конфигурациям многомерного пространства.

Анализ вышеуказанных работ по формированию магнетизма за счет того, что на атомах углерода ближайшего окружения вакансии индуцируются локальные магнитные моменты, приводит к следующему заключению. В этих работах не рассматривается влияние вакансий на магнитные свойства графена с учетом расстояния между вакансиями и их концентрации.

2. Методика расчета

Атомная орбиталь, как известно из квантовой химии, — это функция, которая описывает плотность электронного облака в каждой точке пространства вокруг ядра данного атома. На втором энергетическом уровне атома углерода, например, четыре орбитали — $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Эти орбитали различаются: а) формой электронного облака (s — шар, p — гантель); б) p -орбитали имеют разную ориентацию в пространстве — вдоль взаимно перпендикулярных осей x , y и z , их обозначают p_x , p_y , p_z . Так как в графене рассматривали гибридные орбитали, то они отличаются от исходных (негибридных) орбиталей формой и энергией. Например, s -орбиталь — форма сферы, p — симметричная восьмерка, sp^2 -гибридная орбиталь — асимметричная восьмерка. Различия по энергии $E(s) < E(sp) < E(p)$ указывают на то, что sp^2 -орбиталь — усредненная по форме и энергии орбиталь, полученная смешиванием исходных s - и p -орбиталей.

В состоянии sp^2 -гибридизации одна орбиталь симметрична и три асимметричны. Размеры орбиталей являются зависимыми переменными. Если принимать, что ориентация одной из орбиталей (например, ось z) основная, то в сферической системе координат можно представить ориентации трех остальных орбиталей шестью переменными.

При образовании вакансий в состоянии sp^2 -гибридизации углеродных атомов взаимное пространственное

расположение указанных четырех орбиталей и их размеры должны меняться. Т.е. разное взаимное пространственное расположение четырех орбиталей и их размеры приводят к различию в гибридных состояниях. При этом внесенные, в частности, в графен углеродные вакансии могут влиять на степень гибридизации и на изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг углеродных ядер с вакансиями в сравнении с распределением электронной плотности в образующих данную связь углеродных атомов

Ab initio методом расчета изучали свойства гексагонального графена с моно- и дивакансиями (SV и DV). Использовали спин-поляризованную теорию функционала плотности (density functional theory, DFT [42]) в градиентном приближении. Расчеты проводили потенциальным способом в программном пакете Atomistix Tool Kit (ATK). Применяли обобщенное градиентное приближение в виде функционала Пердью–Берка–Эрнцера (PBE functional)–Generalized Gradient Approximation (GGA) [43,20,21].

В точке рассмотрения энергии суперъячейки графена при использовании метода GGA учитывается спин электрона и градиент плотности

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \epsilon_{XC}^{GGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})n(r)d^3r, \quad (1)$$

где ϵ_{XC}^{GGA} — обменно-корреляционная энергия суперъячейки, имеющей постоянную плотность $n(r)$ в зависимости от межслоевого расстояния d .

DFT–GGA-способ расчета электронных свойств гексагонального графена обеспечивает использование периодического набора инструментов ATK. При этом получается высокая точность расчета полной энергии при минимальном количестве подгоночных параметров [44]. Расчет магнитных моментов графена проводили анализом заселенности по Малликену. Заданные k -точки в зоне Бриллюэна использовали для оптимизации геометрических параметров и сетки, что обеспечивает точность расчета энергии системы. Для интегрирования в обратном пространстве и вычисления электронной плотности использованы четыре k -точки в первой зоне Бриллюэна.

Оптимизацию геометрических координат всех атомов в суперъячейке варьировали с учетом сопряженных градиентов путем вычисления сил, действующих на атомы. Оптимизацию геометрии проводили путем минимизации сил, действующих на каждый атом. Таким образом кристаллическую ячейку графена расслабляли и геометрически оптимизировали с допуском к силе 0.001 eV/\AA и напряжению 0.001 eV/\AA^3 . Кинетическая энергия отсечки в расчетах составляла 150 Ry. Расчеты проводили для трех суперъячеек с числом атомов углерода 18, 54 и 96, содержащих вакансии.

Свойства неэквивалентных магнитных конфигураций графена вычисляли с учетом моно- и дивакансий. Каноническую статистическую сумму (S_c) вычисляли по разности полной энергии n -й конфигурации графеновой

системы и энергии этой системы в основном состоянии:

$$S_c = \sum_{n=1}^5 \exp(-(E_n - E_0)/(k_B T)),$$

где E_n — полная энергия системы в n -м энергетическом состоянии, E_0 — энергия основного состояния, k_B — постоянная Больцмана, $T = 1400$ К (средняя температура существования графена).

Вероятность существования магнитного состояния в графене вычисляли по отношению вклада виртуального точечного дефекта (вакансии) S_n в статистическую сумму (S_c): $P_N = S_n/S_c$. Таким образом вычисляли среднее по магнитным моментам (M) значение полной энергии суперъячейки графена, содержащей одну или две вакансии: $\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n$.

В суперъячейках, содержащих как моно-, так и дивакансии изучали зависимости энергии образования вакансий от деформации (сжатия–растяжения) графена [24–28]. Использовали двумерную суперъячейку в плоскости, которая имела квадратный вид. Такая форма суперъячейки строится из периодически связанных прямоугольных элементарных ячеек графена. Это позволяет уменьшить влияние формы ячейки на деформацию, а также построить зависимость свойств монослоя графена от расстояния между дефектами. Степень деформации кристаллической решетки графена моделировали с учетом компонентов тензора в направлениях осей x и y . Относительно начального состояния суперъячейку деформировали по координатам x и y на -2.5% и 2.5% соответственно.

3. Результаты и обсуждение

Суперъячейки графена с 18, 54 и 96 атомами углерода состоят из периодически повторяющихся сердцевин. Суперъячейки с малым количеством атомов позволяют оптимизировать работу программного обеспечения и выполнять точные теоретические расчеты. При использовании DFT в суперъячейках взаимодействием между атомами можно пренебречь.

На атомах углерода ближайшего окружения вакансии V_C индуцируются локальные магнитные моменты (M), величина которых, в частности, может быть связана с деформацией кристаллической решетки благодаря влиянию основного синглетного состояния (где, в системе из двух частиц, суммарный спин которых равен 0) неспаренного электрона атома углерода, аналогично работе [45].

В суперъячейки графена вносили как ближне-, так и дальнерасположенные вакансии атомов углерода. Возникновение химической связи между некоторыми атомами углерода в графене с вакансией приводит к локализации электронных состояний углерода вблизи уровня Ферми. Обменное взаимодействие между этими локализованными состояниями индуцирует появление

Таблица 1. Сравнение DFT расчетных значений магнитных моментов (M , μ_B) в суперъячейке графена с литературными данными

M, μ_B	
1.15	1.5, 1.7, 2 [22]
1.33	1.04 [38]
1.4	1.12–1.5 [10]
1.99	2 [46]
	1.7–2 [39]

магнетизма в графеновом слое. Магнитный момент на атоме углерода согласно [46] имеет значение $2\mu_B$.

Анализом заселенности по Малликену рассчитаны локальные магнитные моменты суперъячеек графена с 18, 54 и 96 атомами, которые составляли 1.15, 1.33, 1.99 μ_B соответственно. Сравнение этих магнитных моментов с литературными данными [10,22,38,39,46], полученными также расчетным путем, показало их хорошее соответствие (табл. 1)

Сравнение результатов наших расчетов $M(\mu_B)$ суперъячеек графена с 18, 54 и 96 атомами углерода, содержащих вакансии, и литературных данных показали, что в последних отсутствуют наборы данных, достоверно описывающие магнитные характеристики. Основные различия проявляются в описании размера и конфигурации суперъячеек графена, зависимости локального магнитного состояния от расстояния между центрами углеродных атомов и вакансиями, влиянии количества вакансий, а магнитные моменты воспроизводятся в целом хорошо.

В качестве примера рассмотрим суперъячейку графена с 96 атомами, где ближне расположенные атомы углерода, „извлечены“ из монослоя графена (рис. 2). Суперъячейка с 96 атомами углерода, включающая ближне расположенные вакансии, например, $V_C 35$ и $V_C 39$, приобретает большой магнитный момент ($1.99\mu_B$) по сравнению с дальне расположенными вакансиями ато-

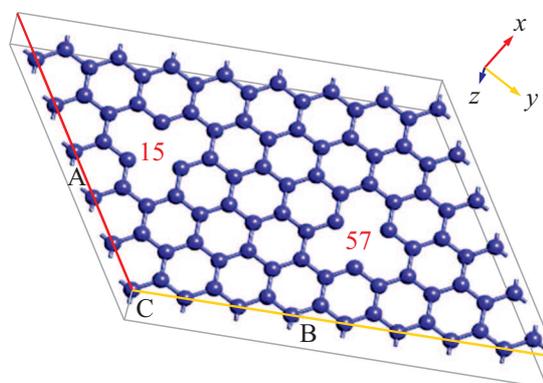


Рис. 2. Схема суперъячейки графена с 96 атомами углерода с упорядоченными вакансиями по координатным осям x , y , z (вакансии — 15 и 57 атомы углерода).

мов, например, $V_C 15$ и $V_C 57$ ($1.15 \mu_B$), а также $V_C 36$ и $V_C 52$ ($1.33 \mu_B$). В суперъячейке графена изучена область локализации спиновой плотности (ρ_S): $\rho_S = \rho_{S\uparrow} - \rho_{S\downarrow}$, где $\rho_{S\uparrow}$ и $\rho_{S\downarrow}$ — плотность распределения электронов со спином вверх ($+1/2\hbar$) и со спином вниз ($-1/2\hbar$) соответственно.

Суперъячейка графена с 96 атомами углерода, содержащая вакансии, по данным расчета DFT приобретает два состояния с магнитными моментами $1.99 \mu_B$ и $1.4 \mu_B$. Эти значения M соответствуют высокоспиновому и низкоспиновому состояниям суперъячейки графена, соответственно. Последнее состояние атома энергетически выгоднее по сравнению с высокоспиновым состоянием на ~ 0.02 eV.

В суперъячейке графена с 96 атомами и вакансией углерода спиновая плотность ρ_S локализована на атомах углерода, окружающих вакансию. В низкоспиновом состоянии ρ_S распределяется следующим образом. Спины электронов на двух из трех атомов углерода вблизи вакансии направлены вверх, а на одном атоме — вниз.

Спин-поляризованный расчет свойств указывает на магнитное состояние в графене, включающем вакансию. При начальной заселенности электронов принимали, что проекции спинов имеют одинаковое направление в суперъячейке. Спиновая плотность распределяется равномерно на атомах углерода, окружающих вакансию. Влияние расстояния между вакансиями (r_{VC}) на магнитное состояние суперъячеек графена с 18, 54 и 96 атомами углерода заметно.

Так например, увеличение r_{VC} от 7 до 12 Å приводит к переходу от антиферромагнитного (AFM) к ферромагнитному (FM) упорядочению. При указанных r_{VC} разница энергий между FM- и AFM-состояниями составляет от 0.006 до -0.01 eV. Другими словами с увеличением расстояния между вакансиями r_{VC} углерода вероятность ферромагнитного состояния в суперъячейках графена увеличивается.

Исследовали ферромагнитное, антиферромагнитное и немагнитное состояния в суперъячейках графена. Ферромагнитное состояние получается автоматически при спин-поляризованном расчете. FM-состояние характеризует начальное заселение системы электронами с одинаково направленными проекциями спина. Это соответствует низкоспиновому состоянию, которое является энергетически выгодным [19].

Антиферромагнитное состояние задавали посредством чередования локальных магнитных моментов на атомах, окружающих вакансию в суперъячейке графена с 96 атомами углерода. Магнитные моменты атомов графена, окружающих вакансии, близко расположенные друг к другу, упорядочивали таким образом, чтобы они были направлены противоположно магнитным моментам атомов, окружающих вакансии, далеко стоящие друг от друга.

Для монослоев суперъячеек графена с 18 и 54 атомами углерода также применяли аналогичное упорядочение. Для каждой из этих суперъячеек рассчитыва-

ли немагнитное состояние, где суммарный магнитный момент равен нулю. При этом для этих суперъячеек графена без учета магнитного взаимодействия рассчитанное состояние является энергетически не выгодным. Таким образом, физическая причина FM \rightarrow AFM-перехода связана с изменением знака обменного интеграла при спин-поляризованном расчете. При сравнении это проявляется в разнице по энергии между выгодным из магнитоупорядоченных состояний (ферро- либо антиферро-) и немагнитным состоянием.

Такая магнитная связь между локальными магнитными моментами очень слабая, что связано с небольшой разницей в энергии между различными конфигурациями спина [47]. Пространственное распределение спиновой плотности отображает особенности ферромагнитного выравнивания для наиболее стабильной конфигурации. Отметим, что физическое явление, определяющее механизм возникновения ферромагнетизма в углеродных структурах, является сложным и пока до конца не выясненным [48,49]. На рис. 3 приведены зависимости концентрационного распределения магнитного момента и расстояния между вакансиями в суперъячейке графена с 96 атомами. Увеличение концентрации вакансий приводит к уменьшению расстояния между ними и линейному росту величины магнитного момента.

Зависимость магнитного момента от расстояния между вакансиями r_{VC} в графене с 96 атомами углерода, включающем вакансии, приведена на рис. 4. Магнитный момент увеличивается с уменьшением расстояния между вакансиями в графене с 96 атомами, причем при значениях r_{VC} , меньших 10 Å, этот рост становится круче.

Незначительный излом на расчетных кривых рис. 3 и 4, видимо, не несет физического смысла. Такой излом, по-видимому, связан с применением высокочувствительного программного продукта с визуальным отображением значений r_{VC} и $M(\mu_B)$ в суперъячейке монослоя

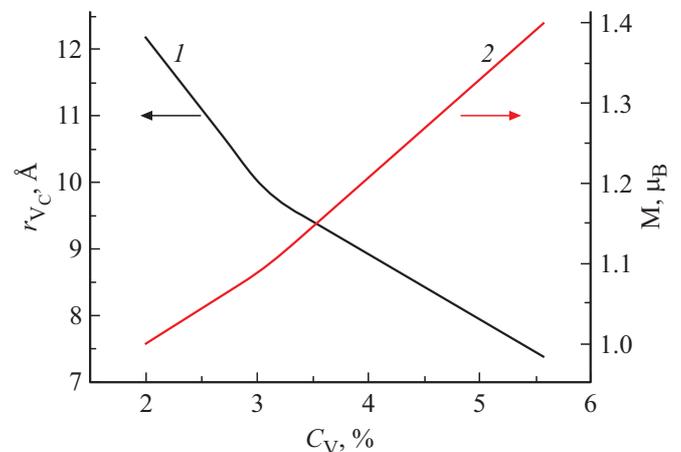


Рис. 3. Концентрационные зависимости расстояния между вакансиями (кривая 1) и магнитного момента (кривая 2) в суперъячейке монослоя графена с 96 атомами, содержащей вакансии.

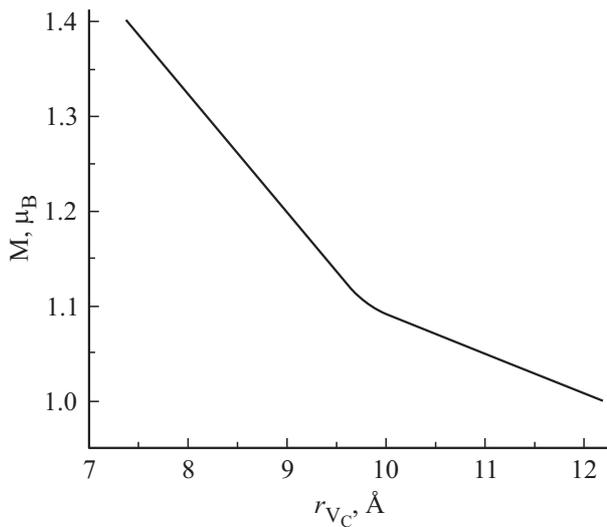


Рис. 4. Зависимость магнитного момента от расстояния между вакансиями r_{VC} в суперъчейке монослоя графена с 96 атомами углерода, включающем вакансии.

графена с 96 атомами и автоматическим установлением вида расчетных кривых.

Энергию образования моно- и дивакансий по углероду C в графене (gp) вычисляли по формулам

$$E_f(SV_C) = E_{\text{tot}}^V(SV_C) - E_{\text{tot}}^{\text{gp}} + \mu_C, \quad (2)$$

$$E_f(SV_C) = E_{\text{tot}}^V(DV_{C_1C_2}) - E_{\text{tot}}^{\text{gp}} + \mu_{C_1} + \mu_{C_2}. \quad (3)$$

где $E_f(SV_C)$ — энергия образования моновакансий по углероду V_C , $E_{\text{tot}}^V(DV_{C_1C_2})$ и $E_{\text{tot}}^{\text{gp}}$ — полная энергия графена с дивакансией и без вакансий, μ_C — химический потенциал (энергия) наиболее стабильной модификации атомов углерода (графита) $C-[He]2s^22p^2$. Химический потенциал соответствующего атома углерода i , удаленного при создании вакансии μ_{C_i} , определяли как

$$\mu_{C_i} = E_{\text{tot}}^{\text{gp}} - (E_{V_C}^{\text{u.c.}}/2), \quad (4)$$

где $E_{\text{tot}}^{\text{gp}}$ — полная энергия элементарной ячейки графена, $E_{V_C}^{\text{u.c.}}$ — энергия элементарной ячейки для стабильной фазы углерода с вакансией.

Исходя из данных DFT–PBE для энергии образования моно- и дивакансий получили 7.3 и 7.2 eV соответственно. Эти вычисленные нами энергии образования моно- и дивакансий по углероду в графене согласуются с известными данными (табл. 2).

Исследовали влияние одноосной деформации (ϵ) кристаллической решетки графена на энергию образования вакансий атомов углерода. В расчетном блоке для моделирования свойств кристалла графена, содержащем 96 атомов, создавали моно- и дивакансии. Построены зависимости энергии образования вакансии атомов углерода от деформации решетки графена.

В стартовой конфигурации расчетного блока деформацию задавали путем изменения межатомных расстояний

Таблица 2. Сравнение DFT–PBE расчетных значений энергии образования вакансий в суперъчейке графена с литературными данными

$E_f^{V_C}$, eV	
SV_C	DV_C
7.3	7.2
7.3–7.5 [37]	7.2–7.9 [50,37]
7.5 [51]	7.47 [51]

поперек оси C графена (перпендикулярное направление в гексагональном кристалле графена). Как для идеального кристалла, так и для кристалла, содержащего вакансии, деформацию рассматривали от -2.5% (сжатие) до 2.5% (растяжение). Близкий диапазон значений, например, для металлов (от -3 до 3%) соответствует пластической деформации.

Вакансии вызывают изменение в электронной структуре графена и деформируют его кристаллическую решетку. Относительная деформация элементарной кристаллической ячейки, в частности, зависит от энергии образования дефектов и концентрации этих точечных дефектов. Влияние значения ϵ решетки на стабильность монослоя графена с вакансией моделировали путем изменения длины вектора трансляции в направлениях осей x и y .

Деформация почти не оказывает влияния на энергии образования вакансий $E_f^{V_C}$ атома углерода при сжатии (-2.5%) кристаллической решетки графена с вакансиями. Малое снижение энергии образования вакансий происходит только при растяжении до 2.5% графена.

Для графена с моно- и дивакансией энергия образования вакансий при растяжении уменьшается. Потенциалы взаимодействия вакансий с атомами C не отличаются заметным энергетическим изменением. На рис. 5 при-

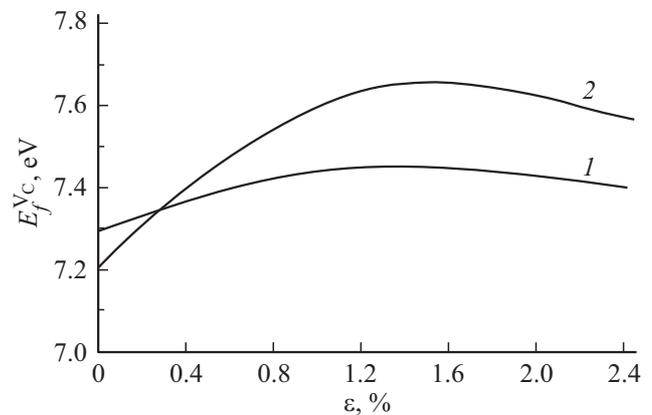


Рис. 5. Зависимость энергии образования вакансии углерода в суперъчейке графена с 96 атомами от одноосной деформации кристаллической решетки. 1 — графен с моновакансией; 2 — графен с дивакансией при растяжении перпендикулярно направлению вакансии.

ведены зависимости E_f^{Vc} от деформации кристаллической решетки графена при растяжении перпендикулярно направлению вакансии. Из вычисленных зависимостей $E_f^{Vc} = f(\epsilon)$ следует, что деформация оказывает слабое влияние на энергию образования моновакансий. Т.е. при деформации решетки графена сравнительно стабильным является графен с моновакансией (кривая 1).

С повышением деформации стабильность кристаллической решетки графена с дивакансией увеличивается (кривая 2). Видно, что при растяжении графена энергия образования дивакансий атомов С монотонно снижается. Таким образом, сравнение кривых 1 и 2 (рис. 5) для графена с моновакансией и графена с дивакансией указывает на то, что деформация решетки мало влияет на характер схожих зависимостей $E_f^{Vc} = f(\epsilon)$.

Влияние деформации на энергию образования дивакансий в графене более выражено, чем зависимость $E_f^{Vc} = f(\epsilon)$ с участием моновакансии. Несмотря на высокие значения энергии связи атомов графена [52], при деформации поверхности графена с дивакансиями связи атомов С–С могут ослабляться (или разрываться) под действием sp^2 -гибридизации атомов углерода.

Т.е. при деформации возможно происходит ослабление ковалентных связей атомов С–С в суперъячейке графена с дивакансиями. За счет этого с повышением деформации монотонно уменьшается и E_f^{Vc} в графене. Кроме того уменьшение E_f^{Vc} при упругом растяжении можно связать также с увеличением доли свободного объема суперъячейки графена с дивакансиями по сравнению с суперъячейкой графена с моновакансией.

Число вакансий углерода в графене определили по формуле: $n_{Vc}^{ep} = \exp(-E_f^{Vc}/k_B T)$, где n_{Vc}^{ep} — число вакансий в монослое графена; E_f^{Vc} — энергия образования вакансии углерода в монослое графена; T — температура. Если кристалл графена состоит из N атомов углерода, то в отсутствие упругой деформации отношение равновесного числа вакансий n_{Vc}^{ep} к числу занятых атомами мест $(N - n_{Vc}^{ep})$ при $N \gg n_{Vc}^{ep}$ равно концентрации вакансий V_C , определяемой соотношением: $C_V = n_{Vc}^{ep}/N = \exp(-E_f^{Vc}/k_B T)$. Здесь $E_f^{Vc} > 0$, концентрация вакансий экспоненциально увеличивается при повышении температуры. С учетом этих данных оцененная концентрация вакансий при $T = 298$ К незначительная.

4. Заключение

По данным ab initio-вычислений методом псевдопотенциала в рамках DFT обнаружено, что внесение вакансий углерода на монослой гексагонального графена, вызывает появление локального магнитного момента. Магнитные моменты суперъячеек графена с 18, 54 и 96 атомами углерода, содержащих вакансии, согласно анализу заселенности по Малликену составляли 1.15, 1.33, 1.99 μ_B соответственно. Полученные в настоящей работе результаты находятся в удовлетворительном согласии с литературными. С помощью расчетов DFT

установлено, что в суперъячейке с 96 атомами углерода, включающей вакансии, в различных расположениях вакансий величины магнитных моментов различны. Ближне расположенные вакансии углерода V_C , например, $V_C 35$ (атом углерода) и $V_C 39$ (атом углерода), приобретают большой магнитный момент (1.99 μ_B), по сравнению с дальне расположенными вакансиями атомов, например, $V_C 15$ и $V_C 57$ (1.15 μ_B), а также $V_C 36$ и $V_C 52$ (1.33 μ_B).

Значения магнитных моментов, соответствующие высокоспиновому и низкоспиновому состояниям суперъячейки графена, составляют 1.99 μ_B и 1.4 μ_B соответственно. По сравнению с высокоспиновым состоянием энергия образования низкоспинового состояния меньше на ~ 0.02 eV.

Влияние расстояния между вакансиями (r_{Vc}) на магнитное состояние суперъячейки графена с 96 атомами углерода заметное. Увеличение r_{Vc} , например, от 7 до 12 Å приводит к переходу от антиферромагнитного (AFM) к ферромагнитному (FM) упорядочению. При указанных расстояниях r_{Vc} разница энергий между FM- и AFM-состояниями составляет от 0.006 до -0.01 eV. Во всех рассмотренных суперъячейках графена с 18, 54 и 96 атомами углерода с увеличением расстояния между вакансиями углерода вероятность ферромагнитного состояния графена увеличивается. А с уменьшением расстояния между вакансиями в графене, в частности, с 96 атомами магнитный момент увеличивается.

Вычисленные концентрационные зависимости расстояния между вакансиями и магнитного момента, а также зависимости энергии образования вакансий углерода от деформации кристаллической ячейки графена с 96 атомами определяют условия направленного движения вакансий или приложенной деформации. Вычисленные энергии образования моно- и дивакансий углерода в графене с вакансиями составили 7.3 и 7.2 eV соответственно. Эти значения энергии находятся в удовлетворительном согласии с литературными.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № E IF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № Az_a2018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Burch, D. Mandrus, J.G. Park. Nature **563**, 7729, 47 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0631-z>
- [2] Li Hui, R. Shuangchen, Z. Yu Jia. Adv. Mater. **31**, 27, 1900065 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201900065>

- [3] A. Avsar, H. Ochoa, F. Guinea, B. Ozyilmaz, B.J. van Wees, I.J. Vera-Marun. *Appl. Phys. Rev. Mod. Phys.* **92**, 21003 (2020). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.021003>
- [4] T. Tang, N.J. Tang, Y.P. Zheng, X.G. Wan, Y. Liu, F.C. Liu, Q.H. Xu, Y.W. Du. *Sci. Rep.* **5**, 8448 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep08448>
- [5] L. Xie, X. Wang, J. Lu, Z. Ni, Z. Luo, H. Mao, R. Wang, Y. Wang, H. Huang, D. Qi, Rong Liu, T. Yu, Z. Shen, T. Wu, H. Peng, B. Özyilmaz, K. Loh, T.S. Andrew, C.W. Ariando. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 19, 193113 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3589970>
- [6] T. Tang, F.C. Liu, Y. Liu, X.Y. Li, Q.H. Xu, Q. Feng, N.J. Tang, Y.W. Du. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 12, 123104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4869827>
- [7] J. Chen, W.L. Zhang, Y.Y. Sun, Y.P. Zheng, N.J. Tang, Y.W. Du. *Sci. Rep.* **6**, 26862 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep26862>
- [8] R.R. Nair, M. Sepioni, I.L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A.V. Krasheninnikov, T. Thomson, A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature Phys.* **8**, 199 (2012). <https://doi.org/10.1038/NPHYS2183>
- [9] A. Ney, P. Papakonstantinou, A. Kumar, N.-G. Shang, N. Peng. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102504 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3628245>
- [10] O.V. Yazyev, L. Helm. *J. Phys. Conf. Ser.* **61**, 1 (2007). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/255>
- [11] E. Kan, Z. Li, J. Yang. *Nano* **3**, 6, 433 (2008). <https://doi.org/10.1142/s1793292008001350>
- [12] B. Uchoa, V.N. Kotov, N.M.R. Peres, A.H. Castro. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026805 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026805>
- [13] J.-H. Chen, W.G. Cullen, E.D. Williams, M.S. Fuhrer. *Nature Phys.* **7**, 535 (2011). <https://doi.org/10.1038/NPHYS1962>
- [14] X. Hong, S.H. Cheng, C. Herding, J. Zhu. *Phys. Rev. B* **83**, 8, 085410 (2011). <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.085410>
- [15] Y.-B. Zhou, B.-H. Han, Z.-M. Liao, H.-C. Wu, D.-P. Yu. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 222502 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3595681>
- [16] J. Moser, H. Tao, S. Roche, F. Alzina, C.M. Sotomayor Torres, A. Bachtold. *Phys. Rev. B* **81**, 20, 205445 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205445>
- [17] B.R. Matis, F.A. Bulat, A.L. Friedman, B.H. Houston, J.W. Baldwin. *Phys. Rev. B* **85**, 195437 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195437>
- [18] X. Hong, K. Zou, B. Wang, S.-H. Cheng, J. Zhu. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 226602 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.226602>
- [19] K.M. McCreary, A.G. Swartz, W. Han, J. Fabian, E.K. Kawakami. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 18, 186604 (2012). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.109.186604>
- [20] М.М. Асадов, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев. *Микроэлектроника* **49**, 5, 334 (2020). <https://doi.org/10.31857/S0544126920050038>. [M.M. Asadov, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev. *Rus. Microelectron.* **49**, 5, 314 (2020). <https://doi.org/10.1134/S106373972005003021>]
- [21] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев. *ФТТ* **62**, 11, 1929 (2020). [M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2224 (2020)]. <https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>
- [22] J.-J. Chen, H.-C. Wu, D.-P. Yu, Z.-M. Liao. *Nanoscale* **6**, 15, 8814 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3nr06892g>
- [23] V. Skrypnuk. *Low Temper. Phys.* **44**, 11, 1417 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5060964>
- [24] А.А. Кузубов, М.В. Сержантова, А.С. Федоров, Ф.Н. Томили, Т.А. Кожевникова. *Письма в ЖЭТФ* **93**, 6, 368 (2011). [A.A. Kuzubov, M.V. Serzhantova, A.S. Fedorov, F.N. Tomilin, T.A. Kozhevnikova. *JETP Lett.* **93**, 6, 335 (2011). <https://doi.org/10.1134/s0021364011060051>].
- [25] А.А. Кузубов, Ю.Е. Ананьева, А.С. Федоров, Ф. Томили, П. Краснов. *Журн. физ. химии* **86**, 7, 1204 (2012). [A.A. Kuzubova, Yu.E. Anan'eva, A.S. Fedorova, F.N. Tomilina, P.O. Krasnov. *Rus. J. Phys. Chem. A* **86**, 7, 1088 (2012). <https://doi.org/10.1134/S0036024412070126>].
- [26] А.С. Федоров, Д.А. Федоров, З.И. Попов, Ю.Е. Ананьева, Н.С. Елисеева, А.А. Кузубов. *ЖЭТФ* **139**, 5, 938 (2011). [A.S. Fedorov, D.A. Fedorov, Z.I. Popov, Yu.E. Anan'eva, N.S. Eliseeva, A.A. Kuzubov. *J. Exp. Theor. Phys.* **139**, 5, 820 (2011). <https://doi.org/10.1134/S1063776111040042>].
- [27] Ю.А. Ваймова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *ФТТ* **54**, 4, 813 (2012). [Yu.A. Vaimova, S.V. Dmitriev, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar'. *Phys. Solid State* **54**, 4, 866 (2012). <https://doi.org/10.1134/s1063783412040026>]
- [28] V.T. Barone, B.R. Tuttle. *AIP Adv.* **10**, 105115 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0018703>
- [29] Н.С. Елисеева, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников, М.В. Сержантова, Ф.Н. Томили, А.С. Федоров. *Письма в ЖЭТФ* **95**, 11, 633 (2012). [N.S. Eliseeva, A.A. Kuzubov, S.G. Ovchinnikov, M.V. Serzhantova, F.N. Tomilin, A.S. Fedorov. *JETP Lett.* **95**, 11, 555 (2012). <https://doi.org/10.1134/s0021364012110045>].
- [30] K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 20, 202202 (2011). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/20/202202>
- [31] J.J. Palacios, J. Fernández-Rossier, L. Brey. *Phys. Rev. B* **77**, 19, 195428 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195428>
- [32] X.Q. Dai, J.H. Zhao, M.H. Xie, Y.N. Tang, Y.H. Li, B. Zhao. *Phys. J. B* **80**, 3, 343 (2011). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2011-10955-x>
- [33] D. Midtvedt, A. Croy. *Condens. Matter.* **28**, 4, 045302 (2016). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/4/045302>
- [34] N. Akman, C. Ozdogan. *J. Magn. Magn. Mater.* **502**, 166530 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166530>
- [35] Y.V. Skrypnuk, V.M. Loktev. *Low Temp. Phys.* **42**, 8, 679 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4961016>
- [36] F. Gao, S. Gao. *Sci. Rep.* **7**, 1, 1792 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01881-3>
- [37] A.A. El-Barbary, R.H. Telling, C.P. Ewels, M.I. Heggie. *Phys. Rev. B* **68**, 14, 144107 (2003). <https://doi.org/10.1103/physrevb.68.144107>
- [38] Yuchen Ma, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen. *New J. Phys.* **6**, 68, 1 (2004). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/6/1/068>
- [39] B.R.K. Nanda, M. Sherafati, Z.S. Popovic, S. Satpathy. *New J. Phys.* **14**, 083004 (2012). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/8/083004>
- [40] A.V. Pokropivny, Y. Ni, Y. Chalopin, Y.M. Solonin, S. Volz. *Phys. Status Solidi B* **251**, 3, 555 (2014). <https://doi.org/10.1002/pssb.201300301>
- [41] V. Carnevali, I. Siloi, R. Di Felice, M. Fornari. *arXiv:2010.05803v1 [cond-mat.mtrl-sci]* 12 Oct. 2020. <https://doi.org/10.1039/D0CP04037A>

- [42] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. B **140**, 4, 1133 (1965). <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>
- [43] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [44] W.A. Koch, M.C. Holthausen. Chemist's guide to density functional theory. 2nd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH (2001). 293 p. ISBN: 978-3-527-30372-4
- [45] M. Acik, Y.J. Chabal. Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 7, 070101 (2011). <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.070101>
- [46] A. Ramasubramaniam, N.V. Medhekar, V.B. Shenoy. Nanotechnology **20**, 27, 275705 (2009). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/27/275705>
- [47] X. He, T. He, Z. Wang, M. Zhao. Physica E **42**, 9, 2451 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.06.010>
- [48] Т.И. Макарова. ФТП **38**, 6, 641 (2004).
- [49] Carbon-Based Magnetism: An Overview of Metal Free Carbon-Based Compounds and Materials / Eds T. Makarova, F. Palacio. Elsevier, Amsterdam (2006). ISBN-13: 978-0-444-51947-4
- [50] A.V. Krashennnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, R.M. Nieminen. Chem. Phys. Lett. **418**, 1–3, 132 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.106>
- [51] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov. ACS Nano **5**, 1, 26 (2010). <https://doi.org/10.1021/nn102598m>
- [52] H. Amara, J.-M. Roussel, C. Bichara, J.-P. Gaspard, F. Ducastelle. Phys. Rev. B **79**, 014109 (2009). <https://doi.org/10.1103/physrevb.79.014109>

Редактор Т.Н. Василевская