

УДК 541.6:546.72:546.26

**РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ В УГЛЕРОД  
НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА****В.Р. Галахов<sup>1</sup>, С.Н. Шамин<sup>1</sup>, М.А. Уймин<sup>1</sup>, А.Е. Ермаков<sup>1</sup>, Д.В. Бухвалов<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup>*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea*<sup>3</sup>*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия**Статья поступила 29 ноября 2013 г.*

Состав и электронная структура капсулированных в углерод наночастиц железа Fe@C исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской абсорбционной и резонансной эмиссионной спектроскопии. Установлено, что ядро в нанокompозите Fe@C находится в металлическом состоянии с примесью карбида железа, которое сохраняется в течение двух лет. Экспериментально измеренные спектры сопоставлены с расчетами электронной структуры графена, выполненными в рамках теории функционала плотности. Найдено, что углеродная оболочка Fe@C может быть представлена в виде нескольких слоев графена с топологическими дефектами Стоуна—Уэйлса. На основании измерений рентгеновских резонансных эмиссионных K $\alpha$ -спектров углерода исследована дисперсия энергетических зон углеродной оболочки наночастиц Fe@C и показано проявление в них дефектов Стоуна—Уэйлса.

DOI: 10.15372/JSC20150313

**Ключевые слова:** рентгеновские абсорбционные спектры, фотоэлектронные спектры, резонансное неупругое рентгеновское рассеяние, капсулированные в углерод наночастицы, дефекты Стоуна—Уэйлса.

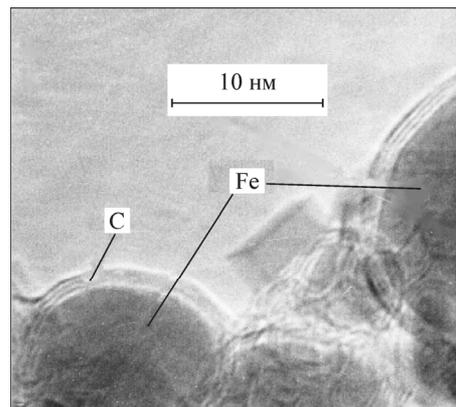
**ВВЕДЕНИЕ**

Металлические наночастицы могут быть использованы во многих технических и биологических областях: для адресной доставки лекарств, диагностики рака, катализа и т.д. Чтобы предотвратить окисление металлических наночастиц и их агломерацию при термической обработке, наночастицы металла покрывают углеродом.

Ранее с помощью рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии, мы установили, что ядро в нанокompозитах Fe@C и Ni@C находится в металлическом состоянии [ 1 ]. Неокисленное состояние ядра в нанокompозитах Ni@C сохраняется в течение, по крайней мере, двух лет [ 2 ]. На основании первопринципных расчетов электронной структуры и измерения рентгеновских C1s-спектров поглощения установлено, что углеродная оболочка в нанокompозитах представляет собой несколько слоев графена с дефектами Стоуна—Уэйлса [ 3 ].

В настоящей работе анализируются резонансные рентгеновские эмиссионные SK $\alpha$ -спектры с целью изучения электронной структуры и построения дисперсионных зависимостей энергии от квазиимпульса  $E(\mathbf{k})$  для наночастиц Fe@C.

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение Fe@C после синтеза



### ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Наночастицы металла, капсулированные в углерод, получены бесконтактной левитационной плавкой в высокочастотном поле и испарением расплавленного металла в потоке инертного газа, содержащего углеводороды. Подробно технология приготовления нанокompозитов описана в работах [4, 5]. Формирование нанокompозитов Fe@C может быть представлено следующим образом.

В процессе испарения металла осуществляется разложение углеводорода на наночастицах с формированием метастабильных карбидов  $Fe_xC_y$  и пересыщенного твердого раствора Fe(C). В процессе последующего охлаждения частиц углерод частично диффундирует на поверхность, образуя графеноподобное покрытие [6]. Качество углеродной оболочки зависит от режима синтеза: концентрации углеводородов, скорости протекания синтеза, температуры капли взвешенного металла и пр. Применяемый способ синтеза обеспечивает достаточную устойчивость порошков по отношению к окислению. Микрофотография наночастиц Fe@C, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, приведена на рис. 1. Размер полученных частиц Fe@C составлял примерно 10 нм.

Рентгеновские абсорбционные спектры нанокompозитов измерены на спектрометре Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II в Берлине в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода фотоэлектронов при измерении тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. В процессе измерений зарядки образца при его облучении не было. Рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних уровней получены на том же спектрометре при энергиях возбуждения  $h\nu = 900\text{—}950$  эВ. Образец выставляли на пучок синхротронного излучения путем юстировки с помощью видимого света, отражаемого от решетки монохроматора в нулевом порядке дифракции.

Измерения рентгеновских абсорбционных  $C1s$ -спектров в объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции и эмиссионных  $SK\alpha$ -спектров проведены на линии I511-3 накопительного кольца MAX-lab-II (Лунд, Швеция). Расчеты электронной структуры наночастиц Fe@C выполнены с помощью теории функционала плотности с использованием кода QUANTUM-ESPRESSO [7] в рамках приближения GGA-PBE [8], примененного для описания параметров кристаллической решетки железа с учетом слабых сил Ван-дер-Ваальса [9]. В качестве модели углеродной оболочки Fe@C предложены три монослоя графена, для которых вычисляли плотность электронных  $2p$ -состояний углерода.

### РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ $Fe2p$ И $C1s$ НАНОКОМПОЗИТА Fe@C

Результаты рентгеновских фотоэлектронных исследований нанокompозитов Fe@C представлены на рис. 2, а, где приведены рентгеновские фотоэлектронные  $Fe2p$ -спектры свежеприготовленного нанокompозита Fe@C (измерения проведены через сутки после синтеза). Для сравнения показан  $Fe2p$ -спектр металлического железа. Вследствие спин-орбитального взаимодействия электронов спектры  $Fe2p$  расщеплены на низкоэнергетическую  $2p_{3/2}$ - и высокоэнергетическую  $2p_{1/2}$ -компоненты.

Спектр нанокompозита Fe@C практически такой же, как и спектр металлического Fe. Это означает, что ядро в нанокompозите Fe@C находится в металлическом состоянии. Однако в композите Fe@C весьма велика вероятность появления примеси карбида железа (цементита)  $Fe_3C$ . В фотоэлектронном спектре  $Fe2p$  разделить сигналы от чистого железа и цементита практически невозможно. Согласно работе [10], энергии связи электронов  $Fe2p_{3/2}$ -уровней для цементита

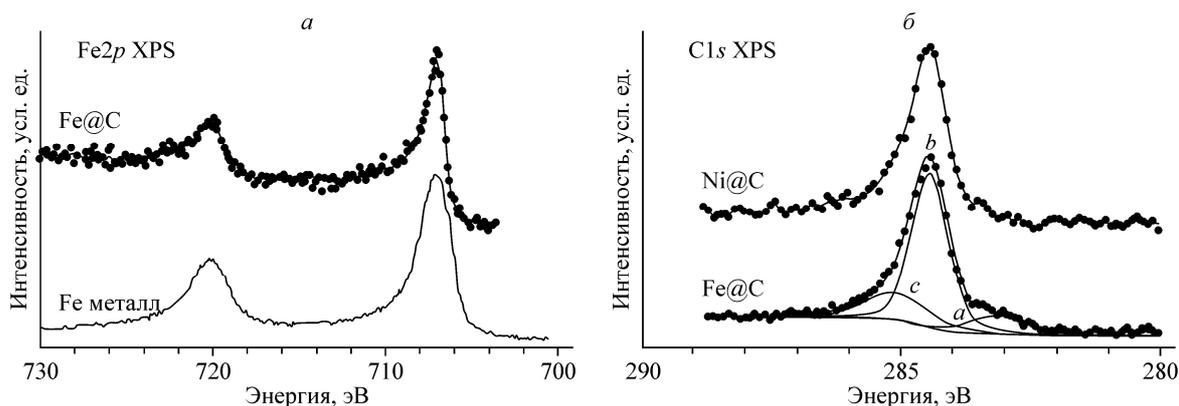


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные  $Fe2p$ -спектры свежеприготовленного нанокompозита  $Fe@C$  и металлического железа. Спектр нанокompозита измерен при энергии возбуждения  $h\nu = 900$  эВ,  $Fe(металл.)$  измерен на лабораторном спектрометре при энергии возбуждения  $h\nu = 1486,6$  эВ ( $AlK\alpha$ -излучение) (а); рентгеновские фотоэлектронные  $C1s$ -спектры свежеприготовленных нанокompозитов  $Ni@C$  и  $Fe@C$  с энергией возбуждения 950 эВ. Спектр нанокompозита  $Fe@C$  разложен на компоненты по Фойгту (б)

та и железа составляют соответственно 708,3 и 708,1 эВ. Из-за малой концентрации цементита и незначительного различия в энергиях фотоэлектронные спектры  $Fe2p$  не показывают явного сигнала от цементита. Однако, как будет показано ниже, цементит в нанокompозите можно диагностировать по рентгеновским фотоэлектронным  $1s$ -спектрам углерода.

На рис. 2, б показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры  $C1s$  свежеприготовленных нанокompозитов  $Ni@C$  и  $Fe@C$ . Спектр  $C1s$  нанокompозита  $Fe@C$  разложен на три компонента по Фойгту, приведен также фон, рассчитанный по Ширли. Пик а сформирован вкладом карбида железа (цементита)  $Fe_3C$ . Энергетическое положение этого пика — 283,15 эВ — хорошо согласуется с величиной 283,2—283,3 эВ, определенной для цементита в работе [11]. В наносостоянии даже не склонного к карбидизации нанокompозита  $Ni@C$ , как показано в работе [6], также формируется неравновесный твердый раствор и, возможно, карбиды. В спектре  $C1s$   $Ni@C$  в энергетической области, отвечающей особенности а, также наблюдается некоторый вклад, обусловленный карбидизацией никеля в наносостоянии. Самый интенсивный пик б в спектрах  $C1s$  относится к графеновым слоям и определяется  $sp^2$ -гибридизацией. Последняя особенность с, по-видимому, связана с гидроксильной группой  $C-OH$ . Нужно отметить, что функциональные группы в рентгеновских фотоэлектронных спектрах нанокompозита  $Ni@C$  наблюдаются лишь после его нахождения на воздухе в течение довольно длительного срока — двух лет [2].

#### РЕНТГЕНОВСКИЕ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ $Fe2p$ И $C1s$ НАНОКОМПОЗИТОВ $Fe@C$

На рис. 3 показаны рентгеновские абсорбционные  $Fe2p$ -спектры свежеприготовленного нанокompозита  $Fe@C$  (1), спектры того же самого образца после хранения на воздухе в течение двух лет  $Fe@C$  (2) и нанокompозита с признаками окисления —  $Fe@C$  (3). Для сравнения приведены также спектры металлического железа и железо-иттриевого граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  — соединения, в котором ионы железа находятся в состоянии окисления  $Fe^{3+}$ . Рентгеновские абсорбционные  $Fe2p$ -спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода фотоэлектронов. Как и в случае фотоэлектронных  $2p$ -спектров, спин-орбитальное взаимодействие электронов приводит к расщеплению абсорбционных  $Fe2p$ -спектров на низкоэнергетическую  $L_3(2p_{3/2})$  и высокоэнергетическую  $L_2(2p_{1/2})$  компоненты. Спектр свежеприготовленного нанокompозита  $Fe@C$  (1) практически такой же, как и спектр металлического Fe. Это означает, что ядро в нанокompозите  $Fe@C$  (1) находится в металлическом состоянии, что согласуется с результатами рентгеновских фотоэлектронных измерений. Нахождение нанокompозита на воздухе в течение двух лет практически не повлияло на его ядро. Спектры образцов  $Fe@C$  (1) и  $Fe@C$  (2) почти идентичны. Тем не менее для образцов нанокompозита  $Fe@C$  (3) наблюдается

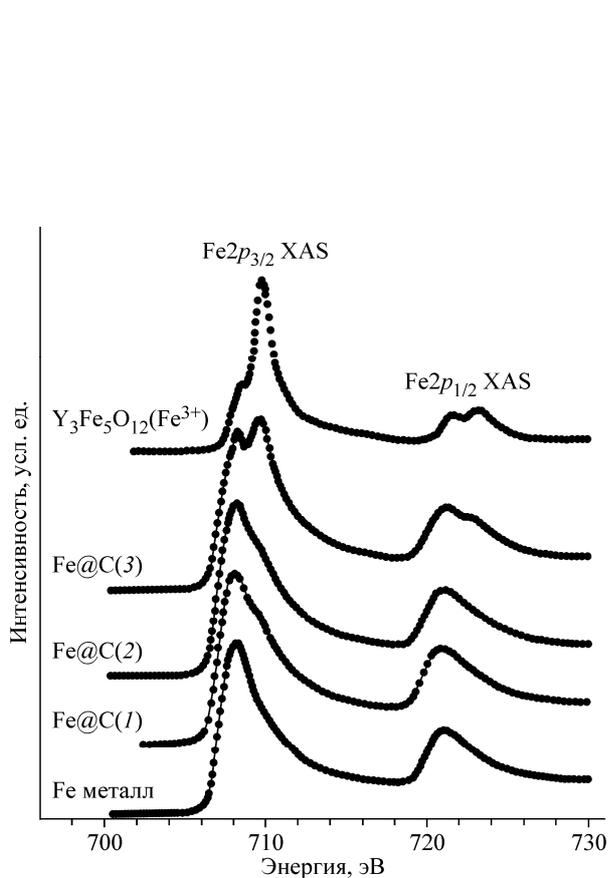


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные спектры  $Fe2p$  нанокompозитов  $Fe@C$ , металлического железа и железо-иттриевого граната  $Y_3Fe_5O_{12}(Fe^{3+})$ :  $Fe@C(1)$  — спектр свежеприготовленного нанокompозита;  $Fe@C(2)$  — спектр того же нанокompозита, измеренный после хранения материала на воздухе в течение двух лет;  $Fe@C(3)$  — спектр нанокompозита с признаками окисления металлического железа

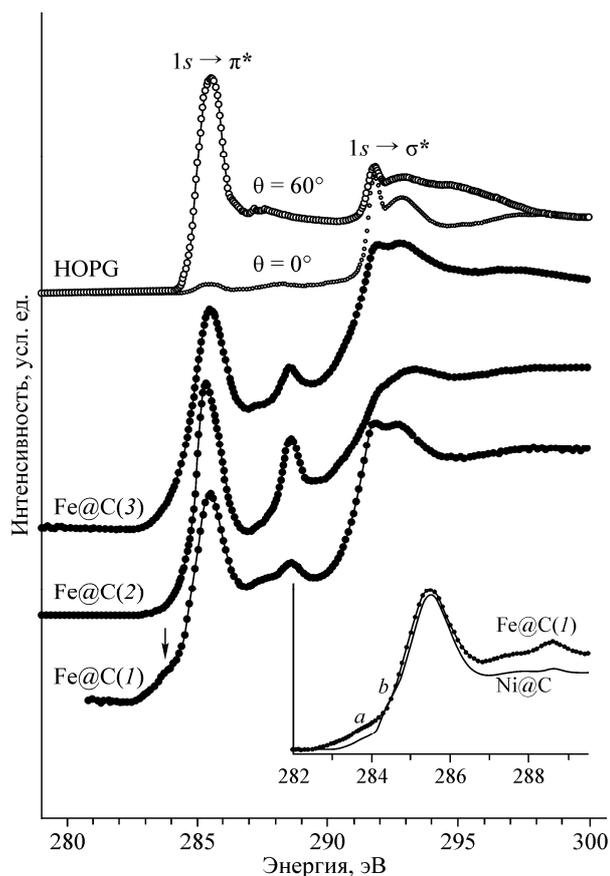


Рис. 4. Рентгеновские абсорбционные спектры  $C1s$  нанокompозитов  $Fe@C$  и высокоориентированного пиролитического графита (HOPG), измеренного при двух углах  $\theta$  между нормалью к поверхности и синхротронным пучком:  $Fe@C(1)$  — свежеприготовленный;  $Fe@C(2)$  — измеренный после хранения материала на воздухе в течение двух лет;  $Fe@C(3)$  — спектр с признаками окисления.

На вставке показаны спектры нанокompозитов  $Fe@C(1)$  и  $Ni@C$

окисление ядра. В спектре появляются сигналы, характерные для трехвалентного железа. Частичное окисление железа до  $3+$  в нанокompозите доказывается совпадением энергий высокоэнергетического пика с максимумом спектра железо-иттриевого граната, который мы взяли в качестве эталона трехвалентного железа [12].

На рис. 4 показаны рентгеновские абсорбционные спектры  $C1s$  нанокompозитов  $Fe@C$  и высокоориентированного графита (HOPG). Спектры HOPG измерены при двух углах  $\theta$  между нормалью к поверхности и синхротронным пучком, что позволило разделить сигналы от  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -состояний. Рентгеновские спектры  $1s$  поглощения углерода нанокompозитов  $Fe@C$  похожи на спектры графита с явно выраженными  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -полосами, но незначительными отличиями. В энергетической области 287—289 эВ проявляются сигналы, обусловленные загрязнением углеродной оболочки нанокompозита группами  $-COOH$  и/или  $-CH$  [13]. В спектре нанокompозита  $Fe@C(2)$  интенсивность сигнала, обусловленного подобными загрязнениями, значительно выше, чем в свежеприготовленном образце  $Fe@C(1)$ . Отличительной особенностью спектра нанокompозита  $Fe@C(1)$  является отмеченный стрелкой наплыв ниже  $\pi^*$ -резонанса.

Для выяснения природы этого наплыва сопоставим спектры нанокompозитов Fe@C (1) и Ni@C (см. вставку к рис. 4). Спектры нормированы на интенсивность в области непрерывного поглощения при энергии фотонов 320 эВ (на рисунке не показано). В спектре композита на основе железа особенность  $a$  ниже  $\pi^*$ -резонанса имеет бóльшую интенсивность, чем в спектре композита на основе никеля. Можно предположить, что в спектре Fe@C (1) пик частично сформирован карбидом железа. Однако эта особенность, хотя и менее интенсивная, наблюдается в спектре Ni@C. В соответствии с выполненными ранее расчетами электронной структуры для нанокompозитов на основе никеля [2] спектральные особенности  $a$  и  $b$  следует в основном отнести к дефектам Стоуна—Уэйлса [3]. Эти особенности отсутствуют в спектре графита и наблюдаются в спектрах C1s поглощения графена [14—18]. Таким образом, в рентгеновском абсорбционном 1s-спектре графита для нанокompозита Fe@C (1) появляются сигналы, соответствующие топологическим дефектам Стоуна—Уэйлса. В спектрах образцов Fe@C (2) и Fe@C (3) эти особенности также имеются, хотя и менее ярко выражены.

#### СПЕКТРЫ РЕЗОНАНСНОГО НЕУПРУГОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ УГЛЕРОДНОЙ ОБОЛОЧКИ НАНОКОМПОЗИТА Fe@C

Дальнейшее исследование углеродной оболочки нанокompозита Fe@C выполнено с помощью метода резонансного рентгеновского неупругого рассеяния (в англоязычной литературе *Resonant Inelastic X-ray Scattering* — RIXS). В углероде, который относится к системам со слабыми электронными корреляциями, экспериментальные RIXS-спектры могут быть описаны на основе зонной модели. При возбуждении внутреннего электрона в полосу проводимости возникает рентгеновская эмиссия из валентной полосы из точки зоны Бриллюэна с тем же самым вектором  $\mathbf{k}$ . Сохранение импульса в RIXS-процессах определяет спектральные особенности, отображающие дисперсию электронов полосы проводимости и валентной полосы. Таким образом, спектры резонансного рентгеновского неупругого рассеяния позволяют восстановить зонную структуру валентной полосы — провести так называемый "band mapping".

Измерения спектров RIXS на высокоориентированном пиролитическом графите выполнены в работах [19—22]. В работах [23—26] измерены RIXS-спектры углеродных нанотрубок, а в работе [27] — RIXS-спектры графена на Pt. Построены дисперсионные зависимости  $E(\mathbf{k})$  для монокристаллов SiC [28], графита [22], алмаза [29]. Ранее в работе [30] мы использовали спектры RIXS для построения дисперсионных кривых  $E(\mathbf{k})$  для нанокompозита Fe@C.

На рис. 5 приведены рентгеновские резонансные  $SK\alpha$ -спектры (RIXS) для Fe@C, измеренные при различных энергиях возбуждения, и рентгеновский абсорбционный C1s-спектр поглощения. У нас не было возможности выполнить рентгеноспектральные измерения на образцах, измеренных ранее. Тем не менее технология синтеза новых образцов была идентична, а рентгеновские Fe2p-спектры поглощения нанокompозитов не показывают вкладов от оксидов железа. В отличие от предыдущих случаев спектр поглощения измерен в объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции, и вклад в него от загрязнений поверхности материала меньше, чем в поверхностно-чувствительном спектре, измеренном в режиме полного выхода фотоэлектронов.

Представленные на рис. 5 спектры эмиссии измерены при энергиях возбуждения, выбранных в соответствии со спектрами поглощения. Эти энергии отмечены стрелками как на спектрах эмиссии, так и на спектре поглощения. В спектрах эмиссии наблюдаются упругий пик, по энергии точно соответствующий энергии возбуждения, и неупругая часть спектра, называемая иногда рамановским рассеянием. Энергия высокоэнергетического максимума (упругого пика) равна энергии возбуждения. Спектры нормированы на максимум интенсивности неупругой части. Можно видеть, что  $SK\alpha$ -спектры Fe@C подобны спектрам графита, углеродных нанотрубок и графена.

В процессе неупругого рассеяния происходит заполнение остовой дырки электроном, имеющим тот же квазиимпульс  $\mathbf{k}$ , что и электрон, возбужденный на один из вакантных уровней. Именно закон сохранения квазиимпульса лежит в основе построения дисперсионных зависимостей  $E(\mathbf{k})$  на основе спектров RIXS.

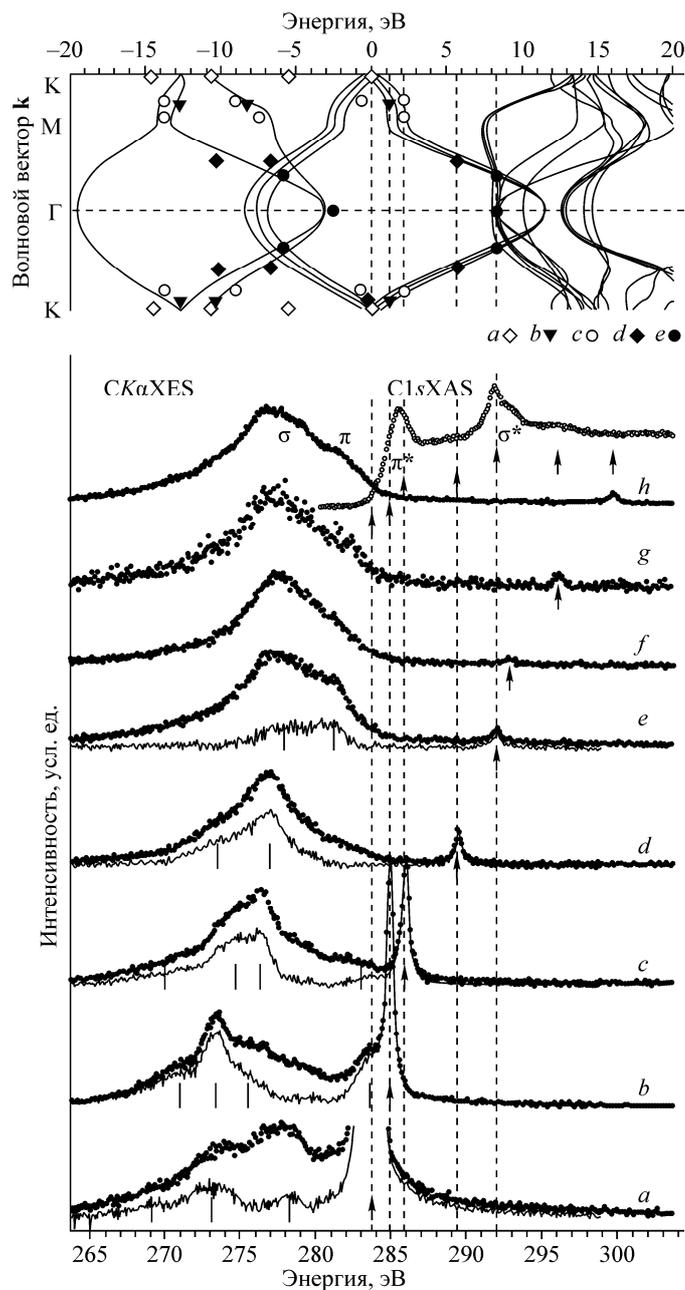


Рис. 5. Нижняя панель: рентгеновский  $C1s$ -спектр поглощения (XAS) нанокompозита  $Fe@C$ , измеренный в режиме полного выхода флуоресценции, эмиссионные (XES)  $SK\alpha$ -спектры  $Fe@C$ , измеренные при различных энергиях возбуждения (точки), и вклады когерентной составляющей в спектрах резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (сплошные линии). Стрелками отмечены энергии возбуждения, вертикальными линиями выделены особенности спектра, используемые для нанесения экспериментальных точек на рассчитанные дисперсионные кривые. Верхняя панель: вычисленные для трех слоев графена дисперсионные кривые  $E(\mathbf{k})$  с нанесенными на них экспериментальными точками. Разные энергии возбуждения обозначены разными символами. Нижняя шкала относится к экспериментальным спектрам, верхняя шкала — к результатам зонных расчетов

Рентгеновский эмиссионный флуоресцентный  $SK\alpha$ -спектр, измеренный при энергии возбуждения приблизительно 300 эВ и обозначенный на рисунке как  $h$ , представляет собой нормальную эмиссию и отображает частичную плотность электронных  $2p$ -состояний углерода,

интегрированную по всей зоне Бриллюэна. Следуя интерпретации, приведенной в [ 31 ], можно отнести главный максимум эмиссионного спектра и высокоэнергетическое плечо соответственно к  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталям.

При энергиях возбуждения 284—286 эВ (спектры  $a$ — $c$ ), когда электроны возбуждены в локализованные  $\pi^*$ -состояния, интенсивность упругого пика превышает интенсивность неупругой части спектра. Интенсивность упругого пика резко уменьшается при энергиях фотонов, достаточных для возбуждения основного электрона в  $\sigma$ -полосу (спектры  $e$ ,  $f$ ). При дальнейшем увеличении энергии возбуждения интенсивность упругого пика несколько возрастает (спектр  $g$ ), а затем плавно уменьшается (спектр  $h$ ). Зависимость формы спектров в области неупругого рассеяния от энергии возбуждения может быть объяснена сохранением момента и зонной структурой Fe@C.

Для построения дисперсионной кривой  $E(\mathbf{k})$  из неупругих частей спектров RIXS необходимо выделить когерентную и некогерентную фракции. Воспользуемся процедурой, предложенной в [ 28 ]. В этом случае некогерентная фракция должна быть подобна спектру нормальной эмиссии — спектру, возбужденному при 300 эВ. Вклад некогерентной фракции взят максимально возможным для выполнения условия, чтобы разностный спектр был положительным во всем энергетическом промежутке. Это требование не относится к упругой линии при 300 эВ. Хотя процедура вычитания несколько произвольна, тем не менее с помощью разностных спектров можно выделить пики и особенности, отмеченные на рисунке вертикальными линиями, и использовать их для построения дисперсионных кривых. Таким образом, "разностные" спектры, показанные на рис. 5, можно считать сформированными лишь когерентными фракциями спектра. Воспользуемся пиками и особенностями, отмеченными вертикальными линиями, для построения дисперсионных кривых  $E(\mathbf{k})$ .

Вычисленные для трех слоев графена дисперсионные кривые совмещены по энергии со спектрами RIXS. Вертикальные линии на рис. 5 проведены от упругих линий, соответствующих энергиям возбуждения и представленных на нижней панели. От точек пересечения вертикальных линий с дисперсионными кривыми проведены горизонтальные линии (с тем же самым вектором  $\mathbf{k}$ ) на длину, соответствующую энергетическому расстоянию от упругих линий до характерных особенностей RIXS-спектров, отмеченных на нижней панели рисунка короткими сплошными линиями.

Определенные таким образом особые точки нанесены на дисперсионные кривые на верхней панели рис. 5. Различные символы соответствуют спектрам, возбужденным при разных энергиях. Экспериментальные точки хорошо соответствуют вычисленным дисперсионным кривым за исключением точки, определенной из спектра  $a$  и лежащей между кривыми, при энергии около  $-5$  эВ. Спектр  $a$  получен при возбуждении электронов в область вакантных состояний, определяемых как примесью карбида железа Fe<sub>3</sub>C, так и дефектами Стоуна—Уэйлса. Эта точка, по-видимому, связана как с примесью карбида железа Fe<sub>3</sub>C, так и с наличием дефектов Стоуна—Уэйлса, в сопоставлении эксперимента с расчетами дефектных слоев графена, а также слоев графена на поверхности железа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены исследования состава и электронной структуры капсулированных в углерод наночастиц железа Fe@C с помощью рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской абсорбционной и резонансной эмиссионной спектроскопии. Найдено, что ядро в нанокompозите Fe@C находится в металлическом состоянии с примесью карбоната железа, которое сохраняется в течение двух лет. Мы продемонстрировали возможности RIXS-спектроскопии для анализа электронной структуры наночастиц железа, капсулированных в углерод. RIXS-спектры позволили воспроизвести дисперсионную зависимость энергии электронов от квазиимпульса  $E(\mathbf{k})$  для трех слоев графена. Дефекты Стоуна—Уэйлса проявляются как в спектре поглощения углерода, так и в рентгеновском эмиссионном спектре, возбужденном при энергии меньшей, чем энергия C1s-края поглощения графена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ-Урал 13-02-96021), Правительства Свердловской области, проекта Президиума РАН (№ 12-П-234-2003) и двусторонней программы "Российско-Германская лаборатория на BESSY".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galakhov V.R., Shkvarin A.S., Semenova A.S., Uimin M.A., Mysik A.A., Shchegoleva N.N., Yermakov A.Ye., Kurmaev E.Z. // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – **114**. – P. 22413 – 22416.
- Galakhov V.R., Buling A., Neumann M., Ovechkina N.A., Shkvarin A.S., Semenova A.S., Uimin M.A., Mysik A.A., Shchegoleva N.N., Yermakov A.Ye., Kurmaev E.Z., Vilkov O.Y., Boukhvalov D.W. // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – **115**. – P. 24615 – 24620.
- Stone A.J., Wales D.J. // *Chem. Phys. Lett.* – 1986. – **128**. – P. 501 – 503.
- Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О., Голубина Е.В., Лунин В.В., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А. // *Журн. физич. химии*. – 2009. – **83**. – С. 1463 – 1470.
- Ермаков А.Е., Уймин М.А., Локтева Е.С., Мысик А.А., Качевский С.А., Туракулова А.О., Гавико В.С., Лунин В.В. // *Журн. физ. химии*. – 2009. – **83**. – С. 1338 – 1345.
- Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Щеголева Н.Н., Гавико В.С., Майков В.В. // *Физика твердого тела*. – 2014. – **56**. – С. 287 – 300.
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougousis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – **31**. – P. 395502.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865 – 3868.
- Barone V., Casarin M., Forrer D., Pavone M., Sambi M., Vittadini A. // *J. Comput. Chem.* – 2008. – **30**. – P. 934 – 939.
- Li S.J., Yumoto H., Shimotomai M., Ishihara M. // *Thin Solid Films*. – 1999. – **345**. – P. 23 – 28.
- Papastavros E., Shea P.J., Langell M.A. // *Langmuir*. – 2004. – **20**. – P. 11509 – 11516.
- Mesilov V.V., Galakhov V.R., Gizhevskii B.A., Lobachevskaya N.I., Raekers M., Taubitz C., Cioroianu A.R., Neumann M. // *J. Electron Spectr. Related Phenom.* – 2012. – **185**. – P. 598 – 601.
- Jeong H.-K., Noh H.-J., Kim J.-Y., Glans P.-A., Jin M.H., Smith K.E., Lee Y.H. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – **102**. – P. 099701.
- Entani S., Ikeda S., Kiguchi M., Saiki K. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – **88**. – P. 153126.
- Pacilé D., Papagno M., Rodriguez A.F., Grioni M., Papagno L., Girit Ç.Ö., Meyer J.C., Begtrup G.E., Zettl A. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – **101**. – P. 066806.
- Coleman V.A., Knut R., Karis O., Grennberg H., Jansson U., Quinlan R., Holloway B.C., Sanyal B., Eriksson O. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – **41**. – P. 062001.
- Dedkov Yu.S., Sicot M., Fonin M. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – **107**. – P. 09E121.
- Hua W., Gao B., Li S., Ågren H., Luo Y. // *Phys. Rev. B*. – 2010. – **82**. – P. 155433.
- Skytt P., Glans P., Mancini C., Guo J.-H., Wassdahl N., Nordgren J., Ma Y. // *Phys. Rev. B*. – 1994. – **50**. – P. 10457 – 10461.
- Carlisle J.A., Shirley E.L., Hudson E.A., Terminello L.J., Callcott T.A., Jia J.J., Ederer D.L., Perera R.C.C., Himpse F.J. // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – **74**. – P. 1234 – 1237.
- Carlisle J.A., Shirley E.L., Terminello L.J., Jia J.J., Callcott T.A., Ederer D.L., Perera R.C.C., Himpse F.J. // *Phys. Rev. B*. – 1999. – **59**. – P. 7433 – 7445.
- Sokolov A.V., Kurmaev E.Z., MacNaughton J., Moewes A., Skorikov N.A., Finkelstein L.D. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2003. – **77**. – С. 114 – 117.
- Eisebitt S., Karl A., Eberhards W., Fischer J.E., Sathe C., Agui A., Nordgren J. // *Appl. Phys. A*. – 1998. – **67**. – P. 89 – 93.
- Gao B., Jiang J., Wu Z., Luo Y. // *J. Chem. Phys.* – 2008. – **128**. – P. 084704.
- Zhong J., Chiou J., Dong C., Song L., Liu C., Xie S., Cheng H., Pong W.-F., Chang C., Chen Y., Wu Z., Guo J. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – **93**. – P. 023107.
- Zhong J., Song L., Chiou J., Dong C., Liang X., Chen D., Xie S., Pong W.-F., Chang C., Guo J., Wu Z. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – **96**. – P. 213112.
- Rajasekaram S., Kaya S., Anniyev T., Ogasawara H., Nilsson A. // *Phys. Rev. B*. – 2012. – **85**. – P. 045419.
- Lüning J., Rubensson J.-E., Ellmers C., Eisebitt S., Eberhardt W. // *Phys. Rev. B*. – 1997. – **56**. – P. 13147 – 13150.
- Ma Y., Wassdahl N., Skytt P., Guo J., Nordgren J., Johnson P.D., Rubensson J.-E., Boske T., Eberhardt W., Kevan S.D. // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – **69**. – P. 2598 – 2601.
- Галахов В.Р., Шамин С.Н., Миронова Е.М., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Бухвалов Д.В. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2012. – **96**. – С. 794 – 798. [Galakhov V.R., Shamin S.N., Mironova E.M., Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Boukhvalov D.W. // *JETP Letters*. – 2012. – **96**. – P. 710 – 713.]
- Muramatsu Y., Hirono S., Uemura S., Ueno Y., Hayashi T., Grush M.M., Gullikson E.M., Perera R.C.C. // *Carbon*. – 2001. – **30**. – P. 1403 – 1407.