

ИССЛЕДОВАНИЕ *ab initio* КЛАСТЕРИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ АДАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТЯХ (001) И (111) ЖЕЛЕЗА

И. В. Мутигуллин*, Д. И. Бажанов**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 июня 2009 г.

Теоретическое исследование взаимодействия адатомов углерода на поверхностях (001) и (111) железа проведено в рамках теории функционала электронной плотности на основе расчетов *ab initio*. Расчеты энергии адсорбции показывают существование сильной связи между одиночными атомами углерода и поверхностью железа. Анализ рассчитанных энергий взаимодействия адатомов углерода впервые показал наличие отталкивания между адатомами углерода в положениях ближайших соседей на поверхности (001) и образование кластеров с менее плотной упаковкой.

1. ВВЕДЕНИЕ

Количественные и качественные характеристики различных синтезируемых углеродных наноматериалов (таких как нанотрубки, нановолокна и т. д.) зависят от параметров процесса их роста, в том числе от выбора используемого катализатора. Чаще всего в качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок выбираются переходные металлы (железо, никель, кобальт и т. д.) [1–4]. Выбор того или иного материала для этой цели в значительной степени определяет свойства и количество синтезируемых нанотрубок. Так, в работе [2], где рассматривался рост упорядоченных нанотрубок путем осаждения из газовой фазы, 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 — кривые и скрученные. В работе [3] одностенные углеродные нанотрубки выращивались путем электродугового синтеза на частицах металлического катализатора. В качестве катализатора применялись бинарные смеси железа и никеля с различной взаимной концентрацией компонентов. Оказалось, что наибольшее количество углеродных нанотрубок образуется при использовании в качестве катализатора смесей с высоким

содержанием никеля (соотношение Fe:Ni равно 1:3 и 1:1). Подобных работ по каталитическому синтезу углеродных наноструктур в последние годы было проведено огромное количество. Однако, несмотря на многочисленные экспериментальные исследования и предложенные на их основе теоретические модели, процессы зарождения и роста углеродных наноструктур в зависимости от выбора материала катализатора до конца не изучены. Представляется очевидным, что характер этих процессов определяется особенностями межатомных взаимодействий в системе «углерод–катализатор», которые и определяют эффективность того или иного катализатора. В этой связи, представляется крайне важной задачей проведение экспериментальных и теоретических исследований, направленных на изучение структурных и электронных особенностей этих взаимодействий на атомном уровне.

Недавно проведенные экспериментальные исследования адсорбции углерода на поверхности (001) железа показали, что атомы углерода предпочитают адсорбироваться в симметричных 4-координированных междоузлиях на поверхности (001) железа [5]. Причем на этой поверхности наблюдалось образование упорядоченных однослойных углеродных структур, соответствующих структурной реконструкции типа $c(2 \times 2)$. Формирование таких упорядоченных структур атомами углерода на поверхности (001) железа было теоретически объяснено с помощью моделирования потенциала взаимодействия между ад-

*E-mail: mutigullin@gmail.com

**E-mail: dmibaz@sols347-5.phys.msu.ru

атомами. Было предположено, что данная структура может возникать только в том случае, если существует отталкивание адатомов углерода на поверхности [6]. С другой стороны, в работе [7] было проведено исследование *ab initio* свойств адсорбции углерода при различных концентрациях на поверхностях (001) и (110) железа. Было установлено, что с увеличением концентрации происходит уменьшение энергии адсорбции адатомов. На основе этого результата авторами также было сделано предположение о существовании отталкивания между адатомами в положении ближайших соседей. Аналогичные выводы приводятся в работе [8]. В ней с помощью сканирующего туннельного микроскопа было проведено исследование сегрегации углерода на поверхности (001) железа. В результате этих исследований в работе [8] было обнаружено образование равномерно распределенных зигзагообразных цепочек атомов углерода, образующих структуру $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})$. Эти экспериментальные наблюдения были также подкреплены расчетами *ab initio* энергий образования различных углеродных структур, которые показали, что разрезанные цепочки атомов углерода обладают наименьшей энергией и их образование может быть связано с отталкиванием между соседними атомами углерода. Таким образом, результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований показали, что адсорбция углерода на поверхности металлического катализатора может сопровождаться отталкивающим взаимодействием адатомов углерода и их рассредоточением на поверхности, а также их последующим погружением в поверхностный слой. Связанная с этим процессом карбидизация частиц катализатора может быть важным этапом синтеза углеродных нанотрубок согласно модели, предложенной в работе [4]. С другой стороны, в работе [10] проведено исследование *ab initio* диффузии атомов углерода с поверхности в подповерхностный слой. Полученные им результаты согласуются с результатами теоретической работы [7] и демонстрируют наличие высокого диффузионного барьера для процесса погружения. Также было показано, что погружение адатома углерода в подповерхностный слой не является энергетически выгодным процессом. В этой связи интересен результат работы [11] по моделированию *ab initio* начальной фазы роста углеродной нанотрубки на наноразмерной частице γ -железа. В ней было показано, что после формирования изогнутого листа графена на поверхности металлической частицы нанотрубка начинает расти таким образом, что катализатор остается в ее основании. При этом не было обнаружено диффузии

атомов углерода внутрь частицы железа. Расчеты в работе [12] *ab initio* показали, что адатом углерода, помещенный на поверхность (111) никеля, способен спонтанно присоединяться к уже существующему на поверхности слою графена. При этом барьер поверхностной диффузии на поверхности (111) никеля для атома углерода оказался меньше, чем на поверхности (001). На поверхности (001) более выгодным оказалась диффузия через подповерхностный слой. В теоретической работе [13] также с помощью расчетов *ab initio* было показано, что атомы углерода перемещаются к периметру растущего графенового слоя с помощью диффузии по поверхности или через подповерхностный слой. Утверждается, что предпочтительными центрами роста графеновых слоев являются ступени на поверхности никеля.

Приведенные экспериментальные и теоретические работы показали сложность процессов взаимодействия атомов углерода с атомами поверхности металлического катализатора. В этой связи представляется особо интересным теоретическое изучение как взаимодействия отдельных адатомов углерода, так и группового взаимодействия большого количества углерода на поверхности металла катализатора. В данной работе нами впервые проведено теоретическое исследование взаимодействия и кластеризации отдельных адатомов углерода на поверхностях (001) и (111) железа на основе молекулярно-динамических расчетов *ab initio*. Мы исследовали энергетику образования различных углеродных структур (малых кластеров, монослоев) на указанных поверхностях в зависимости от плотности размещения адатомов углерода.

2. ТЕОРИЯ

Для изучения адсорбции и взаимодействия друг с другом углеродных атомов на поверхностях (001) и (111) ферромагнитного ОЦК-железа были проведены молекулярно-динамические расчеты *ab initio* в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн и PAW-потенциалов [14]. Для расчетов применялся программный комплекс VASP [15]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия было выбрано приближение обобщенных градиентов [16]. Для релаксации сил, действующих на ионы, использовался метод сопряженных градиентов. Динамическая релаксация атомов проводилась до тех пор,

пока изменение полной энергии системы не стало меньше 0.001 эВ, при этом остаточные силы, действующие на ионы, были меньше 0.01 эВ/Å. Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 эВ. Представленные значения для перечисленных параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности полученных результатов.

Энергия адсорбции атомов углерода (E_{ad}) и энергия связи углеродных структур в расчете на один адатом (E_b) на поверхностях железа рассчитывались по формулам

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

$$E_b = \frac{1}{N}(E_{Me+C} - E_{Me}) - (E_{ad} + E_C), \quad (2)$$

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.

Структура поверхностей моделировалась с помощью периодических суперячеек. Для расчетов на поверхности (001) использовались суперячейки размерностью $5 \times 5 \times 3$ (для моделирования отдельных атомов и малых кластеров) и $4 \times 4 \times 3$ (для моделирования монослоев различной плотности). Для всех расчетов на поверхности (111) использовалась суперячейка размерностью $3 \times 3 \times 5$. Для описания свойств структуры кристаллического массива, расположенного глубже верхних слоев ячейки, во всех указанных ячейках координаты атомов, составляющих два нижних слоя, фиксировались, а оставшиеся верхние слои релаксировались. В ячейке размерностью $2 \times 2 \times 11$ положения всех атомов внутри ячейки релаксировались. Толщина вакуумного слоя была равна приблизительно 11 Å для всех рассмотренных выше ячеек. Расчеты в зоне Бриллюэна осуществлялись с использованием k -сетки, построенной по методу Монкхорста–Пака [17], размерностью $3 \times 3 \times 1$ для всех ячеек.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения взаимодействия отдельного атома углерода с металлической подложкой была рассмотрена адсорбция одиночных атомов углерода на поверхностях (001) и (111) железа. Хорошо известно, что адатомы углерода предпочитают занимать

междоузлия ОЦК-структуры поверхности (001) железа [5]. Наши расчеты показали, что атом углерода в такой позиции обладает большой энергией адсорбции порядка -8.29 эВ и при этом испытывает сильную релаксацию на поверхности железа (около 59% от межплоскостного расстояния в объеме железа $d_0 = 1.42$ Å), увеличивая количество своих соседей до пяти в ближайшем координационном окружении. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами теоретической работы [7], в которой для рассчитанного значения энергии адсорбции была получена величина порядка -8.33 эВ. Двухкоординированная позиция типа «мост» оказалась менее стабильной, энергия адсорбции адатома углерода в ней составила -5.99 эВ (при этом релаксируя на 13%). На поверхности (111) в соответствии с упаковкой слоев ABCABC есть две неидентичные позиции, в которых адатом углерода может стабилизироваться: ОЦК-междоузлие (в этом случае адатом углерода геометрически располагается над атомом железа во втором подповерхностном слое) и ГПУ-междоузлие (в этом случае адатом углерода располагается над атомом железа в первом подповерхностном слое). Энергии адсорбции адатома в этих положениях получились равными соответственно -6.98 эВ и -6.25 эВ. Помещенный в ОЦК-междоузлие адатом имеет очень большую релаксацию 96% (расстояние между плоскостями (111) в объеме составляет 0.82 Å), при этом три ближайших к нему атома железа приподнимаются над поверхностью, так что адатом углерода оказывается ниже их на 0.02 Å. Адатом, помещенный в ГПУ-междоузлие, имеет релаксацию всего 7%. Как видно, ОЦК-позиция является более стабильной для адатома углерода, поэтому она была выбрана нами как основная при размещении атомов углерода на поверхности (111) железа (при рассмотрении малых кластеров, таких как димеры, тримеры, тетрамеры, и монослоев).

Таким образом, показано, что одиночные атомы углерода сильно связываются с поверхностью железа, в связи с чем возникает важный вопрос о взаимодействии отдельных адатомов углерода на поверхности железа. Чтобы ответить на этот вопрос, была проведена серия расчетов энергий связи малых кластеров углерода на поверхностях (001) и (111) (см. рис. 1–4). В частности, исследовался процесс образования углеродного димера путем анализа изменения энергии связи двух отдельных атомов углерода, расположенных в различных стабильных положениях на разном расстоянии друг от друга. Ближайшие эквивалентные стабильные положения адсорбции для

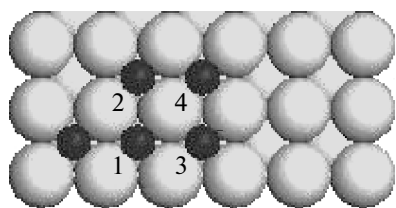


Рис. 1. Поверхность (001) железа с расположением димерных пар углерода, цифрами обозначен порядок ближайших соседей. Атомы железа обозначены светло-серым, атомы углерода — черным

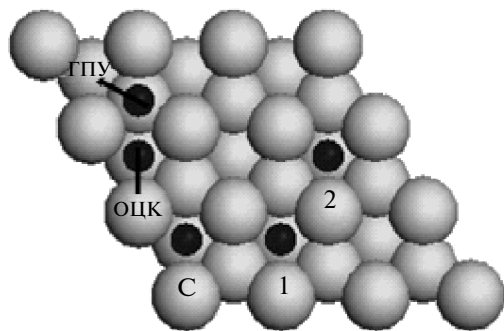


Рис. 2. Поверхность (111) железа с расположением димерных пар углерода, цифрами обозначен порядок ближайших соседей. Атомы железа обозначены светло-серым, атомы углерода — черным. Вверху слева расположена димерная пара, один атом которой расположен в ОЦК-междоузлии, другой — в ГПУ-междоузлии

двух адатомов на поверхности (001) расположены на расстоянии 2.83 \AA друг от друга, которое соответствует положению ближайших соседей (первой координационной сферы) ОЦК-структуры поверхности железа. Рассчитанная нами энергия связи димерной пары, образованной двумя атомами углерода в положениях первых ближайших соседей (см. рис. 1), оказалась положительной и равной 0.05 эВ , что указывает на отталкивающее взаимодействие между адатомами. При этом релаксация димера на поверхности несколько увеличивается по сравнению с одиночным адатомом — до 63% , а расстояние между адатомами после релаксации становится равным 2.99 \AA (на 6% больше идеального расстояния на поверхности, равного 2.83 \AA). Следует отметить, что это расстояние оказалось значительно больше рассчитанной нами равновесной длины связи свободного димера углерода (1.3 \AA) в вакууме. Таким образом, можно сделать вывод, что при адсорбции в соседние положения на поверхности (001) железа адатомы углерода испытывают отталкивание за счет взаимо-

действия с атомами железа на поверхности. Это приводит к увеличению межатомного расстояния между ними. С увеличением расстояния между адатомами углерода в димерной паре путем их размещения в положениях вторых соседей энергия связи димерной пары увеличивается до -0.001 эВ . При этом расстояние между ними становится равным 3.89 \AA (на 3% меньше идеального), а релаксация почти не изменяется (62%). Дальнейшее увеличение расстояния между двумя адатомами за счет размещения их в положениях третьих и четвертых соседей приводит к уменьшению энергии связи димера соответственно до величин порядка 0.08 эВ и 0.09 эВ . Основываясь на этих результатах, можно сделать вывод, что два углеродных адатома отталкиваются друг от друга на поверхности (001) железа благодаря тому, что они сильно взаимодействуют с атомами железа в подложке, и могут образовывать стабильную димерную пару, когда они расположены в положениях вторых ближайших соседей. В этой связи интересный результат был получен в теоретической работе [9], где с помощью расчетов *ab initio* исследовались примесные атомы углерода в кристаллическом массиве ОЦК-железа. Было установлено, что атомы углерода в ближайших координационных сферах отталкиваются друг от друга и предпочитают располагаться на более далеких координационных сферах (для двух атомов углерода минимум энергии взаимодействия был достигнут на седьмой координационной сфере).

На поверхности (111) нами были рассмотрены димерные пары, образованные двумя атомами углерода, расположенными в положениях первых и вторых ближайших соседей (идеальные межатомные расстояния на поверхности составляют соответственно 4.00 \AA и 6.93 \AA) (см. рис. 2). Энергии связи этих димеров оказались равными соответственно -0.30 и -0.31 эВ (при этом атомы углерода релаксируют в первом случае на 95% , а во втором — на 93%). Таким образом, на поверхности (111) также наблюдается стабилизация димерной пары в положении вторых соседей по сравнению с положением первых соседей. При этом расстояние между адатомами настолько велико, что они практически не смещаются относительно положений равновесия. Для того чтобы исследовать ситуацию, когда углеродные адатомы на поверхности расположены ближе друг к другу, была оценена стабильность димерной пары, в которой один атом углерода расположен в ОЦК-междоузлии, а второй — в ближайшем к нему ГПУ-междоузлии. Эта структура представляет интерес и потому, что результаты моделирования ро-

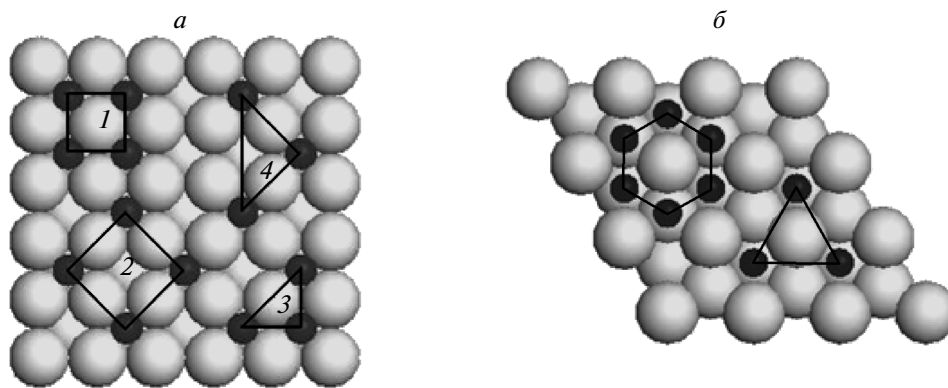


Рис. 3. *a*) Геометрические конфигурации малых кластеров углерода: 1 — компактный тетрамер (квадрат), 2 — тетрамер с атомами в положении вторых соседей, 3 — компактный тример (треугольник), 4 — тример с атомами в положении вторых соседей; *б*) углеродный тример и гексамер на поверхности Fe(111)

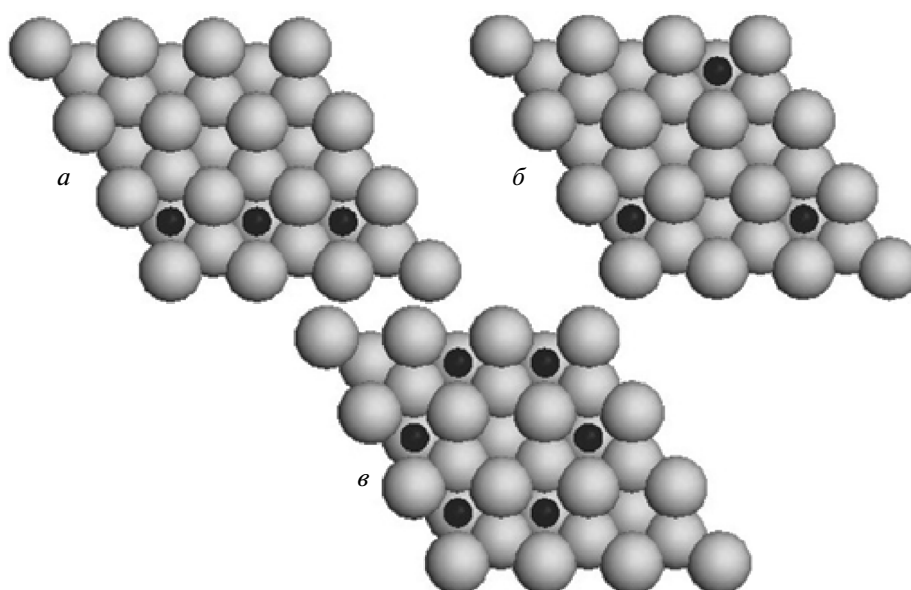


Рис. 4. Различные варианты покрытия поверхности (111) железа адатомами углерода: *a* — $1/3$ монослоя, цепочка, параллельная вектору переноса (-0.22 эВ); *б* — $1/3$ монослоя, равномерное заполнение (-0.25 эВ); *в* — $2/3$ монослоя, равномерное заполнение (-0.1 эВ)

ста графеновых слоев на поверхности (111) никеля методом Монте-Карло в приближении сильной связи показали, что атомы углерода, составляющие графеновый слой, могут адсорбироваться как в ГЦК-, так и в ГПУ-междоузлиях [18]. Однако такая структура оказалась энергетически невыгодной, ее энергия связи порядка 0.12 эВ.

Следующим шагом стали расчеты энергии связи компактных кластеров на обеих поверхностях. На поверхности (001) были рассмотрены кластеры, состоящие из трех (тример) и четырех (тетрамер) атомов (см. рис. 3*a*), на поверхности (111) из трех (три-

мер) и шести (гексамер) атомов (см. рис. 3*б*). На поверхности (001) энергия связи тримера (треугольный кластер) оказалась равной 0.06 эВ, а тетрамера (квадратный кластер) — 0.11 эВ (см. рис. 3*a*). Релаксации двух этих кластеров составили 61 %. Для сравнения нами была также рассмотрена конфигурация, когда три атома углерода расположены в виде цепочки атомов, энергия связи в этом случае оказалась равной 0.10 эВ, т. е. такая конфигурация энергетически менее выгодна, чем треугольник. Однако расчеты менее компактных тримеров и тетрамеров, адатомы в которых расположены в положениях вто-

рых соседей, показали, что связь между адатомами усиливается и энергия связи возрастает. Так, были получены значения энергий связи порядка 0.01 эВ и -0.02 эВ соответственно для треугольника и квадрата на поверхности (001) (рис. 3а, соответственно фигуры 3, 4). Увеличение энергии связи в менее компактных кластерах объясняется за счет более сильного отталкивания атомов углерода в положениях первых соседей. Таким образом, адатомы углерода на поверхности (001) будут формировать кластерные структуры, в которых имеется как можно большее число атомов углерода в положениях вторых соседей друг относительно друга. Это радикально отличается от поведения металлических адатомов, предпочитающих образовывать компактные кластеры [19, 20]. Для сравнения была также рассчитана энергия связи кластера, состоящего из четырех атомов углерода, расположенных на расстоянии третьих соседей друг относительно друга. Полученное значение энергии связи (0.13 эВ) показывает, что дальнейшее расширение кластера энергетически невыгодно. Следовательно, расположение атомов в положении вторых соседей наиболее оптимально с позиции понижения полной энергии системы.

Поверхность (111) обладает трехосной симметрией, поэтому мы изучили возможность образования на ней треугольных и шестиугольных кластеров, в качестве структурных блоков, формирующих графеновый лист. Компактный тример из адатомов, расположенных в ближайших ОЦК-положениях, представляет собой равносторонний треугольник (см. рис. 3б). Энергия связи для такой структуры оказалась равной -0.27 эВ, а релаксация — 94%. Если выстроить составляющие этот тример атомы углерода в прямую цепочку, параллельную трансляционному вектору ячейки, то в рамках нашей расчетной ячейки с учетом периодических граничных условий они будут образовывать уже не малый кластер, а непрерывную цепочку. В этом случае адатомы углерода располагаются в ближайших ОЦК-междоузлиях (рис. 4а). Энергия связи в этом случае оказалась равной -0.21 эВ, а релаксация цепочки оказалась равной 91%. Таким образом, на поверхности (111) компактный углеродный тример обладает большей энергией связи, чем бесконечная цепочка. В работе [18] методом Монте-Карло в приближении сильной связи смоделировано образование графенового слоя на поверхности (111) никеля, атомы углерода спонтанно образовывали циклические структуры, в том числе гексамеры. В связи с этим нами была рассчитана энергия связи компактного гексамера, представляющего собой шесть атомов углерода, окружа-

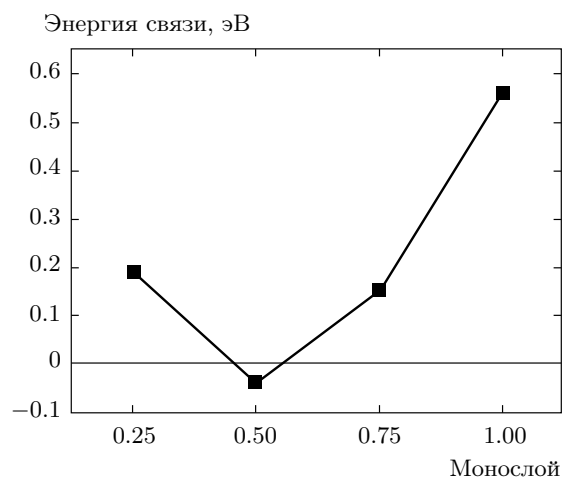


Рис. 5. Энергии связи различных структур углеродного монослоя на поверхности (001) железа

ющих один поверхностный атом железа, — три из них расположены в ОЦК-междоузлиях и три — в ГПУ-междоузлиях (см. рис. 3б). Рассчитанная энергия связи равна -0.01 эВ. По аналогии с димером, состоящим из адатомов, расположенных в междоузлиях разных типов, образование такого гексамера тоже оказалось энергетически менее выгодным.

Основываясь на экспериментальных наблюдениях роста углеродных наноструктур (таких как нанотрубки, нановолокна и т. д.) на различных металлических катализаторах, мы исследовали влияние увеличения концентрации адсорбируемого углерода на энергию связи между ними и на процесс образования углеродного слоя на поверхности (001) железа. С этой целью нами были рассмотрены углеродные структуры на поверхности (001) железа, соответствующие равномерному заполнению 0.25, 0.5, 0.75 и 1.00 монослоя углерода с размещением атомов углерода в наиболее стабильных положениях адсорбции. Рассчитанные энергии связи для всех этих структур изображены на рис. 5. Согласно рассчитанным значениям, формирование равномерного покрытия с плотностью, равной половине монослоя, приводит к образованию наиболее стабильной структуры (в этом случае энергия связи на атом углерода порядка -0.04 эВ). Эта ситуация соответствует расположению адатомов углерода в положении вторых ближайших соседей и формированию упорядоченной структуры $c(2 \times 2)$, экспериментально наблюдавшейся на поверхности железа [5]. Наименьшая релаксация наблюдается для наименее плотного заполнения монослоя (62% для 0.25 монослоя) и увеличивается по мере роста концентрации углерода на

поверхности (69 % для полного монослоя). Интересно отметить, что похожий результат был получен методом *ab initio* при моделировании нитридирования поверхности (001) меди [21]. Как оказалось, наиболее стабильному расположению атомов азота на поверхности (001) меди соответствует также реконструкция $c(2 \times 2)$.

Далее нами были рассмотрены варианты частичного заполнения монослоя на поверхности (111) железа. Следует заметить, что рассмотренная выше цепочка атомов углерода на поверхности (111) железа — возможный вариант заполнения $1/3$ монослоя на поверхности (111) железа для поверхностной ячейки размером (3×3) . Другой вариант заполнения $1/3$ монослоя — однородное расположение адатомов в ОЦК-междоузлиях в вершинах равнобедренных треугольников в положениях вторых соседей (рис. 4б). При этом энергия связи оказывается равной -0.25 эВ, т. е. такой вариант энергетически более выгоден, чем образование цепочки атомов. Помимо этого нами была посчитана энергия связи для равномерного заполнения $2/3$ монослоя (-0.10 эВ) (см. рис. 4в). Рассчитанная энергия связи одного полного монослоя углерода на поверхности (111) железа равна -0.19 эВ. Таким образом, наиболее стабильной конфигурации соответствует заполнение не полного монослоя, а однородное заполнение $1/3$ монослоя.

Таким образом, в результате проведенного молекулярно-динамического исследования *ab initio* установлено, что атомы углерода, адсорбируясь на поверхности (001) железа, отталкиваются в положениях первых соседей и формируют некомпактные структуры. Адсорбируясь на поверхности (111), они формируют стабильные димерные пары в положениях ближайших соседей, но при заполнении монослоя предпочтительнее оказывается некомпактное заполнение с плотностью $1/3$ монослоя. Дальнейшее осаждение атомов углерода может приводить к двум процессам: атомы углерода могут либо погружаться под поверхность, либо связываться с уже адсорбированными атомами, образуя углеродное покрытие на поверхности металла. Эти возможные процессы требуют отдельного изучения.

4. ВЫВОДЫ

Было проведено теоретическое исследование взаимодействия различных углеродных структур на поверхностях (001) и (111) железа с помощью моле-

кулярно-динамических расчетов *ab initio* в рамках теории функционала электронной плотности. Полученные результаты продемонстрировали наличие сильной связи между атомами углерода и атомами железа на поверхности. Было обнаружено, что взаимное отталкивание атомов углерода может приводить к образованию менее плотных углеродных структур на поверхности (001), в частности, впервые продемонстрировано, что образование компактных кластеров является энергетически невыгодным. Показано, что оптимальным является расположение атомов углерода в положении вторых соседей. На поверхности (111) атомы углерода формируют стабильные димерные пары в положении ближайших соседей. При заполнении монослоя на обеих указанных поверхностях железа оптимальным оказывается некомпактное расположение адатомов углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai et al., Appl. Phys. A **74**, 377 (2002).
2. Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen et al., Appl. Phys. A **74**, 387 (2002).
3. А. А. Новакова, Т. Ю. Киселева, Б. П. Тарасов и др., Поверхность. Рентген. синхротр. нейтр. исслед. Вып. 3, 70 (2004).
4. В. В. Чесноков, Р. А. Буянов, Успехи химии **69**, 675 (2000).
5. V. Blum, A. Schmidt, W. Meier et al., J. Phys.: Condens. Matter **15**, 3517 (2003).
6. C. Uebing, Phys. Rev. B **50**, 12138 (1994).
7. D. E. Jiang et al., Phys. Rev. B **71**, 045402 (2005).
8. G. Panaccione, J. Fujii, I. Vobornik et al., Phys. Rev. B **73**, 035431 (2006).
9. C. Domain, C. S. Becquart, J. Foct et al., Phys. Rev. B **69**, 144112 (2004).
10. D. C. Sorescu, Phys. Rev. B **73**, 155420 (2006).
11. J.-Y. Raty, F. Gygi, and G. Galli, Phys. Rev. Lett. **95**, 096103 (2005).
12. S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 036101 (2005).
13. F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, J. R. Rostrup-Nielsen et al., Phys. Rev. B **73**, 115419 (2006).

14. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
15. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
16. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
17. H. Monkhorst and J. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
18. H. Amara, C. Bichara, and F. Ducastelle, Phys. Rev. B **73**, 113404 (2006).
19. Н. А. Леванов, В. С. Степанюк, В. Хергерт и др., ФТТ **41**, 1329 (1999).
20. F. Baletto and R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005).
21. A. Soon, L. Wong, B. Delley et al., Phys. Rev. B **77**, 125423 (2008).