

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА УГЛЕРОДНОЙ СФЕРЫ В ПРЕДЕЛЕ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

*К. Б. Циберкин\**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Пермь, Россия*

Поступила в редакцию 3 июля 2022 г.,  
после переработки 3 июля 2022 г.  
Принята к публикации 19 июля 2022 г.

Представлен подход к расчёту энергетического спектра однослойной углеродной наноболочки — однослойной и многослойной сферы — на основе применения модели Хаббарда и приближения сплошной среды с учетом возможности осаждения на поверхности углерода примесных атомов. Реализуется дискретный спектр уровней энергии в пределе бесконечного радиуса кривизны оболочки, отвечающий структуре энергетических уровней графена. Присутствие на поверхности углерода примесных ионов в высокой концентрации приводит к возникновению запрещенной зоны шириной до нескольких электронвольт. Кулоновское отталкивание электронов на узлах решетки усиливает этот эффект и определяет асимметрию ветвей спектра. В оптическом спектре излучения формируются полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, разделенные широкими интервалами с относительно малым количеством разрешенных переходов. Качественно полученные результаты согласуются с известными данными по спектроскопии фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также их теоретическими моделями.

DOI: 10.31857/S0044451022120161

EDN: LEUQUQ

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Технологии, основанные на использовании углеродных наноматериалов, продолжают интенсивно развиваться благодаря перспективности их электрических и электронных свойств, а также многообразию возможных углеродных наноструктур, открывающих возможности их использования в широком спектре приложений [1–3]. Среди модификаций углерода особое место занимают однослойные и многослойные замкнутые структуры — фуллерены различной размерности и сферические углеродные оболочки диаметром порядка нескольких нанометров [1, 4–7]. Рисунок 1 показывает типичную структуру массива таких сферических оболочек. Техника синтеза, элементный анализ и результаты измерений ряда макроскопических свойств исследуемого в настоящей работе композита представлены в работах [5, 6].

Сравнительная простота синтеза и функционализации (осаждения на поверхности атомов других химических элементов) углерода делает эти материалы удобным объектом для экспериментов в области создания быстрых электронных устройств [7, 8], а также накопителей энергии [9–11]. Например, при функционализации углеродных сфер элементами типа водорода, азота или фтора происходит увеличение удельного электросопротивления и ширины запрещенной зоны [3, 12–15], что в перспективе позволит контролируемым образом создавать полупроводниковые или диэлектрические композиты.

Для построения цельной картины электронных характеристик углеродной оболочки и возможности надежного предсказания свойств синтезируемых на их основе композитов необходимо знание ключевых особенностей их энергетического спектра и разрешенных переходов между различными состояниями. В работах [16–18] представлен подробный анализ для фуллеренов фиксированной размерности, что не в полной мере отвечает задачам синтеза наноболочек. Хотя характерный средний размер оболочек успешно контролируется в процессе синтеза, он, как и число образующихся атомов углерода, в целом случайный [5]. Это определяет необходимость

\* E-mail: kbtsiberkin@psu.ru

построения легко масштабируемой и усредняемой модели для описания энергетического спектра углеродной сферы и определяющих их макроскопических характеристик материала.

В настоящей работе представлен один из возможных подходов к решению сформулированной выше проблемы. Реализовано построение квантовомеханической модели на основе решеточного гамильтониана Хаббарда с усреднением в приближении сплошной среды. Ввиду большого радиуса оболочек относительно длины связей С-С в качестве базовой модели используется гамильтониан идеального графена. Рассчитаны энергетические спектры, качественно подобные энергетическим зонам чистого и функционализированного монослоя углерода. Рост числа состояний по мере увеличения радиуса оболочки и числа формирующих ее узлов приводит к уменьшению расстояния между уровнями, тогда как положение характерных точек спектра не изменяется. Продемонстрировано формирование «запрещенной зоны» в спектре материала при осаждении примеси.

## 2. МОДЕЛЬ ХАББАРДА ДЛЯ УГЛЕРОДНОЙ ОБОЛОЧКИ

В качестве базовой модели углеродного материала принят гамильтониан Хаббарда для монослоя графена [2, 3] в приближении ближайших соседей с учетом кулоновского отталкивания при отсутствии внешних полей. Учтена также возможность перехо-

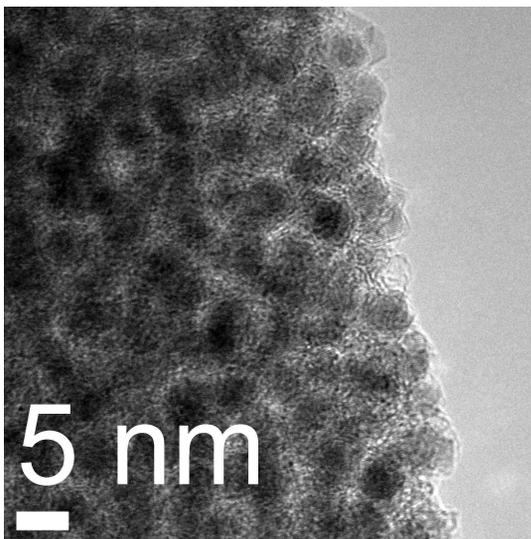


Рис. 1. Фотография массива углеродных сфер на просвечивающем электронном микроскопе

да электронов с узлов решетки углерода на ионы примеси и обратно:

$$H = -t \sum_{j,\delta,\sigma} \left( a_{j\sigma}^\dagger b_{j+\delta,\sigma} + b_{j\sigma}^\dagger a_{j-\delta,\sigma} \right) + \frac{U}{2} \sum_j \left( n_{j\sigma}^a n_{j,-\sigma}^a + n_{j\sigma}^b n_{j,-\sigma}^b \right) - \Delta \sum_{j,\sigma} \left( a_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger f_{j\sigma} + f_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma} \right),$$

$$n_{j\sigma}^a = a_{j\sigma}^\dagger a_{j,-\sigma}, \quad n_{j\sigma}^b = b_{j\sigma}^\dagger b_{j,-\sigma}, \quad (1)$$

где  $a, b$  — операторы уничтожения и рождения электрона со спином  $\sigma$  на узле решетки с номером  $j$ , соответственно относящиеся к подрешеткам углерода  $A$  и  $B$ ;  $d, f$  — операторы уничтожения и рождения, действующие на ионах примеси, присоединенных к подрешеткам  $A$  и  $B$ ;  $\delta$  — радиус-вектор по направлению от узла  $j$  к ближайшим соседним узлам;  $n_j$  — операторы числа электронов на узле  $j$ . Алгебра решеточных операторов  $a, b, d$  и  $f$  задается стандартными антикоммутиационными соотношениями для фермиевских операторов:

$$\{X_{j\sigma}, X_{k\sigma'}^\dagger\} = \delta_{jk} \delta_{\sigma\sigma'}.$$

Структура монослоя углерода с указанием основных параметров модели (1) схематично показана на рис. 2. Его свойства определяются следующими энергетическими параметрами:  $t$  — матричный элемент перехода электрона между двумя узлами решетки,  $U$  — энергия кулоновского отталкивания электронов с различными спинами, находящихся на одном узле решетки,  $\Delta$  — произведение матричного элемента перехода между примесью и узлами решетки и концентрации примеси. Возможность прямого перехода электронов между отдельными примесными атомами исключается. Типичные значе-

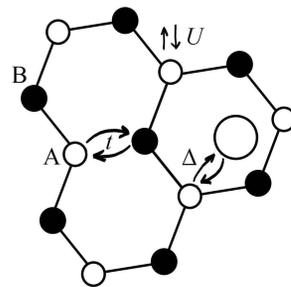


Рис. 2. Элемент решетки монослоя углерода и возможные переходы между узлами подрешеток и между решеткой и атомом примеси

ния перечисленных параметров составляют единицы электронвольт [2,16–18]. Без существенных ограничений описанная модель может быть адаптирована и к другим конфигурациям решеток.

Для простейшего учета кулоновских слагаемых используется приближение среднего поля:

$$n_{j\sigma}^a \approx \langle n_\sigma \rangle a_{j,-\sigma}^\dagger a_{j,-\sigma} + \langle n_{-\sigma} \rangle a_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma},$$

где в угловых скобках даны средние значения числа электронов с заданными ориентациями спина на узлах. В отсутствие магнитного поля с высокой степенью точности можно считать, что оба средних в этом выражении равны 1/2.

Для последующего построения использованы эволюционные уравнения Гейзенберга:

$$i \frac{dX}{dt} = [X, H].$$

Благодаря использованию приближения среднего поля все уравнения получаются линейными, а электронные подсистемы с противоположной ориентацией спинов становятся полностью независимыми друг от друга:

$$\begin{aligned} i \frac{da_{j\sigma}}{dt} &= -t \sum_{\delta} b_{j+\delta,\sigma} - \Delta d_{j\sigma} + U \langle n_{-\sigma} \rangle a_{j\sigma}, \\ i \frac{db_{j\sigma}}{dt} &= -t \sum_{\delta} a_{j-\delta,\sigma} - \Delta f_{j\sigma} + U \langle n_{-\sigma} \rangle b_{j\sigma}, \quad (2) \\ i \frac{dd_{j\sigma}}{dt} &= -\Delta a_{j\sigma}, \quad i \frac{df_{j\sigma}}{dt} = -\Delta b_{j\sigma}. \end{aligned}$$

### 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ СПЛОШНОЙ СРЕДЫ

Система уравнений (2) записана для общего случая, и геометрия конкретной решетки в рамках сделанных ранее приближений определяется только векторами  $\delta$ . Если на регулярной кристаллической решетки для анализа задачи применимо разложение операторов по плоским волнам с периодом решетки [19], то при замыкании структуры в трубку или сферу движение электронов становится финитным по одной или нескольким координатам. Поэтому спектр плоских волн должен быть заменен на набор дискретных волновых функций, симметрия которых отвечает геометрии структуры. С другой стороны, построение базиса волновых функций на дискретной решетке большой размерности является нетривиальной задачей, которая, по-видимому, не имеет аналитического решения в общем случае. В известных работах рассмотрены частные случаи с заранее заданной размерностью [16–18] и обобщение

этих результатов на системы произвольного размера не осуществлялось. В то же время построение теоретической модели углеродной сферы, диаметр которой в ходе синтеза, как правило, является случайным (см. рис. 1), требует простой масштабируемости на различные размерности.

Определенные результаты в этом направлении может дать описание поведения электронов в приближении сплошной среды. Для крупных сферических оболочек (диаметром несколько нм и более) возможно также пренебречь нарушением гексагональной структуры, полагая решетку всюду локально плоской, но с большим радиусом кривизны. Соответственно, решетка по-прежнему содержит две вложенные треугольные подрешетки, свойства которых — вероятность перехода между узлами, кулоновский параметр и координационные числа — предполагаются такими же, как у идеального монослоя углерода.

Для перехода к пределу сплошной среды решеточные операторы рассматриваются как непрерывные функции координат:

$$a_{j\sigma} \rightarrow a_\sigma(\mathbf{r}_j), \dots$$

Это позволяет использовать разложение в ряд Тейлора в членах уравнений, описывающих переходы на соседние узлы решетки [20]:

$$\begin{aligned} a_{j+\delta,\sigma} &\rightarrow a_\sigma(\mathbf{r}_j + \delta) \approx \\ &\approx a_\sigma(\mathbf{r}_j) + \delta \nabla a_\sigma(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 a_\sigma(\mathbf{r}_j)}{\partial x^\mu \partial x^\nu} \delta^\mu \delta^\nu, \quad (3) \end{aligned}$$

здесь по индексам  $\mu, \nu$ , обозначающим компоненты векторов, проводится суммирование.

Подстановка разложения (3) в систему (2) с учетом произвольности ориентации векторов  $\delta$  в решетке с большим числом узлов дает следующие преобразования сумм операторов:

$$\begin{aligned} \sum_{\delta} a_{j-\delta,\sigma} &\approx Z \left( a_\sigma(\mathbf{r}_j) + \frac{a_0^2}{2} \nabla^2 a_\sigma(\mathbf{r}_j) \right), \\ \sum_{\delta} b_{j+\delta,\sigma} &\approx Z \left( b_\sigma(\mathbf{r}_j) + \frac{a_0^2}{2} \nabla^2 b_\sigma(\mathbf{r}_j) \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $a_0$  — средняя длина связи между атомами углерода (0.14 нм для монослоя),  $Z$  — первое координационное число (в рассматриваемой задаче оно равно трем, см. рис. 2). Выполненное преобразование отвечает приближению изотропной среды и не содержит никакой информации о структуре решетки, кроме  $Z$  и длины связи. Градиентное слагаемое при реализованном усреднении исключается. Модификация мо-

дели для учета анизотропии системы требует дополнительного анализа с использованием функции распределения векторов  $\delta$ , и потенциально может быть описано как возмущение изотропной модели. Такое же преобразование сумм реализуется во всех кристаллических решетках, допускающих преобразование инверсии [19].

В результате уравнения эволюции решеточных операторов (2) в первом приближении аппроксимируются следующей системой уравнений в частных производных:

$$\begin{aligned} i\frac{da_\sigma}{dt} &= -tZ \left(1 + \frac{a_0^2}{2}\nabla^2\right) b_\sigma - \Delta d_\sigma + U \langle n_{-\sigma} \rangle a_\sigma, \\ i\frac{db_\sigma}{dt} &= -tZ \left(1 + \frac{a_0^2}{2}\nabla^2\right) a_\sigma - \Delta f_\sigma + U \langle n_{-\sigma} \rangle b_\sigma, \\ i\frac{dd_\sigma}{dt} &= -\Delta a_\sigma, \quad i\frac{df_\sigma}{dt} = -\Delta b_\sigma. \end{aligned} \quad (5)$$

Полученная система по-прежнему является достаточно общей, поскольку не несет информации о конкретной атомной структуре. Используя различные пространственные разложения амплитудных функций, можно получить описания разнообразных систем.

Для сферического монослоя углерода координата электрона определяется полярным  $\vartheta$  и азимутальным углом  $\phi$ . Поэтому операторы электронных амплитуд в (5) могут быть представлены в виде суммы сферических гармоник  $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ :

$$\begin{aligned} a_\sigma(\mathbf{r}_j, t) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{\sigma,lm}(t) Y_{lm}(\vartheta, \phi), \\ a_0^2 \nabla^2 a_\sigma(\mathbf{r}_j, t) &= \\ &= -\frac{a_0^2}{R^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l l(l+1) a_{\sigma,lm}(t) Y_{lm}(\vartheta, \phi), \end{aligned} \quad (6)$$

а задача, таким образом, сведена к системе линейных ОДУ:

$$\begin{aligned} i\frac{da_{\sigma,lm}}{dt} &= tZ \left(\frac{a_0^2 l(l+1)}{2} - 1\right) b_{\sigma,lm} - \\ &= -\Delta d_{\sigma,lm} + U \langle n_{-\sigma} \rangle a_{\sigma,lm}, \\ i\frac{db_{\sigma,lm}}{dt} &= tZ \left(\frac{a_0^2 l(l+1)}{2} - 1\right) a_{\sigma,lm} - \\ &= -\Delta f_{\sigma,lm} + U \langle n_{-\sigma} \rangle b_{\sigma,lm}, \\ i\frac{dd_{\sigma,lm}}{dt} &= -\Delta a_{\sigma,lm}, \quad i\frac{df_{\sigma,lm}}{dt} = -\Delta b_{\sigma,lm}. \end{aligned} \quad (7)$$

Собственные частоты ее решений определяют энергетический спектр электронов в углеродной оболочке.

#### 4. РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

Непосредственное нахождение корней характеристического уравнения системы (7) дает следующие энергетические уровни электронов в углеродной сфере:

$$\begin{aligned} E_{l,\sigma} &= \frac{1}{2} (U \langle n_{-\sigma} \rangle \pm \gamma) \pm \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{(U \langle n_{-\sigma} \rangle \pm \gamma)^2 + 4\Delta^2}, \quad (8) \\ \gamma &= tZ \left(1 - \frac{a_0^2 l(l+1)}{2}\right), \end{aligned}$$

где знаки  $\pm$  внутри скобок и между слагаемыми могут принимать различные значения независимо друг от друга (всего имеются четыре значения энергии для каждого значения  $l$  и  $\sigma$ ). Уровни энергии двукратно вырождены по спиновой переменной  $\sigma$  (при отсутствии магнитного поля) и  $2l+1$ -кратно — по азимутальному квантовому числу  $m$ .

В пределе отсутствия примеси спектр (8) приобретает простой вид:

$$E_{l,\sigma} = \pm \gamma = \pm tZ \left(1 - \frac{a_0^2 l(l+1)}{2}\right). \quad (9)$$

Число атомов  $N$ , составляющих сферу, конечно, и поэтому орбитальное квантовое число  $l$  ограничено сверху значением  $L_{max}$ . Решетка, составляющая сферу, содержит приблизительно  $N/2$  элементарных ячеек, откуда следует, что каждый электрон может пребывать в одном из  $N/2$  состояний. С другой стороны, набор сферических гармоник с  $l$ , изменяющимся от нуля до  $l_{max}$ , определяет  $(l_{max} + 1)^2$  состояний. Сопоставляя эти значения, можно оценить предельное значение  $l$  как

$$l_{max} \approx \sqrt{\frac{N}{2}} - 1.$$

Оценить  $N$  возможно из соотношения средней длины связи  $a_0$  и радиуса сферы  $R$ . С учетом средней площади элементарной ячейки  $S_0$  оно составляет

$$N \approx 2 \frac{4\pi R^2}{S_0} \approx \frac{32R^2}{3a_0^2},$$

откуда

$$l_{max} \approx \sqrt{\frac{16}{3} \frac{R}{a_0}} - 1. \quad (10)$$

Для синтезируемых в экспериментах наноболочек с преобладающим радиусом 2–3 нм число узлов составляет  $N \approx 9 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$  и соответствующее  $l_{max} \approx 29 - 45$ . С увеличением размера оболочки оба параметра быстро возрастают.

Для получения конкретных численных результатов приняты приближенные значения параметров  $t \approx 3$  эВ и  $\Delta \approx 5\rho$  эВ, где плотность примеси  $\rho$  варьируется от нуля до единицы и задает среднее число примесных атомов, приходящихся на узел основной решетки. На рис. 3 показаны спектры энергии (8), соответствующие различным  $l$ ,  $\rho$  и  $U$ . Тесно расположенные уровни фактически образуют четыре энергетические зоны. При отсутствии примесных ионов и их низкой концентрации отдельные ветви спектра сливаются (рис. 3а), а при высокой концентрации примесей (рис. 3б) формируется запрещенная зона, ширина которой пропорциональна  $\Delta$  и может достигать единиц электронвольт.

Заметной особенностью вычисленных спектров является их самоподобие относительно  $l$ . При увеличении  $l_{max}$  возрастает только плотность уровней, но структура энергетических зон не изменяется. Асимметрия ветвей спектра на рис. 3а, б обусловлена кулоновским отталкиванием. В пренебрежении им реализуется симметричный спектр, который при отсутствии примеси (рис. 3в) качественно совпадает со спектром графена. Наблюдается также реализация аналога точки Дирака [2]. Внедрение примесных ионов даже в малой концентрации приведет к появлению примесного уровня между основными энергетическими зонами. Рост  $\rho$  обеспечивает расщепление этого уровня на два сперва в окрестности аналога точки Дирака, а затем и при других значениях  $l$ . Высокая концентрация примеси приводит к формированию запрещенной зоны (рис. 3з), как и при учете кулоновской энергии (рис. 3б).

## 5. МОДЕЛЬ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА

Полученные спектры позволяют найти разрешенные переходы электронов под влиянием внешних возмущений и вычислить соответствующие им частоты. В качестве примера ниже рассмотрены дипольные переходы в поле плоской электромагнитной волны:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \operatorname{Re} \left( e^{i(kz - \omega t)} \right).$$

Матричные элементы переходов под влиянием такого поля в дипольном приближении равны

$$\langle f | \mathbf{E} | i \rangle = \frac{eE_0}{2} \langle f | \cos \vartheta | i \rangle,$$

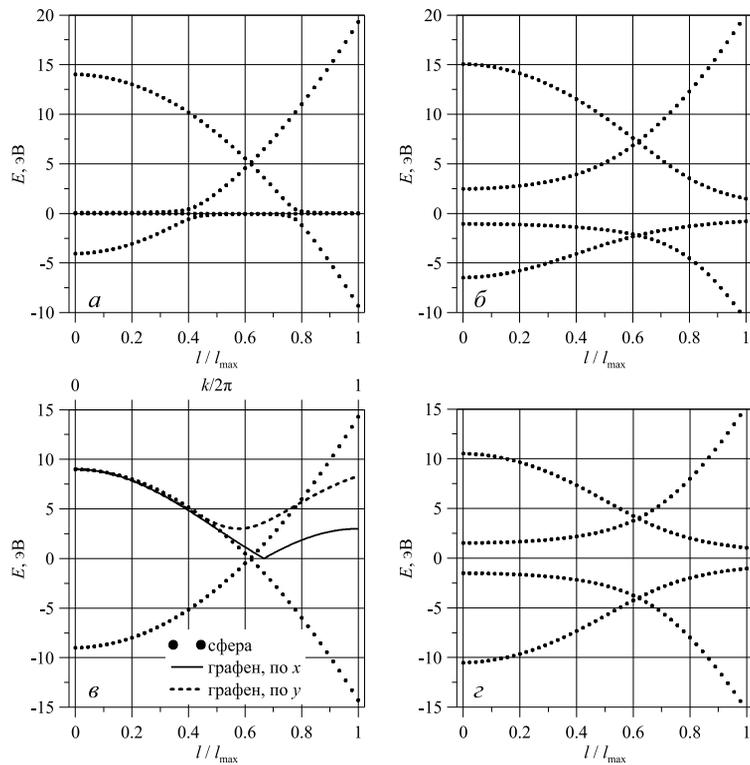
где  $\cos \vartheta$  задает  $z$ -координату электрона на поверхности оболочки. Условия ортогональности сферических гармоник, по которым раскладываются волновые функции (6), определяют правила отбора для разрешенных переходов:  $\Delta l = \pm 1$ .

Следуя этому результату, легко найти частоты разрешенных переходов и ожидаемые линии поглощения в спектре сферической углеродной оболочки. Они показаны на рис. 4 для двух значений концентрации примесных ионов. Наличие запрещенной зоны приводит к формированию широких полос поглощения, положения которых смещаются в ультрафиолетовую область спектра по мере увеличения концентрации примеси. В частности, на рис. 4б они локализованы вблизи длин волн около 300 и 150 нм. Рост ширины запрещенной зоны, связанный с увеличением энергии перехода на примесные атомы или кулоновского отталкивания, может привести к формированию полосы ослабленного поглощения между двумя пиками вплоть до полной прозрачности (рис. 4в, з).

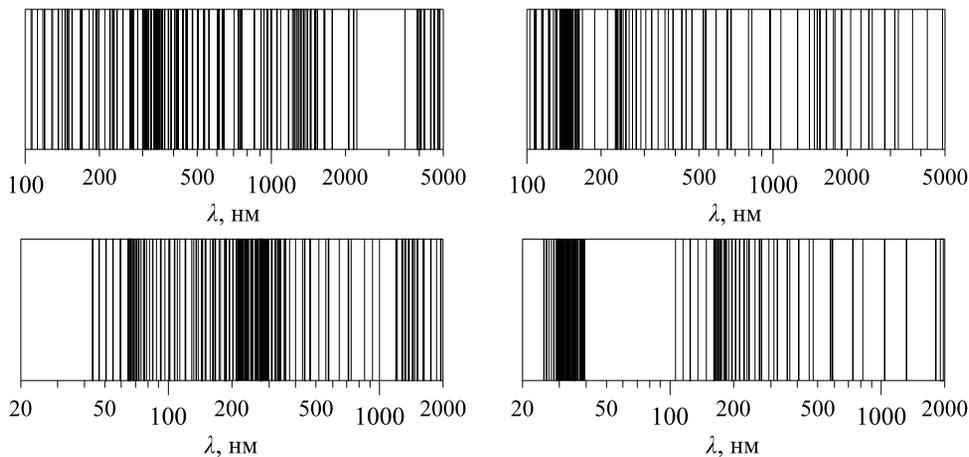
Все показанные частоты отвечают осесимметричным волновым функциям электронов, что обусловлено структурой рассматриваемого возмущения и отсутствием магнитного поля. Здесь также не учитывается возможность запретов на переходы между состояниями с различной пространственной симметрией. В то же время полученные спектры энергетических уровней и частот переходов качественно отвечают известным теоретическим и экспериментальным результатам для фуллеренов типа  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , у которых наблюдаются характерные полосы поглощения в ультрафиолетовой области [1, 21].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено применение предела сплошной среды в модели Хаббарда для описания электронного спектра сферической оболочки большого радиуса, состоящей из монослоя углерода и содержащей на поверхности ионы примеси. В приближении сплошной среды энергетический спектр углеродного монослоя, замкнутого в сферическую оболочку, сохраняет основные фундаментальные особенности, характерные для графита и графена. Благодаря совместному влиянию примесных ионов и кулоновского отталкивания электронов на узлах решетки происходит формирование запрещенной зоны в энергетическом спектре. Рассчитаны также длины волн разрешенных переходов. Структура спектра поглощения электромагнитного поля в дипольном приближении включает широкие полосы поглощения, характерные для спектров фуллеренов. Увеличение ширины запрещенной зоны приводит к разделению пиков поглощения полосами прозрачности материала.



**Рис. 3.** Рассчитанные энергетические спектры для однослойной углеродной оболочки радиусом  $20a_0$  при значении кулоновского отталкивания  $U = 10$  эВ, концентрации примесных ионов:  $a - \rho = 0.1$ ,  $б - \rho = 0.8$ , а также для системы в отсутствие кулоновского отталкивания при концентрации примеси:  $в - \rho = 0.1$ ,  $г - \rho = 0.8$ . Орбитальное квантовое число нормировано на предельное значение  $l_{max}$ , определяемое радиусом оболочки; для указанных параметров оно равно 45. На панели  $в$  сплошной и штриховой линиями показаны также энергетические спектры, рассчитанные по дисперсионному соотношению для чистого графена, при двух различных направлениях импульса электрона



**Рис. 4.** Длины волн, соответствующие разрешенным по орбитальному квантовому числу переходам для однослойной углеродной оболочки радиусом  $R = 20a_0$ , при значении кулоновского отталкивания  $U = 10$  эВ и концентрации примесных ионов:  $a - \rho = 0.1$ ;  $б - \rho = 0.8$ . Показан также пример реализации полосы прозрачности в области жесткого ультрафиолетового излучения при высокой энергии перехода на примесный узел  $\Delta = 20$  эВ:  $в - \rho = 0.1$ ;  $г - \rho = 0.8$

Полученные результаты могут быть верифицированы посредством проведения измерений оптического поглощения взвеси синтезируемых углеродных сфер в жидкой среде. Кроме того, получение сравнительно простой модели энергетического спектра электронов в оболочке открывает возможность теоретического анализа различных равновесных и неравновесных свойств синтезируемого в экспериментах углеродного композита, прежде всего — его проводимости, диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **165**, 977 (1995) [A. V. Eletsii and B. M. Smirnov, Phys Usp **38**, 935 (1995)].
2. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al., Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
3. P. Esquinazi, *Basic physics of functionalized graphite*, Springer, New-York (2016).
4. X. Wang, Z. Tan, M. Zeng et al., Sci. Rep. **4**, 4437 (2014).
5. G. A. Rudakov, K. B. Tsiberkin, R. S. Ponomarev et al. J. Magn. Magn. Mater. **427**, 34 (2019).
6. A. V. Sosunov, D. A. Ziolkowska, R. S. Ponomarev et al., New. J. Chem. **43**, 12892 (2019).
7. Q. Wu, L. Yang, X. Wang et al. Adv. Mater. **32**, 1904177 (2020).
8. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari and K. S. Kim, Progr. Mater. Sci. **57**, 724 (2012).
9. D. Wang, L. Xu, Y. Wang et al., J. Electroanal. Chem. **815**, 166 (2018).
10. G. Li, L. Xu, Q. Hao et al., RSC Adv. **2**, 284 (2012).
11. S. Kumar, G. Saeed, L. Zhu et al., Chem. Eng. J. **403**, 126352 (2021).
12. J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
13. R. Zhao, R. Jayasingha, A. Shereniy et al., J. Phys. Chem. C **119**, 20150 (2015).
14. T. Kato, L. Jiao, H. Wang et al. Small **7**, 574 (2011).
15. А. В. Сосунов, К. Б. Циберкин, В. К. Хеннер, Вестник Пермского университета. Физика **2**, 63 (2019) [A. V. Sosunov, K. B. Tsiberkin and V. K. Henner, Bulletin of Perm University. Physics **2**, 63 (2019)].
16. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, ФТТ **53**, 2273 (2011) [G. I. Mironov, A. I. Murzashev, Physics of the Solid State **53**, 2393 (2011)].
17. А. В. Силантьев, Оптика и спектроскопия **124**, 159 (2018) [A. V. Silant'ev, Optics and Spectroscopy **124**, 155 (2018)].
18. А. В. Силантьев, Физика металлов и металловедение **121**, 227 (2020) [A. V. Silant'ev, Physics of Metals and Metallography **121**, 195 (2020)].
19. Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, Наука, Москва (1967) [Ch. Kittel, *Quantum theory of solids*, Wiley, New-York (1963)].
20. М. И. Рабинович, Д. И. Трубецков, *Введение в теорию колебаний и волн*, Регулярная и хаотическая динамика, Ижевск (2000).
21. H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz et al., J. Phys. Chem. **94**, 8630 (1990).