

Модификация структурных свойств тонких пленок ниобия при гидрировании

© Ю.А. Саламатов, Д.И. Девятериков, М.В. Макарова, В.В. Матюхов, Ю.С. Поносов, В.В. Проглядо, Е.А. Толмачёва, Е.А. Кравцов

Институт физики металлов УрО РАН,
620108 Екатеринбург, Россия
e-mail: salamatov@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2024 г.

В окончательной редакции 25 октября 2024 г.

Принято к публикации 25 октября 2024 г.

Установлены связи между концентрацией водорода, поглощенного в тонких пленках ниобия типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$, и структурными свойствами этих пленок. Основными методами исследования являлись рентгеновская дифракция и рефлектометрия. Проанализированы структурные изменения после процессов гидрирования при различных температурах. Определены условия гидрирования, при которых происходит образование твердых растворов водорода в ниобии и/или гидридов ниобия. Показано, что дополнительно управлять концентрацией водорода в ниобии можно, нанося на поверхность пленки слой графена, получая систему типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Gr}$. Являясь своего рода „антикаталитическим слоем“, графен существенно замедляет проникновение водорода в образец, что дает возможность получать необходимые концентрации с высокой точностью.

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская рефлектометрия, графен, химическое осаждение из газовой фазы, гидриды ниобия, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59869.360-24

Введение

Одно из актуальных и бурно развивающихся направлений в современной наноспинтронике — исследование магнитных наноструктур, магнитное упорядочение в которых можно контролируемым образом изменять без использования магнитного поля, например, при приложении электрического поля, изменении температуры и др. Контролируемое и обратимое насыщение водородом — один из перспективных способов управления структурным и магнитным состоянием таких наноструктур [1–4]. Еще в работах [5–7] было показано, что насыщение водородом парамагнитных слоев в сверхрешетках Fe/Nb и Fe/V позволяет модифицировать магнитное упорядочение слоев Fe. Помимо отмеченных систем на основе парамагнитных переходных металлов, перспективными кандидатами для насыщения водородом являются сверхрешетки на основе редкоземельных металлов (РЗМ), таких как Gd, Dy, Ho. Известно, что РЗМ легко поглощают водород из окружающей атмосферы и при помещении таких сверхрешеток в атмосферу водорода он будет концентрироваться в слоях редкоземельных металлов. Варьируя давление водорода и температуру гидрирования, можно контролируемым образом изменять концентрацию водорода в слоях редкоземельных металлов, изменяя их структурные, магнитные и электронные свойства.

Важной особенностью является то, что для проникновения водорода в слои РЗМ необходимо, чтобы на поверхности сверхрешетки находился каталитический

слой, способствующий диссоциации молекул водорода, после чего образующиеся радикалы легко проникают вглубь пленки. Традиционно в качестве таких каталитических слоев используются благородные металлы, например, палладий или платина. Они обеспечивают возможность гидрирования при комнатной температуре и при небольших давлениях водорода. Недостатком их использования, помимо большой цены, является ограниченность температурного диапазона гидрирования, так как при повышенных температурах из-за процесса интердиффузии их каталитические свойства значительно ухудшаются. Одной из достаточно редких альтернатив является использование каталитического слоя никеля. Он значительно менее эффективен в качестве катализатора, гидрирование требует повышенных температур, больших давлений водорода и большего времени экспозиции. Недавно нами были детально исследованы [8] структурные изменения в слоях Gd в сверхрешетках Fe/Gd, где насыщение водородом происходило через каталитический слой никеля. С другой стороны, никель является ферромагнетиком с температурой Кюри 360 °С и его наличие значительно затрудняет изучение магнитных систем.

До настоящего времени других кандидатов, помимо перечисленных, на роль катализаторов не предлагалось. В настоящей работе мы рассматриваем возможность использования ниобия в качестве катализатора диссоциации молекул водорода. Ниобий — парамагнетик, что способствует исследованию магнитных систем, покрытых пленкой ниобия. Насыщение водородом тонких пле-

нок ниобия изучается много лет, однако во всех случаях использовался каталитический слой палладия. Проникновение водорода в слои ниобия без каталитических слоев до сих пор не изучалось. Если ориентироваться на данные гидрирования объемных образцов ниобия, то известно, что он достаточно хорошо насыщается водородом и образует с ним твердый раствор внедрения (до 10 at.% водорода), растворимость водорода в ниобии падает при увеличении температуры. При температуре 360 °С начинается интенсивное образование гидридов ниобия NbH и NbH₂, при этом наблюдаются значительные отклонения от стехиометрического состава (доля водорода составляет от 0.7 до 1 в NbH). При атмосферном давлении ниобий практически не реагирует с молекулярным водородом до температуры 250 °С [9,10]. Целью настоящей работы является определение оптимальных условий гидрирования ниобия с образованием преимущественно твердого раствора Nb–H, а также установление корреляции между структурными свойствами тонких пленок ниобия и концентрацией водорода в них.

При гидрировании пленок ниобия, как мы покажем ниже, насыщение их водородом происходит столь интенсивно, что для осуществления контролируемого гидрирования возникает необходимость использования „антикаталитического“ слоя, который ограничивал бы проникновение водорода, но не препятствовал бы ему полностью. С этой точки зрения подходящим кандидатом является графен. Несмотря на то что теория [11] и эксперименты показывали, что графен является непроницаемым для жидкостей и газов, включая водород, недавние эксперименты [12] обнаружили слабое проникновение молекулярного водорода через мембраны из графена. В [12] этот эффект объясняли тем, что складки графена, естественным образом возникающие при взаимодействии с подложкой, являются катализатором диссоциации молекул водорода при пиролизе. Возможность проникновения водорода через графен при повышенных температурах до сих пор не изучалась, в настоящей работе мы покажем, что это проникновение возможно и данный эффект позволяет регулировать гидрирование покрытых графеном пленок ниобия. С этой целью мы провели сравнительное исследование проникновения водорода в пленки чистого ниобия Al₂O₃/Nb и пленки ниобия с нанесенным на нее слоем графена Al₂O₃/Nb/Gr.

1. Эксперимент

Пленки Nb толщиной 200 Å были выращены на монокристаллических подложках (1102) Al₂O₃ методом высоковакуумного магнетронного распыления на постоянном токе в установке ULVAC. Напыление производилось при комнатной температуре, базовый вакуум в камере роста составлял $5 \cdot 10^{-7}$ Pa, давление аргона — 0.1 Pa, скорость роста ~ 0.5 Å/s.

Пленки были разрезаны на части, некоторые были покрыты графеном, некоторые остались незакрытыми. Для получения графена использовалась установка химического осаждения из газовой фазы. В качестве источника углерода использовался метан CH₄. В роли подложки-катализатора для роста графена выступала медная фольга высокой чистоты. Синтез графена проводился при температуре 1035 °С. В реактор в течение 10 min подавалась смесь водорода и метана, потоки 120 cm³/min и 5 cm³/min соответственно, давление ~ 1.3 kPa. После синтеза медная подложка вытравливалась в растворе хлорного железа, а графен с использованием полимерной пленки переносился на поверхность образца ниобия. Удаление полимера осуществлялось промывкой в теплом ацетоне. Возможные загрязнения образца остатками реактивов или полимерной пленки не должны оказывать заметного влияния на процессы поглощения водорода, поэтому их наличие в настоящей работе не проверяется. Процедура переноса включает в себя многократное промывание полимерной пленки с графеном в сверхчистой деионизованной воде для удаления остатков хлорного железа. После промывки образца в ацетоне он просушивается в химическом реакторе при температуре 150 °С в потоке аргона высокой чистоты. В связи с этим значительного количества загрязнений не ожидается.

Результат переноса графена контролировался методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС, рамановской спектроскопии). Спектры КРС возбуждались линией 532 nm (2.33 eV) твердотельного лазера. Спектры образцов пленок Al₂O₃/Nb(200 Å)/Gr до и после гидрирования приведены на рис. 1. Наблюдаемые пики I_G и I_{G'} связаны с перенесенным на подложку графеном. Отсутствие пика I_D и соотношение интенсивностей I_{G'}/I_G ≈ 0.86 на спектре образца до гидрирования свидетельствует о бездефектном двухслойном графене, что подтверждается и экспресс-оценкой на интернет-ресурсе „Graphene Number of Layers Calculator From I_D/I_G and I_{2D}/I_G Ratio via Raman Spectroscopy“ [13].

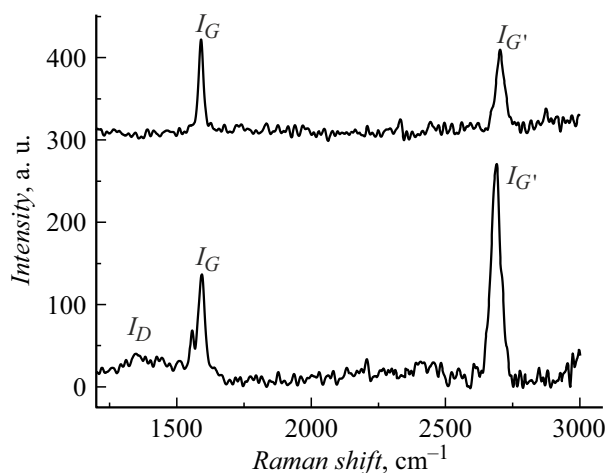


Рис. 1. Сравнение спектров КРС системы Al₂O₃/Nb/Gr до (сверху) и после гидрирования (снизу).

Таблица 1. Условия экспериментов по гидрированию пленок ниобия

Образцы	Температура процесса, °C	Время выдержки, h	Характер остывания	Результат
Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å) Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å)/Gr	Комнатная	5	–	Нет структурных изменений
Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å) Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å)/Gr	100	5	До комнатной в аргоне	Нет структурных изменений
Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å) Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å)/Gr	150	1	До 100 °C в водороде, до комнатной в аргоне	Слабые структурные изменения
Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å)	300	1	До 100 °C в водороде, до комнатной в аргоне	Существенные структурные изменения
Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å)	360	1	До 100 °C в водороде, до комнатной в аргоне	Существенные структурные и химические изменения
Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å) Al ₂ O ₃ //Nb(200 Å)/Gr	360	5	До комнатной в аргоне	Очень сильные структурные и химические изменения

Предполагая, что в двухслойном графене слои располагаются примерно на том же расстоянии, что и в графите, можно оценить толщину графенового бислоя, она составляет ~ 3.35 Å. Второй спектр был получен с целью определить состояние графена после гидрирования образца в течение 5 h при 360 °C. Здесь соотношение интенсивностей составляет $I_{G'}/I_G \approx 1.98$, но полуширина пиков также соответствует двухслойному графену. Наблюдается слабый и широкий пик I_D , кроме того, можно отметить уширение и раздвоение пика I_G по сравнению с исходным состоянием. Все это указывает на возникновение дефектов в графене, вероятнее всего, вследствие искажений кристаллической решетки при гидрировании.

После аттестации графена, нанесенного на поверхность ниобиевой пленки, были проведены эксперименты по насыщению водородом двух типов систем: пленок чистого ниобия Al₂O₃//Nb(200 Å) и пленок ниобия, покрытых графеном, Al₂O₃//Nb(200 Å)/Gr. Чтобы избежать истощения рабочей газовой атмосферы, водород прокачивался через реактор со скоростью 1 l/min, поддерживалось атмосферное давление. После заданного времени выдержки нагрев выключался, и образцы остывали в атмосфере водорода или аргона. Краткое описание условий экспериментов приведено в табл. 1.

Основной целью было изучить температурную зависимость структурных изменений гидрировании пленок. Времена выдержки в 5 h для температур комнаты и 100 °C были выбраны с учетом слабого взаимодействия ниобия с водородом при низких температурах. При повышенных температурах время было сокращено до 1 h. В последнем эксперименте проверялась возможность предельного насыщения пленки водородом, поэтому время выдержки снова было увеличено до 5 h, несмотря на высокую температуру.

Произошедшие вследствие насыщения водородом структурные изменения в образцах исследовались методами рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии на лабораторном рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2. Измерения проводились в геометрии параллельного пучка на излучении CoK_α с длиной волны 1.79 Å. Параллельный первичный пучок формируется при помощи параболического зеркала (сверхрешетки W/Si), которое также подавляет линию CoK_β и непрерывный спектр тормозного излучения. Высота пучка составляла 0.05 mm. При дифрактометрических измерениях для регистрации вторичного пучка использовался позиционно-чувствительный детектор PIXel3D с разрешением по 2θ не хуже 0.0016°. Это соответствует абсолютной погрешности определения параметра решетки ~ 0.001 Å в интересующем нас

диапазоне углов. При проведении экспериментов по рефлектометрии первичный пучок формируется плоскопараллельным коллиматором и плоским монохроматором из графита. Вторичный пучок коллимируется щелью с экваториальной апертурой 0.1 mm и регистрируется точечным детектором, установленным на плече гониометра.

2. Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифракционные измерения показали, что в пленках ниобия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})$ формируется текстура (110) вдоль нормали к плоскости образца, что соответствует известным данным [14]. По положению рефлекса (110)Nb на дифрактограммах можно оценить постоянную кристаллической решетки Nb и концентрацию водорода.

Согласно работам [15–17], при малых концентрациях водорода наблюдается анизотропное расширение кристаллической решетки Nb в направлении нормали к поверхности образца. В этом случае концентрация водорода в кристаллической решетке ниобия (в атомных процентах) может быть оценена из соотношения

$$c_{\text{H}} = \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{Nb}}} = \frac{\Delta d}{0.136 \cdot d_0}, \quad (1)$$

где Δd — изменение постоянной решетки вдоль нормали, d_0 — постоянная решетки пленки ниобия до гидрирования, N_{H} и N_{Nb} — количество атомов водорода и ниобия соответственно. Постоянная решетки может несколько отличаться от параметра решетки для объемного ниобия вследствие наличия упругих напряжений из-за взаимодействия с подложкой, дефектности исходной подложки, влияния предварительной термообработки и т.п. Поэтому во всех случаях нужно использовать экспериментальное значение параметра решетки, а не брать из справочников.

При больших концентрациях водорода расширение постоянной решетки Nb происходит также в плоскости образца, в этом случае рекомендуется использовать скорректированную формулу:

$$c_{\text{H}} \approx \frac{\Delta d}{0.097 \cdot d_0}. \quad (2)$$

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы, измеренные для исходной пленки Nb (без графена), а также для пленок Nb, гидрированных при различных условиях. После гидрирования при комнатной температуре и при 100 °C рентгеновские дифрактограммы не отличаются от исходной, они на рисунке не приводятся. Изменения в дифрактограммах начинают наблюдаться при гидрировании при повышенных температурах начиная со 150 °C. При 150 °C наблюдается слабое смещение брегговского рефлекса 110 Nb в меньшие углы, что

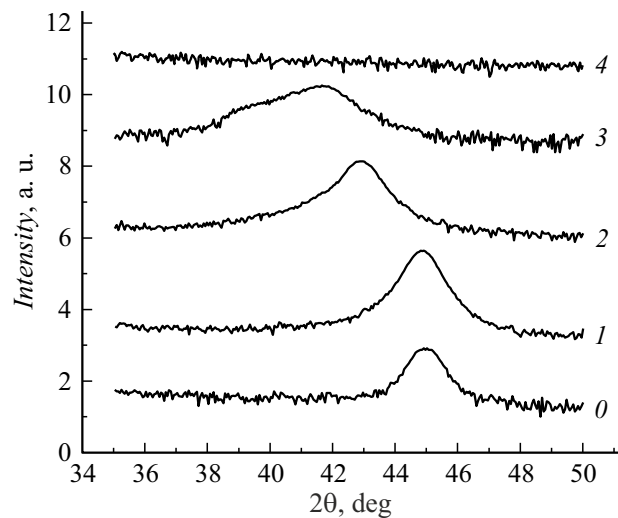


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок ниобия, подвергнутых гидрированию при различных условиях: 0 — исходное состояние до гидрирования, 1 — при 150 °C, 2 — при 300 °C, 3 — при 360 °C, 4 — при 360 °C в течение 5 h. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности. Пик 110 Nb.

свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решетки вследствие внедрения в нее водорода. Изменение параметра составляет всего $(0.007 \pm 0.002) \text{ \AA}$ ($\sim 0.2\%$).

Увеличение температуры гидрирования до 300 °C приводит к существенным структурным изменениям. Положение рефлекса 110 Nb заметно сдвигается в меньшие углы, кроме того, возникает слабая асимметрия. После гидрирования при 360 °C в течение 1 h наблюдается дальнейшее смещение пика в малые углы, и начинает проявляться второй пик, который может быть интерпретирован, как рефлекс от гидрида ниобия 111 NbH₂. Оба пика достаточно низкие и широкие, что свидетельствует о значительном искажении решетки. По всей видимости, небольшое количество гидрида образуется и при 300 °C, что приводит к наблюдаемой асимметрии. Насыщение пленки Nb продолжается при увеличении времени экспозиции, наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса 110 Nb со временем. Через 5 h гидрирования при температуре 360 °C концентрация водорода в пленке достигает насыщения, ниобий полностью или почти полностью переходит в гидрид NbH₂. Решетка искажается настолько, что образец становится рентгеноаморфным и на дифрактограммах более не наблюдается никаких пиков.

Проанализируем влияние покрытия графена на гидрирование пленок Nb. На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы от образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})/\text{Gr}$ до и после гидрирования. Гидрирование проводилось при температуре 360 °C в течение 5 h одновременно с пленкой Nb без графена. Несмотря на то что время экспозиции образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})/\text{Gr}$ составляло 5 h, концентрация водорода оказалась даже меньше, чем

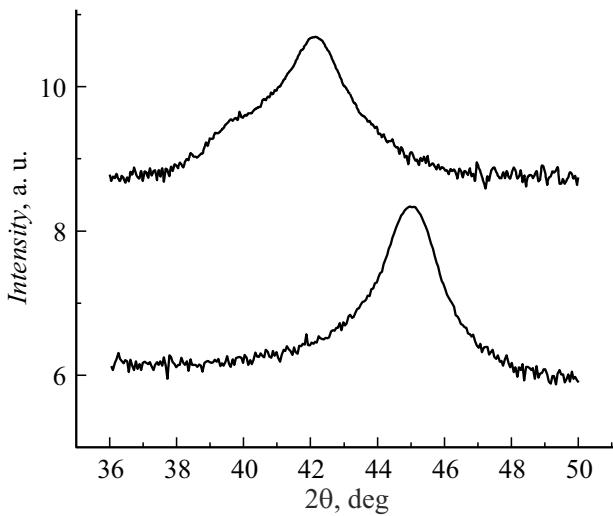


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы от пленок $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})/\text{Gr}$ до (снизу) и после гидрирования (сверху). Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности. Пик (110)Nb.

для аналогичного образца чистого ниобия после 1 h при той же температуре. На дифрактограмме видна сходная асимметрия, обусловленная появлением пика (111) гидрида ниобия NbH_2 , при этом она даже чуть более выраженная. По-видимому, это связано с тем, что благодаря меньшей концентрации водорода кристаллическая решетка деформировалась не так значительно. Это все говорит о том, что графен представляет собой частично проницаемый барьер для проникновения водорода в ниобий. Более того, графен предотвратил существенные искажения решетки, и рассматриваемый образец не перешел в рентгеноаморфное состояние, как его аналог из чистого ниобия, гидрированный в тех же условиях. Эти различия можно было наблюдать и визуально: пленка ниобия без графена после гидрирования в течение 5 h при 360°C потеряла характерный металлический блеск и стала полностью прозрачной, с пленкой, покрытой графеном, таких изменений не произошло.

Проанализируем оценки концентрации водорода в исследуемых образцах, полученные с использованием формул (1) и (2) (табл. 2). Учитывая образование гидрида NbH_2 , можно сказать, что количество водорода, проникшего в образец, несколько больше, чем следует из данных расчетов (водород, входящий в состав гидрида, приведенными формулами не учитывается). Данных для пленки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})$, выдержанной в водороде 5 h при температуре 360°C нет в связи с отсутствием дифракционного пика.

Образцы после гидрирования в течение 5 h исследовались также методом рентгеновской рефлектометрии. Данные образцы были выбраны потому, что продемонстрировали наиболее сильные структурные изменения. Результаты представлены на рис. 4. Рефлекто-

Таблица 2. Концентрация атомов водорода в образцах пленок ниобия при различных условиях гидрирования

Образец	Условия гидрирования	$\Delta d/d_0$	C_{H} , at. %
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})$	150°C , 1 h	0.002	1.5
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})$	300°C , 1 h	0.045	48
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})$	360°C , 1 h	0.075	78
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})/\text{Gr}$	360°C , 5 h	0.066	67

метрические кривые обрабатывались с использованием программного обеспечения X'pert Reflectivity, которое поставлялось вместе с рентгеновским дифрактометром. Данная программа реализует традиционный алгоритм оптимизации набора параметров (толщины слоев, плотности, показатели преломления, межслойные шероховатости), описывающих исследуемую структуру. Параметры варьируются до приемлемого уровня совпадения расчетной и экспериментальной рефлектометрических кривых. На каждом шаге оптимизации проверяется, чтобы значения параметров не выходили за разумные пределы, которые задаются оператором, исходя из априорной информации об образце.

В исходном состоянии пленки имеют толщину 205 \AA , из них верхние 30 \AA представляют собой окисел Nb_2O_5 . Наблюдается слабая неоднородность по толщине пленки в плоскости образца. После гидрирования образец чистого ниобия $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})$ (рис. 4, a) демонстрирует значительное увеличение толщины (до 470 \AA) и заметное уменьшение плотности (5.17 g/cm^3 по сравнению с 8.57 g/cm^3 для чистого ниобия). Эта плотность близка к справочному значению плотности гидрида ниобия (6 g/cm^3), еще более низкая величина, по-видимому, связана с высокой пористостью образовавшегося слоя, поскольку невозможно объяснить увеличение толщины только уменьшением плотности. Можно предположить, что образец после гидрирования представляет собой слой из множества кристаллитов, размерами меньше области когерентного рассеяния (что приводит к отсутствию пиков на дифрактограмме), которые образуют что-то типа компактированного нанопорошка.

Иная картина для образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}(200 \text{ \AA})/\text{Gr}$. Изменения толщины и плотности в нем не так значительны (214 \AA , 7.49 g/cm^3), но все же уменьшение плотности не может быть описано только деформацией решетки вследствие поглощения водорода. Это подтверждает выводы из анализа дифрактограммы (рис. 4, b), что в образце присутствует как твердый раствор водорода в ниобии, так и гидрид ниобия. За счет наличия областей гидрида плотность образца принимает значение между величинами плотностей чистого ниобия и его гидрида.

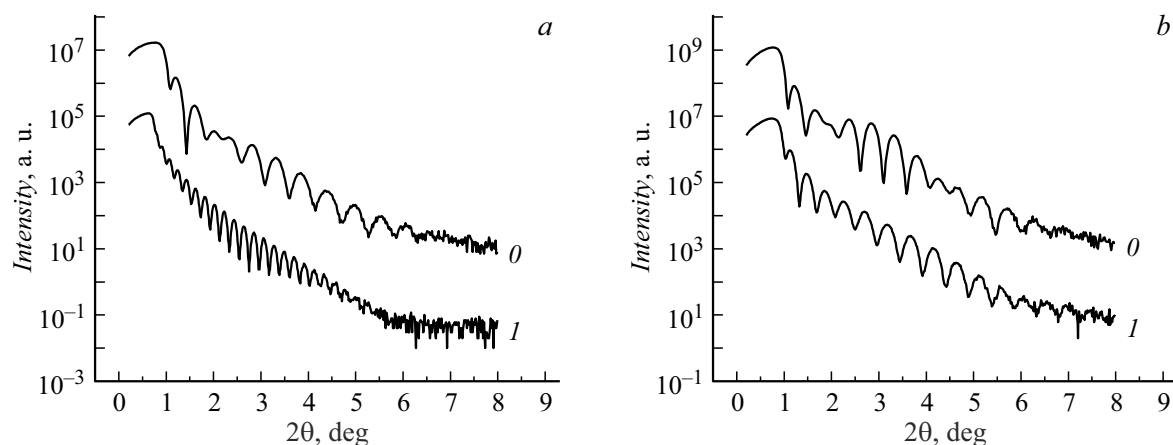


Рис. 4. Рефлектометрические кривые, отражающие структурные изменения в исследуемых образцах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ (a) и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Gr}$ (b). Кривые 0 соответствуют исходному состоянию до гидрирования, кривые 1 — после гидрирования. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

Заключение

Показано, что тонкие пленки ниобия испытывают ряд довольно значительных структурных изменений в процессах гидрирования при различных температурах и временах выдержки. Слабое гидрирование (до 1 at.%) приводит лишь к образованию твердого раствора водорода в ниобии. При более высоких концентрациях водорода гидрирование необратимо — начинают образовываться гидриды, в кристаллической решетке наблюдаются значительные искажения. Экстремальное гидрирование приводит к полному превращению чистого ниобия в гидрид, что сопровождается сильным нарушением кристаллического порядка и переходом пленки в рентгеноаморфное состояние. При этом более чем в два раза увеличивается ее толщина, значительно падает плотность.

Подобраны условия гидрирования пленок ниобия с целью получения необходимого результата, образования твердого раствора и/или гидрида. Нанесенный на поверхность пленки графен является барьером для проникновения водорода и заметно снижает его концентрацию внутри образца типа $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Gr}$ по сравнению с гидрированием чистой пленки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ в тех же условиях. Таким образом, графен можно использовать для дополнительного регулирования скорости поступления водорода в ниобий.

Полученные в работе результаты необходимы для точного анализа структурных изменений при гидрировании более сложных систем, например, сверхрешеток типа „редкоземельный металл/переходный металл“ в которых ниобий является функциональным слоем, способствующим проникновению водорода в образец.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет грантов Российского научного фонда (проект № 24-12-20024) и Свердловской области (проект № 2-24-ОГ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.J. Tan, M. Huang, C.O. Avci, F. Büttner, M. Mann, W. Hu, C. Mazzoli, S. Wilkins, H.L. Tuller, G.S.D. Beach. *Nature Mater.*, **18** (1), 35 (2019). DOI: 10.1038/s41563-018-0211-5
- [2] K.Y. Lee, S. Jo, A.J. Tan, M. Huang, D. Choi, J.H. Park, H. Ji, J. Son, J. Chang, G.S.D. Beach, S. Woo. *Nano Lett.*, **20** (5), 3435 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c00340
- [3] G. Chen, M. Robertson, M. Hoffmann, C. Ophus, A.L.F. Cauduro, R.L. Conte, H. Ding, R. Wiesendanger, S. Blügel, A.K. Schmid, K. Liu. *Phys. Rev. X*, **11** (2), 021015 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevX.11.021015
- [4] X. Ye, H.K. Singh, H. Zhang, H. Geßwein, M.R. Chellali, R. Witte, A. Molinari, K. Skokov, O. Gutfleisch, H. Hahn, R. Kruk. *Nat. Commun.*, **11** (1), 4849 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-18552-z
- [5] B. Hjörvarsson, J.A. Dura, P. Isberg, T. Watanabe, T.J. Udovic, G. Andersson, C.F. Majkrzak. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (5), 901 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.901
- [6] F. Klose, C. Rehm, D. Nagengast, H. Maletta, A. Weidinger. *Phys. Rev. Lett.*, **78** (6), 1150 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.1150
- [7] V. Leiner, M. Ay, H. Zabel. *Phys. Rev. B*, **70** (10), 104429 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.104429
- [8] И.А. Лихачев, И.А. Субботин, Ю.М. Чесноков, Д.И. Девяттериков, О.А. Кондратьев, А.А. Рыжова, Ю.А. Саламатов, М.А. Миляев, А.Л. Васильев, Е.А. Кравцов, Э.М. Пашаев. *ФММ*, **124** (12), 1186 (2023). DOI: 10.31857/S0015323023601745 [I.A. Likhachev, I.A. Subbotin, Yu.M. Chesnokov, D.I. Devyaterikov, O.A. Kondrat'ev, A.A. Ryzhova, Yu.A. Salamatov, M.A. Milyaev, A.L. Vasil'ev, E.A. Kravtsov, E.M. Pashaev. *Phys. Metals Metallogr.*, **124** (12), 1224 (2023). DOI: 10.1134/S0031918X23602202]
- [9] И.Л. Кнуныц, Н.С. Зефилов. *Химическая энциклопедия* (Советская энциклопедия, М., 1992)

- [10] А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. *Металлургия редких металлов* (Металлургия, М., 1973)
- [11] M. Miao, M.B. Nardelli, Q. Wang, Y. Liu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (38), 16132 (2013). DOI: 10.1039/c3cp52318g
- [12] P.Z. Sun, Q. Yang, W.J. Kuang, Y.V. Stebunov, W.Q. Xiong, J. Yu, R.R. Nair, M.I. Katsnelson, S.J. Yuan, I.V. Grigorieva, M. Lozada-Hidalgo, F.C. Wang, A.K. Geim. *Nature*, **579** (7798), 229 (2020). DOI: 10.1038/s41586-020-2070-x
- [13] *Graphene Number of Layers Calculator From ID/IG and ID2/IG Ratio via Raman Spectroscopy-InstaNANO*. URL: <https://instanano.com/all/characterization/raman/graphene-layers/> (открыто 13.03.2024)
- [14] Д.И. Девятериков, В.О. Васьковский, В.Д. Жакетов, Е.А. Кравцов, М.В. Макарова, В.В. Проглядо, Е.А. Степанова, В.В. Устинов. *ФММ*, **121** (12), 1229 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020120049 [D.I. Devyaterikov, V.O. Vas'kovsky, V.D. Zhaketov, E.A. Kravtsov, M.V. Makarova, V.V. Proglyado, E.A. Stepanova, V.V. Ustinov. *Phys. Metals Metallogr.*, **121**, 1127 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20120042]
- [15] C. Rehm, H. Fritzsche, H. Maletta, F. Klose. *Phys. Rev. B*, **59** (4), 3142 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.3142
- [16] G. Song, M. Geitz, A. Abromeit, H. Zabel. *Phys. Rev. B*, **54** (19), 14093 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.14093
- [17] Q.M. Yang, G. Schmitz, S. Fahler, H.U. Krebs, R. Kircheim. *Phys. Rev. B*, **54** (13), 9131 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.9131