

# First principles study of the atomic and electronic structure in graphene-fullerene hybrid systems

O. M. Holodova, N. V. Prutsakova<sup>†</sup>, T. P. Zhdanova, A. A. Lavrentyev,

I. V. Ershov, V. V. Ilyasov

<sup>†</sup>shpilevay@mail.ru

Don State Technical University, 1 Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344000, Russia

The DFT study of atomic and electronic structure of the nanohybrid systems graphene- $C_{60}$  as the possible structural elements of graphite-like amorphous carbon formed by pulsed laser evaporation was performed. Various models of the interaction of  $C_{60}$  fullerene fragments and whole fullerenes with single-layer graphene are considered. The mechanisms of adsorption, the local atomic structure, and the energy spectrum of the considered hybrid systems were studied in the framework of the Kohn-Sham method and the pseudopotential approximation. It is shown that depending on the orientation of the fullerene fragment, as well as on the distance of approach of this fragment relative to the  $sp^2$ -carbon plane the fragment can interact with graphene via physisorption mechanism, form different metastable structures, or form closed fullerene-like structures due to the formation of chemical bonds that integrate into the graphene sheet. In this work, we estimated the interatomic distances at the interfaces and the adsorption energy of fullerene fragments on graphene. The calculations showed that the electronic spectrum of the graphene-fullerene system with dispersion interaction in the interface was characterized by the superposition of the electronic states of the graphene sheet and the fullerene fragment separately, as well as by n-doping of the spectrum of this fragment. At the same time, it was demonstrated that the electronic energy spectrum of the integrated structures significantly differed from the spectra of pure graphene as well as  $C_{60}$ , and was characterized by  $sp^2$ - and  $sp^3$ -hybridized carbon. The comparison of the calculated graphene- $\frac{1}{2}C_{60}$  spectra with graphene and graphene- $C_{60}$  DOS as well as with experimental electron energy loss spectrum of the  $C_{60}$  and with the differential tunneling current-voltage characteristic of the system graphene/ $C_{60}$ /Cu was performed. Satisfactory fit was obtained for the calculated data and the experiment.

**Keywords:** graphite-like amorphous carbon, graphene,  $C_{60}$  fullerene, density functional theory, DFT-D3.

УДК: 538.915

# Изучение из первых принципов атомной и электронной структуры в гибридных системах графен-фуллерен

Холодова О. М., Пруцакова Н. В.<sup>†</sup>, Жданова Т. П., Лаврентьев А. А.,

Ершов И. В., Илясов В. В.

Донской государственный технический университет, пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, 344000, Россия

Проведено численное моделирование атомной и электронной структуры из первых принципов наногибридных систем графен- $C_{60}$ , как возможных структурных элементов графитоподобного аморфного углерода, полученного в результате воздействия концентрированными потоками ионов или фотонов лазерного излучения. Рассмотрены различные модели взаимодействия фрагментов фуллеренов  $C_{60}$  и целых фуллеренов с однослойным графеном. Изучены механизмы адсорбции, локальное атомное строение и энергетический спектр рассматриваемых гибридных систем в рамках метода Кона-Шэма и приближения псевдопотенциала. Показано, что в зависимости от ориентации фрагмента фуллерена, а также от дистанции сближения этого фрагмента относительно плоскости  $sp^2$ -углерода фрагмент фуллерена  $C_{60}$  может взаимодействовать с этой плоскостью по механизму физической адсорбции, образовывать с графеном различные метастабильные структуры, а также формировать замкнутые фуллереноподобные структуры

за счет образования химических связей, которые интегрируются в графеновый лист. В работе были сделаны оценки межатомных расстояний в интерфейсах и энергии адсорбции фрагментов фуллерена на графен. Расчеты показали, что электронный спектр системы графен-фуллерен с невалентным взаимодействием в интерфейсе характеризуется наложением электронных состояний графенового листа и фрагмента фуллерена по-отдельности, а также электронным допированием спектра этого фрагмента. В то же время было показано, что спектр интегрированных гибридных структур значительно отличается как от спектра чистого графена, так и фуллерена  $C_{60}$ , и характеризуется электронными орбиталями, находящимися в состоянии как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -гибридизации. Проведено сопоставление расчетных электронных энергетических спектров систем графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  со спектрами чистого графена, системы графен- $C_{60}$ , а также с экспериментальными спектрами характеристических потерь энергии электронов фуллерена  $C_{60}$  и дифференциальной туннельной вольт-амперной характеристикой интеркалированной системы графен/ $C_{60}$ /Cu. Получено хорошее согласие расчетных данных с экспериментом.

**Ключевые слова:** аморфный углерод, графен, фуллерен  $C_{60}$ , теория функционала плотности, DFT-D3.

## 1. Введение

В последние годы активно развиваются технологии синтеза новых углеродных наноматериалов, образованных на основе графитоподобного аморфного углерода (GLC), графена и фуллеренов [1–3]. Возможность создания энергонезависимой памяти на фазовых переходах в аморфном углероде (a-C) подтверждена экспериментально [4] и предсказана теоретическим моделированием из первых принципов [5]. Как известно [3], свойства аморфного углерода обусловлены особенностями его мезоскопического строения. Пленки аморфного углерода состоят из двух перемешанных фаз: алмазоподобной фазы, характеризующейся  $sp^3$ -гибридизацией и тетраэдрической структурой, обладающей малой проводимостью, и графитоподобной фазы, состоящей из фрагментов графитовых плоскостей и изогнутых фуллереноподобных фрагментов [6]. Графитоподобная фаза характеризуется  $sp^2$ -гибридизацией углерода и обладает высокой электропроводностью в зависимости от размеров кластеров. Фазы перемешаны фрагментами с характерным размером от единиц до сотен ангстрем, структура и свойства графитоподобных кластеров очень сильно зависят от размеров фрагментов [7]. Согласно [6] второй составляющей модели аморфного углерода служат изогнутые фуллереноподобные фрагменты. Подобными объектами могут выступать, в частности, фрагменты фуллеренов  $C_{60}$ , в которых при термическом и термобарическом воздействии наблюдается фазовое превращение из аморфной молекулярной в атомарную фазу через разные промежуточные структуры: графеноподобную — без давления, графитоподобную — с давлением [8]. Одним из эффективных способов модификации электронных свойств графена является интеркаляция молекул фуллерена  $C_{60}$  в интерфейс графен-металл. В работе [9] были изучены электронные и топографические характерные признаки в системе графен- $C_{60}$  с использованием сканирующей туннельной микроскопии (STM) и спектроскопии (STS). Авторы работы [10] из первых принципов исследовали механизмы адсорбции атомарного лития в гибридной системе графен- $C_{60}$  и провели сопоставление электронных свойств и энергии адсорбции наногибридных систем Li/(графен- $C_{60}$ ) и графен- $C_{60}$ . Достаточно подробный обзор работ,

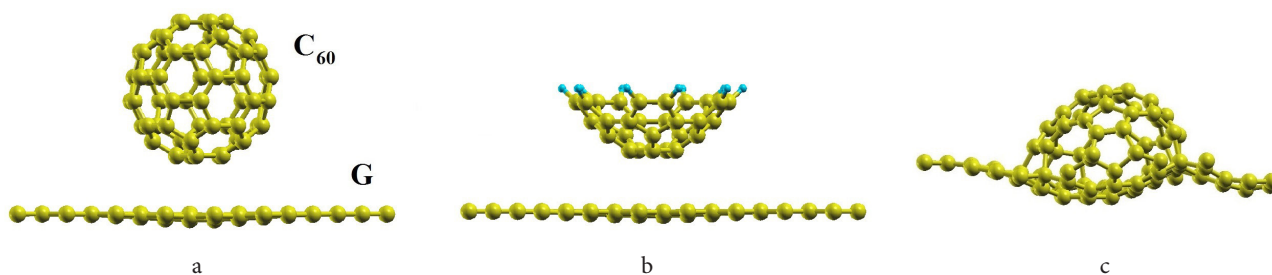
посвященных системе графен-фуллерен, приведен в работе [11].

Таким образом, наногибридные системы типа графен-фуллерен представляют интерес с точки зрения электронных свойств, а также могут эффективно использоваться в качестве элементов литиевых батарей, термоэлектрических генераторов и фотодиодов. Среди различных методов получения углеродных пленок импульсное лазерное осаждение (PLD) зарекомендовало себя одной из наиболее универсальных технологий. Изменяя параметры лазерного излучения с помощью метода PLD можно добиться формирования аморфных углеродных пленок, фуллеренов, графитовых и графеновых слоев [12,13]. В случае аморфного  $sp^2$ -углерода в процессе взаимодействия с лазерным излучением происходит интенсивное образование дефектов, фрагментов фуллеренов и графеновых/графитовых слоев, которые могут различным образом взаимодействовать друг с другом, образуя как слабые вандерваальсовские, так и сильные химические связи. Целью настоящей работы являлось моделирование локальной атомной и электронной структуры гибридных систем графен-фуллерен из первых принципов, формирующихся при лазерном испарении графитоподобного аморфного углерода.

## 2. Расчетные модели и методы

В качестве моделей наногибридных систем графен- $C_{60}$  использовались суперячейки, включающие молекулу фуллерена  $C_{60}$  (или его фрагмента) и лист графена. Фрагменты систем, моделирующих интерфейсы графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$ , приведены на Рис. 1.

В работе были выполнены самосогласованные расчеты полной энергии на основе теории функционала электронной плотности (PBE-D3) с использованием приближения псевдопотенциала [14,15,16]. После проведения процедуры релаксации атомные структуры наногибридных систем оказываются деформированными (Рис. 1). В случае системы, содержащей фрагмент фуллерена, были рассмотрены две модели. В первой модели (А) фрагмент фуллерена адсорбировался на графен выпуклой стороной (Рис. 1b), а во второй модели (В) фрагмент фуллерена был обращен оборванными связями на графен (Рис. 1c).



**Рис. 1.** (Color online) Некоторые расчетные модели гибридных систем графен- $C_{60}$ . Молекула фуллерена  $C_{60}$  и лист графена G (a), фрагмент фуллерена  $C_{60}$  на графене без образования химических связей (модель A) (b), фрагмент фуллерена  $C_{60}$ , адсорбированный на графене с образованием химических связей (модель B) (c).

**Fig. 1.** (Color online) Simulated models of the graphene- $C_{60}$  hybrid systems. Fullerene  $C_{60}$  molecule and graphene sheet denoted as G (a), fragment of the  $C_{60}$  adsorbed onto graphene sheet without chemical bonding (model A) (b), fragment of the  $C_{60}$  adsorbed onto graphene sheet with formation of chemical bonds (model B) (c).

### 3. Результаты и обсуждение

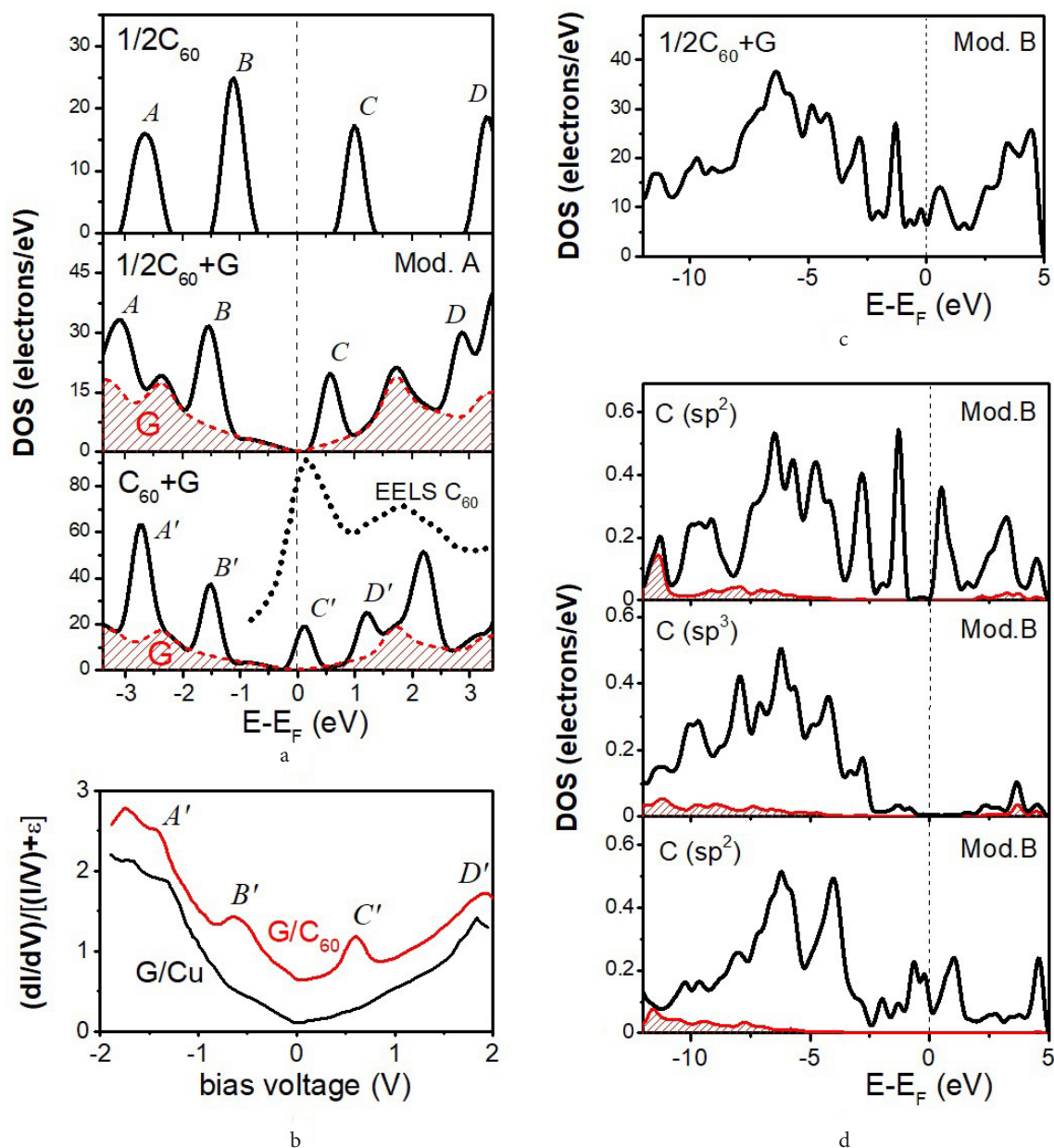
Прежде всего следует отметить, что система графен- $C_{60}$  уже становилась объектом различных DFT расчетов [10,17], поэтому в нашей работе расчет этой системы проводился для сравнения и уточнения результатов предыдущих работ. Расчеты показали, что в системе графен- $C_{60}$  происходит незначительная деформация графеновой плоскости и деформация (растяжение) фуллерена в направлении  $z$  на 4% от исходного диаметра, о чем не сообщалось в предыдущих работах, кратчайшая дистанция от атомов фуллерена до атомов графена оказалась равна 3.18 Å, что находится в хорошем согласии с результатами работы [17], в которой, однако, рассматривались результаты для метастабильного состояния системы графен- $C_{60}$ , где фуллерен имел ковалентные связи с графеном. Наши расчеты показали, что энергия адсорбции фуллерена на графен составляет 1.72 эВ. Для системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  (модель A) было установлено, что фуллерен при любых начальных условиях моделирования связывается с графеном только за счет невалентных (дисперсионных) взаимодействий, при этом минимальное расстояние между фрагментом фуллерена и плоскостью графена оказалось равно 3.27 Å, а энергия адсорбции составила 0.67 эВ. Полученные значения для межатомных расстояний и энергий адсорбции являются типичными для вандерваальсовского взаимодействия [18], что указывает на реализацию механизмов физической адсорбции. В случае системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  (модель B) наши расчеты предсказывают существование трех стабильных конфигураций, конфигурация с наименьшей полной энергией показана на Рис. 1c. В этой конфигурации фрагмент фуллерена и лист графена испытывают значительную деформацию за счет образования дополнительных  $\sigma$ -связей между атомами углерода фуллерена и графена, при этом образуется замкнутая фуллереноподобная структура, которая оказывается интегрированной в графеновый лист (Рис. 1c).

Следует отметить, что образование связей между атомами фрагмента фуллерена и графена (модель B) происходит только при сближении этих атомов на рас-

стояние порядка 1.6 Å и менее, при этом силы притяжения ближайших атомов углерода конкурируют с силами дисперсионного отталкивания более удаленных атомов фрагмента фуллерена и графена, что обуславливает, наряду с образованием  $sp^3$ -гибридизованных орбиталей, деформацию графенового листа и образование интегрированной структуры. Такое сближение может произойти, в частности, в процессе лазерного испарения углеродной мишени и последующего осаждения продуктов абляции на подложке. Энергия адсорбции фрагмента фуллерена в модели B, согласно расчетам, оказывается равной 5.11 эВ. Интересно также отметить, что результаты расчетов геометрии этой модели с использованием дисперсионной поправки DFT-D2 и DFT-D3 практически совпадают.

Сопоставление электронных энергетических спектров систем графен- $C_{60}$  и графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  представлено на Рис. 2. Наибольший интерес представляют закономерности формирования электронной структуры изучаемых систем в окрестности уровня Ферми. На Рис. 2а (сверху вниз) приведены полные плотности электронных состояний для фрагмента фуллерена  $\frac{1}{2}C_{60}$ , гибридной системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  (модель A), и системы графен- $C_{60}$  в интервале энергий  $\pm 3$  эВ относительно уровня Ферми. Энергетический спектр фрагмента фуллерена вблизи уровня Ферми характеризуется четырьмя изолированными энергетическими уровнями, обозначенными буквами A, B, C, D. Два из указанных уровней заняты электронами, таким образом, фрагмент характеризуется энергетической щелью шириной 2 эВ.

В системе графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  (модель A) прослеживается наложение этих уровней на спектр графена (Рис. 2а, средний) и их жесткий сдвиг по энергии влево на 0.5 эВ (электронное допирование), что связано с влиянием потенциала графенового листа. Аналогично, в системе графен- $C_{60}$  энергетический спектр характеризуется наложением пиков изолированного фуллерена на спектр чистого графена (Рис. 2а, нижний), что подтверждается спектром характеристических потерь энергии электронами (EELS) а также кривой дифференциальной туннельной ВАХ [9]. При этом для данной системы также можно отметить наличие четырех изолированных пиков плотности состояний (A', B', C', D') наиболее близких



**Рис. 2.** (Color online) Электронные спектры систем графен-фуллерен. Сверху вниз: полные плотности электронных состояний фрагмента фуллерена  $1/2C_{60}$ , гибридной системы графен- $1/2C_{60}$  (модель A) в сопоставлении с рассчитанной плотностью состояний для чистого графена (красный), системы графен- $C_{60}$  в сопоставлении со спектром EELS фуллерена  $C_{60}$  [19] (a), и системы графен- $1/2C_{60}$  (модель B) (c). Дифференциальная туннельная вольт-амперная характеристика систем графен/ $C_{60}$ /Cu (красный) и графен/Cu [9] (b). Проекция электронных состояний на атомные s-орбитали (красный) и p-орбитали отдельных атомов углерода в системе графен- $1/2C_{60}$  (модель B), находящихся в состояниях  $sp^2$ -гибридизации и  $sp^3$ -гибридизации (d).

**Fig. 2.** (Color online) Electronic spectra of the graphene- $C_{60}$  hybrid systems. Top-down: total electronic densities of states of the  $C_{60}$  fragment, graphene- $1/2C_{60}$  system in comparison with calculated total DOS of the pristine graphene, graphene- $C_{60}$  system in comparison with the EELS spectrum of  $C_{60}$  [19] (a), and graphene- $1/2C_{60}$  system (model B) (c). Differential tunneling current-voltage characteristic of the systems graphene/ $C_{60}$ /Cu (red) and graphene/Cu [9] (b). Projected electronic states onto atomic s-orbitals (red) and p-orbitals of the selected  $sp^2$ - and  $sp^3$ -carbon in the graphene- $1/2C_{60}$  system (model B) (d).

к уровню Ферми, которые четко прослеживаются в спектре дифференциальной туннельной ВАХ [9] для графена, полученного методом химического осаждения из паровой фазы на поверхности меди с интеркалированными в интерфейс молекулами  $C_{60}$ , приведенной на Рис. 2b, для сравнения на этом же рисунке приведена дифференциальная туннельная ВАХ для чистого интерфейса графен-Cu. Отсутствие отмеченных пиков в системе графен-Cu качественно

подтверждает роль фуллерена в их формировании. Таким образом, результирующий спектр системы графен- $1/2C_{60}$  (модель A) в основном определяется наложением электронных p-состояний углерода графена и фуллерена, что, как и в случае системы графен- $C_{60}$  свидетельствует о физическом характере адсорбции.

Результаты расчетов электронной структуры системы графен- $1/2C_{60}$  (модель B) представлены на Рис. 2c, d. На Рис. 2c приведена полная плотность электронных



состояний для этой системы. Результирующий электронный спектр значительно отличается как от спектра графена, так и фуллерена  $C_{60}$ . Интересно также проследить проекции плотности состояний на атомные орбитали некоторых атомов углерода в системе. Так на Рис. 2d сверху представлены проекции плотности состояний (парциальные DOS) на атомные  $s$ - (красная кривая) и  $p$ -орбитали (черная кривая) атома углерода, принадлежащего листу графена за пределами фрагмента фуллерена. Данный атом углерода находится в окружении трех соседей и, соответственно, образует с ними  $sp^2$ -гибридные орбитали. В окрестности уровня Ферми в интервале от  $-8$  до  $2$  эВ наблюдаются интенсивные пики занятых и свободных  $p$ -состояний электронов, которые дают основной вклад в полную плотность состояний, при этом непосредственно на уровне Ферми и в интервале  $1$  эВ от него электронные состояния отсутствуют, что на наш взгляд связано с локальной деформацией листа графена и появлением в ближайшем окружении  $sp^3$ -углерода. На Рис. 2d посередине представлены проекции плотности состояний на атомные  $s$ - (черная кривая) и  $p$ -орбитали (красная кривая) атома углерода, находящегося в состоянии  $sp^3$ -гибридизации за счет прикрепления к нему фрагмента фуллерена, и, таким образом, имеющего четырех соседей. Для этого атома наблюдается значительная деформация связей, которые стремятся приобрести тетраэдрическую конфигурацию. Плотность  $s$ - и  $p$ -состояний характерна для алмазоподобного углерода с наличием энергетической щели и гибридной валентной полосы. Наконец, на Рис. 2d (снизу) представлены парциальные плотности состояний для атома углерода, находящегося непосредственно на фрагменте фуллерена (куполе) в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, поскольку он имеет трех ближайших соседей. В отличие от углерода в графене этот атом находится в окружении как 6-, так и 5-членных углеродных колец, поэтому, на наш взгляд, электронные состояния этих атомов значительно отличаются. В частности, мы видим, что как на уровне Ферми, так и в его окрестности существует непрерывная полоса электронных состояний, которые целиком обусловлены  $p$ -электронами ( $p_z$ -атомные орбитали).

#### 4. Заключение

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала были изучены процессы взаимодействия фуллерена и его фрагмента  $\frac{1}{2}C_{60}$  с графеновой плоскостью как возможных структурных элементов графитоподобного аморфного углерода, полученного в результате воздействия лазерного излучения. Были изучены различные модели взаимодействия фрагментов фуллеренов  $C_{60}$  и целых фуллеренов с однослойным графеном, исследованы возможные механизмы адсорбции, локальное атомное строение и энергетический спектр рассматриваемых гибридных систем. Было установлено, что в зависимости от ориентации фрагмента фуллерена, а также от дистанции сближения этого фрагмента относительно плоскости  $sp^2$ -углерода фрагмент фуллерена  $C_{60}$  может

взаимодействовать с этой плоскостью по механизму физической адсорбции, а также формировать с ней химические связи, при этом было найдено как минимум 4 стабильных конфигурации. В случае конфигурации с наименьшей полной энергией наблюдалось формирование замкнутых фуллереноподобных структур, которые оказывались интегрированными в графеновый лист. В работе были найдены межатомные расстояния в интерфейсах и энергии адсорбции фрагментов фуллерена на графен. Расчеты показали, что электронный спектр системы графен-фуллерен с невалентным взаимодействием в интерфейсе характеризуется наложением электронных состояний графенового листа и фрагмента фуллерена по отдельности, а также электронным допированием спектра этого фрагмента. В то же время было показано, что спектр интегрированных гибридных структур значительно отличается как от спектра чистого графена, так и фуллерена  $C_{60}$ , и характеризуется электронными орбиталями, находящимися в состоянии как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -гибридизации. Было проведено сопоставление расчетных электронных энергетических спектров систем графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  со спектрами чистого графена, системы графен- $C_{60}$ , а также с экспериментальными спектрами характеристических потерь энергии электронов фуллерена  $C_{60}$  и дифференциальной туннельной вольт-амперной характеристикой интеркалированной системы графен/ $C_{60}$ /Cu. Получено хорошее согласие расчетных данных с экспериментами.

Полученные результаты позволяют утверждать, что наногибридные системы графен- $\frac{1}{2}C_{60}$  представляют интерес с точки зрения их электронной структуры и могут быть использованы при моделировании новых устройств в электрохимии и нанoeлектронике.

#### Дополнительный материал/Supplementary material.

Электронная версия статьи содержит дополнительный материал (Технические подробности DFT-расчетов), доступный безвозмездно на сайте журнала ([lettersonmaterials.com](http://lettersonmaterials.com)). / The online version of this paper contains supplementary material (The details of DFT calculations) available free of charge at the journal's Web site ([lettersonmaterials.com](http://lettersonmaterials.com)).

#### Литература/References

1. P. Pisarik, J. Miksovsky, J. Remsa, J. Zemek, Z. Tolde, M. Jelinek. Appl. Phys. A. 124, 85 (2018). [Crossref](#)
2. L.A. Chernozatonskiy, P.B. Sorokin, A.A. Artyukh. Russian Chemical Reviews. 83 (3), 251 (2014). (in Russian) [Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.А. Артюх. Успехи химии. 83 (3), 251 (2014).] [Crossref](#)
3. X. Lu, M. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff. Nanotechnology. 10, 269 (1999). [Crossref](#)
4. A. Sebastian, A. Pauza, C. Rossel, R.M. Shelby, A.F. Rodriguez, H. Pozidis, E. Eleftheriou. New J. Phys. 13, 013020 (2011). [Crossref](#)
5. A.M. Popov, A.A. Grishanin, N.G. Nikishin, G.N. Shumkin. Numerical methods and programming. 15 (2), 201 (2014). (in Russian) [А.М. Попов, А.А. Гришанин, Н.Г. Никишин, Г.Н. Шумкин.

- Вычислительные методы и программирование. 15 (2), 201 (2014).]
6. J. Robertson. Materials Science and Engineering: Reports. 37, 129 (2002). [Crossref](#)
7. E.A. Belenkov. Inorganic Materials. 37 (9), 928 (2001). [Crossref](#)
8. P.A. Borisova, M.S. Blanter, V.V. Brazhkin, V.A. Somenkov, V.P. Filonenko. J. Phys. Chem. Solids. 83, 104 (2015). [Crossref](#)
9. E. Monazami, L. Bignardi, P. Rudolf, P. Reinke. Nano Lett. 15 (11), 7421 (2015). [Crossref](#)
10. W. Koh, H.S. Moon, S.G. Lee, J.I. Choi, S.S. Jang. ChemPhysChem. 16 (4), 789 (2015). [Crossref](#)
11. M. Chen, R. Guan, S. Yang. Adv. Sci. 6 (1), 1800941 (2019). [Crossref](#)
12. C.L. Marquardt, R.T. Williams, D.J. Nagel. MRS Proceedings. 38, 325 (1984). [Crossref](#)
13. A. Sikora, F. Garrelie, C. Donnet, A.S. Loir, J. Fontaine, J.C. Sanchez-Lopez, T.C. Rojas. Journal of Applied Physics. 108 (11), 113516 (2010). [Crossref](#)
14. P. Giannozzi et al. J. Phys.: Condens. Matter. 29 (46), 465901 (2017). [Crossref](#)
15. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996). [Crossref](#)
16. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieger. J. Chem. Phys. 132 (15), 154104 (2010). [Crossref](#)
17. X. Wu, X. C. Zheng. Nano Lett. 9 (1), 250 (2009). [Crossref](#)
18. V.V. Ilyasov, I.V. Ershov, I.G. Popova, K.D. Pham, Ch.V. Nguyen. Superlattices and Microstructures. 117, 72 (2018). [Crossref](#)
19. S.M. Lee, R.J. Nicholls, D. Nguyen-Manh, D.G. Pettifor, G.A. D. Briggs, S. Lazar, D.A. Pankhurst, D.J. H. Cockayne. Chemical Physics Letters. 404, 206 (2005). [Crossref](#)