

13,03

## Десорбция атомов калия, стимулированная электронным облучением системы $K/K_xAu_y$

© Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lapushkin@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 18 июня 2020 г.

В окончательной редакции 18 июня 2020 г.

Принята к публикации 24 июня 2020 г.

Обнаружена электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) атомов К из слоя калия на поверхности  $K_xAu_y$ . Слой  $K_xAu_y$  создавался на подложке вольфрама с нанесенной на нее пленкой золота, толщиной не более пяти атомных слоев. Обнаружена квазирезонансная зависимость выхода ЭСД атомов К от энергии возбуждающих электронов. Квазирезонансная зависимость обусловлена возбуждением остовных уровней Au  $5p_{3/2}$  и Au  $5p_{1/2}$ . Предложена модель ЭСД атомов К в системе  $K/K_xAu_y$ , адекватно описывающая процессы, протекающие при ЭСД атомов К. Показано, что процессы возбуждения ЭСД атомов К происходят в интерфейсе  $K/K_xAu_y$ .

**Ключевые слова:** электронно-стимулированная десорбция, калий, золото, интерметаллиды.

DOI: 10.21883/FIT.2020.11.50075.130

### 1. Введение

Интерметаллиды золото-щелочной металл (ЩМ) известны еще с середины прошлого века [1]. Соединение из двух металлов, являющихся хорошими проводниками, могут образовывать полупроводниковые соединения с большой шириной запрещенной зоны  $\sim 2.7$  eV [1,2]. В интерметаллических соединениях золота со щелочными металлами Au является анионом [3], а не катионом, как в абсолютном большинстве соединений золота. В настоящее время возрастает интерес к исследованиям различных химических реакций на поверхности золота, о чем свидетельствуют многочисленные публикации подобной химии в журналах. Это стало возможным благодаря прогрессу в квантово-механических расчетах, позволяющему предсказывать и понимать процессы, происходящие на поверхности золота. С другой стороны, наблюдается существенный рост исследований процессов, протекающих на поверхности золота с наночастицами Au. В последние годы наночастицы золота применяются на практике в самых различных областях — от катализа [4,5] и медицины [6,7] до создания различных сенсоров и датчиков [8,9]. Следует отметить, что свойства наночастиц золота зависят не только от их размеров, но и от способа их приготовления. С другой стороны, термическая стабильность у наночастиц золота намного меньше, чем у массивного золота, поэтому важно увеличивать их рабочую температуру.

Калий является промотером многих химических реакций, и поэтому адсорбция атомов К на поверхность массивного Au или же на наночастицах Au может приводить к новым интересным эффектам, таким как увеличение скорости реакций. Скорость реакции окис-

ления CO с калием на золоте в несколько раз выше, чем на поверхности золотой пленки на  $TiO_2$  [10]. Покрытие калием золотой поверхности увеличивает и адсорбционную способность поверхности по отношению к чистой поверхности золота [11]. Ожидать, что наличие калия на поверхности всегда будет давать положительный эффект не стоит. Так в [12] было показано, что наличие калия на поверхности  $TiO_2(110)$  приводит к уменьшению размеров наночастиц золота в полтора раза, однако отжиг при температуре до 700 К влечет за собой увеличение размеров наночастиц, в отличие от бескалийовой поверхности. Показано, что в системе Au/K— $SiO_2$  окисление CO может происходить при существенно более низких температурах, чем в Au/ $SiO_2$ , а для Au/ $TiO_2$  и Au/K— $TiO_2$  такого эффекта не наблюдается [5].

Исследованиям адсорбции атомов К на Au посвящено множество работ, причем особенно хорошо исследована адсорбция в домонослойном режиме, например, в [13–16]. Однако, как известно [17–20], при напылении покрытия щелочного металла больше, чем в один монослой, или при высокотемпературной адсорбции, происходит формирование полупроводниковых интерметаллических соединений.

Ранее было показано, что интерметаллиды Na и Cs с золотом являются широкозонными полупроводниками, например, [1,2,17–19]. Однако работ по исследованию интерметаллических полупроводниковых соединений калия с золотом нам известно немного [21,22]. Адсорбция К на Au при  $T = 750$  К формирует на поверхности золотой подложки соединения  $K_xAu_y$  и приводит к слету положительных ионов  $K_2Au$  [21]. Из анализа фазовой диаграммы [23] следует ожидать образование при этой температуре соединения  $KAu_4$ . При  $T = 300$  К

образуются следующие соединения:  $K_2Au$ ,  $KAu$ ,  $KAu_2$  и  $KAu_4$  — в зависимости от соотношения количества атомов  $K$  и  $Au$  [23].

Процесс формирования интерметаллида щелочной металл–золото при низких температурах происходит по следующей схеме: при покрытиях ЩМ меньше одного монослоя формирование интерметаллида не происходит. Напыление же покрытия ЩМ больше одного монослоя приводит к диффузии атомов ЩМ в глубь подложки и формированию интерметаллида. Чем больше напылено ЩМ, тем более толстый слой интерметаллида получается. Следует отметить, что напыление ЩМ на ультратонкую пленку золота толщиной в несколько монослоев имеет следующую особенность: ближайший к  $W$  слой  $Au$  не принимает участия в формировании интерметаллида [24].

В [19] изучалось влияние на ЩМ/ЩМАu/Au/W облучения ее поверхности электронами с энергией  $E_e$  с помощью метода электронно-стимулированной десорбции (ЭСД). Оказалось, что с поверхностями систем  $Na/NaAu/Au/W$  [25] и  $Cs/CsAu/Au/W$  [19] наблюдается ЭСД нейтральных атомов  $Na$  и  $Cs$ , соответственно. При этом ЭСД атомов ЩМ появляется лишь после начала образования интерметаллида ЩМ– $Au$  под верхним монослоем атомов  $Na$  или  $Cs$ .

Наличие полупроводниковой или диэлектрической подложки для наблюдения ЭСД можно объяснить тем, что время жизни возбужденного состояния связи адатом–поверхность было достаточно велико как для разрыва этой связи, так и для удаления частицы от поверхности [26,27]. На поверхности металла время жизни возбужденного состояния связи адатом–поверхность мало, так как возбуждение очень быстро гасится за счет ухода возбужденного электрона в зону проводимости, и потому ЭСД на металлах отсутствует. Слой полупроводника (диэлектрика) на поверхности металла существенно увеличивает время жизни возбуждения, и выход ЭСД тогда наблюдается.

Целью настоящей работы было обнаружить и детально изучить электронно-стимулированную десорбцию атомов калия с  $K_xAu_y$ . Из анализа экспериментальных данных предложить модель ЭСД атомов  $K$  в этой системе.

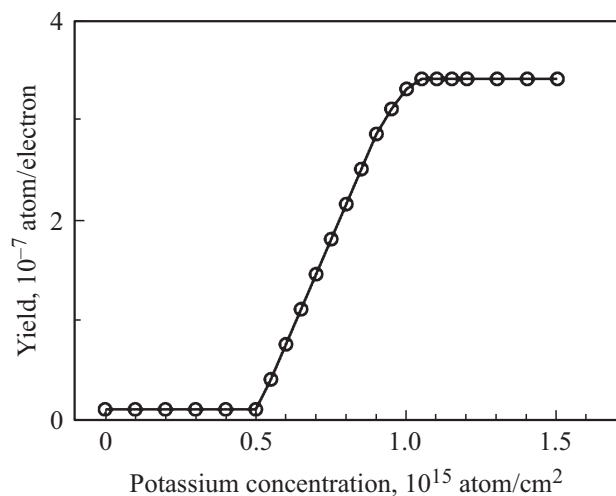
## 2. Экспериментальная техника

Напыление пленок  $K$  и  $Au$  на поверхность  $W(100)$  ленты из атомарно-чистых источников производилось *in situ* в сверхвысоковакуумной установке „Спектрометр ЭСД“ при давлении не хуже, чем  $5 \cdot 10^{-10}$  Торр при  $T = 300$  К. В качестве подложки исследуемых образцов использовались текстурированные  $W(100)$  ленты, очищавшиеся прогревом при 1800 К в атмосфере кислорода при давлении  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр в течение 3 h. Золото напылялось на ленту при 300 К из прямонакальной вольфрамовой трубки, в которую были помещены куски

золотой фольги с чистотой 99,99%, а калий напылялся на ленту также при 300 К из прямонакального испарителя путем термического разложения хроматов калия. Концентрация калия на поверхности ленты определялась по времени напыления постоянным потоком, интенсивность которого измерялась по току поверхностной ионизации на ленте, и составляла в монослое атомов калия  $5 \cdot 10^{14}$  atom/cm<sup>-2</sup>. Концентрация напыленного золота определялась по времени напыления и составляла в монослое атомов  $Au$   $1 \cdot 10^{15}$  atom/cm<sup>-2</sup>. Температура образца с напыленными пленками калия и золота могла изменяться в диапазоне от 160 до 600 К. Эксперимент был выполнен при температуре 300 К. Детально эксперимент описан в работе [19].

## 3. Результаты

На рис. 1 показана зависимость выхода ЭСД  $q(n_K)$  атомов  $K$  с поверхности  $W$ , покрытого двумя монослоями  $Au$ , при  $T = 300$  К от поверхностной концентрации  $K$ , адсорбированного на поверхности  $Au/W$ . При покрытиях калия, меньших одного монослоя, ЭСД атомов калия не наблюдается, что подтверждает общую картину формирования интерметаллидов при низких температурах: при покрытиях ЩМ, меньших одного монослоя, интерметаллид не образуется. Дальнейшая экспозиция образца в потоке калия приводит к появлению ЭСД атомов калия, что означает начало формирования неметаллического интерметаллида  $K_xAu_y$ . Наблюдается линейный рост выхода ЭСД атомов калия с увеличением количества напыленного  $K$ . При дозе напыления атомов калия, соответствующей двум монослоям  $K$ , наблюдается максимальное значение выхода ЭСД атомов калия. Дальнейшее же напыление атомов  $K$  не изменяет выход ЭСД. Можно предположить, что при напылении дозы

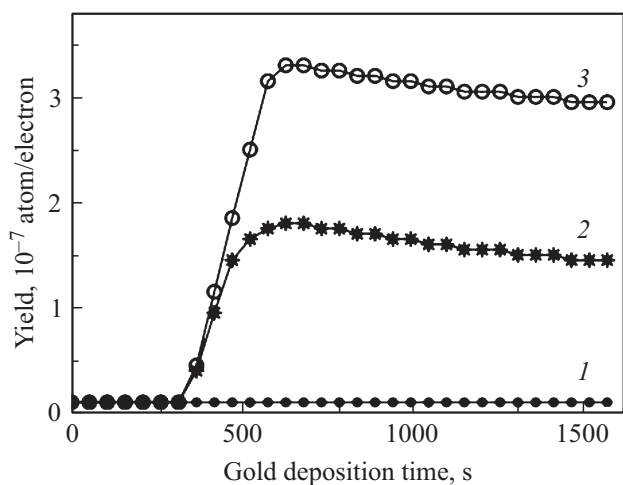


**Рис. 1.** Выход  $q$  атомов  $K$  при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при  $T = 300$  К в зависимости от концентрации адсорбированного калия  $n_K$  для энергии бомбардирующих электронов 64 eV.

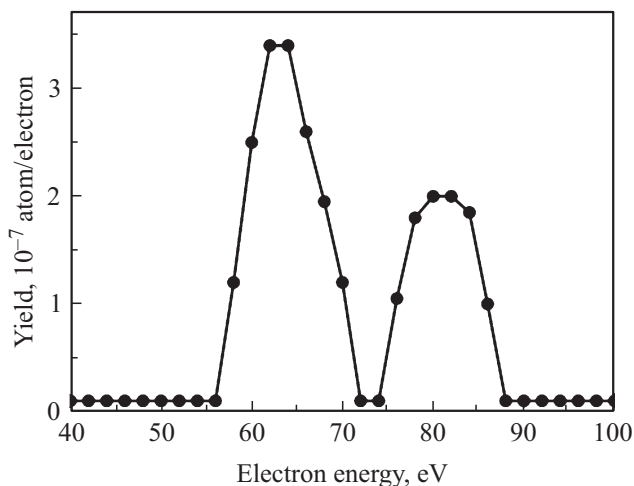
в два монослоя К формируется полупроводниковое соединение  $KAu$ , а при напылении дозы в три монослоя К можно ожидать формирования полупроводникового соединения  $K_2Au$ .

Похожая картина наблюдалась и при напылении атомов натрия или цезия на ультратонкую пленку золота на вольфраме [24]. Следует отметить, что формирование интерметаллидов  $K_xAu_y$  не затрагивает поверхностный монослой атомов калия.

В следующем эксперименте было исследовано поведение выхода ЭСД атомов калия при фиксированной дозе напыленного К, но при изменении дозы напыленного золота. Доза напыления атомов калия соответствовала 1.0, 1.5 и 2.0 монослоя. Зависимости выхода ЭСД атомов К от времени напыления атомов Au, а, следовательно, от покрытия атомами золота поверхности вольфрама представлены на рис. 2. Как и ожидалось напыление монослойной пленки калия на ультратонкую пленку золота толщиной, которая соответствует напылению от 0 до 5 монослоев золота, не приводит к регистрации ЭСД атомов калия. Это соответствует вышеприведенной схеме формирования соединений ШМ–Au. В случае, когда доза напыленного калия 1.5 или 2.0 монослоя, ЭСД атомов калия начинает наблюдаться с формированием второго слоя золота. Зарегистрирован линейный рост выхода ЭСД атомов калия с увеличением покрытия Au. Максимум выхода ЭСД атомов калия достигается при напылении двух монослоев золота. Можно предположить, что происходит формирование соединений  $KAu_2$  при напылении 1.5 монослоя калия и  $KAu$  при напылении 2.0 монослоя К для пленки золота толщиной в два монослоя. Дальнейшее увеличение покрытия золота приводит к уменьшению выхода ЭСД атомов калия. Это уменьшение выхода может быть вызвано возможным



**Рис. 2.** Выход  $q$  атомов К при ЭСД с вольфрама, покрытого золотом, при  $T = 300$  К в зависимости от времени напыления золота для трех концентраций калия  $n_K$ : 1 —  $0.50 \cdot 10^{15}$  atom/cm<sup>2</sup>, 2 —  $0.75 \cdot 10^{15}$  atom/cm<sup>2</sup>, 3 —  $1.0 \cdot 10^{15}$  atom/cm<sup>2</sup>. Энергия бомбардирующих электронов 64 eV.

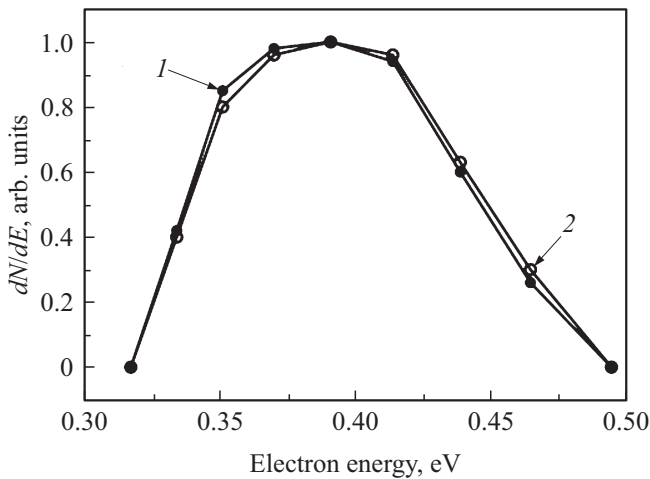


**Рис. 3.** Выход  $q$  атомов К при ЭСД с вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями калия, при  $T = 300$  К в зависимости от энергии бомбардирующих электронов  $E_e$ .

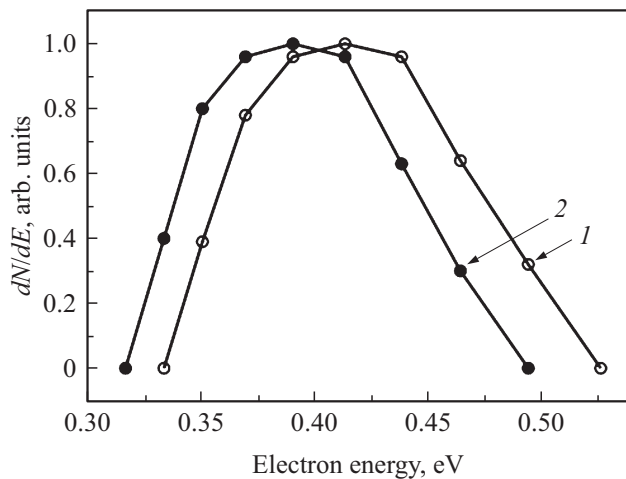
формированием наночастиц Au на поверхности W — ранее было обнаружено формирование нанокристаллитов при напылении на вольфрам золотых покрытий толщиной несколько монослоев [28]. Образование наночастиц Au приводит к уменьшению облучаемой площади поверхности, так как угол падения возбуждающих ЭСД электронов на поверхность составляет 45 градусов.

Энергетическая зависимость  $q(E_e)$  выхода ЭСД атомов К от энергии возбуждающих электронов ( $E_e$ ) приведена на рис. 3. Наблюдается квазирезонансная зависимость  $q$  выхода ЭСД атомов К от энергии возбуждающих электронов с поверхности W, покрытого двумя монослоями Au для напыленного при  $T = 300$  К калия. Видны два хорошо разрешенных пика выхода с максимумами при 64 и 82 eV. Эти пики связываются с возбуждением облучаемыми электронами основных уровней Au  $5p_{3/2}$  и Au  $5p_{1/2}$ . Отношение площадей под пиками 1:1.7, что немного меньше ожидаемого спин-орбитального отношения 1:2. Пики хорошо описываются гауссианами с полной шириной на полувысоте 8.9 и 8.6 eV для пиков при 64 и 82 eV, соответственно.

На рис. 4 представлены нормированные энергораспределения (ЭР) атомов калия с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и напыленного при 300 К калия, для двух энергий возбуждения ЭСД атомов калия: 82 и 64 eV, которые соответствуют двум пикам в энергетической зависимости выхода ЭСД атомов калия. Оба пика в ЭР практически совпадают и имеют полную ширину на полувысоте 0.1 eV. Отметим, что в экспериментах, выполненных при 300 К, для ЭСД атомов натрия [29] и цезия [30] с поверхности ШМАu в ЭР наблюдаются два узких пика в случае натрия и один пик в случае цезия. Ширина на полувысоте для цезиевого пика составляла 0.11 eV, а для натриевого пика, расположенного при больших кинетических энергиях, 0.81 eV.



**Рис. 4.** Нормированные энергораспределения десорбирующихся атомов калия с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота и двумя монослоями калия, при  $T = 300$  К для двух энергий возбуждения ЭСД атомов калия: 1 — 82 eV и 2 — 64 eV.



**Рис. 5.** Нормированные энергораспределения десорбирующихся атомов калия с поверхности вольфрама, покрытого двумя монослоями золота, при  $T = 300$  К для энергии возбуждения ЭСД атомов калия 64 eV и для двух доз напыления калия: 1 — 1.5 монослоя, 2 — 2.0 монослоя.

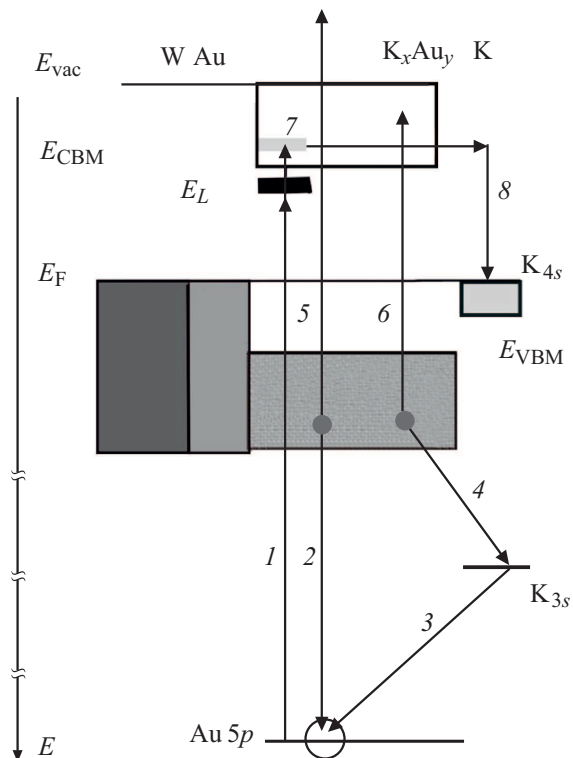
Как видно, атомы калия по своему поведению являются как бы промежуточным вариантом между атомами цезия и атомами натрия, что подтверждает сдвиг максимума в ЭР от натрия к цезию: максимумы расположены при 0.34, 0.39 и 0.45 eV для Na, K и Cs соответственно. Наличие одного максимума в ЭР атомов калия при ЭСД означает наличие только одного канала ЭСД — в поверхностном монослое атомов калия.

Увеличение калиевого покрытия с 1.5 монослоя до 2.0 монослоя приводит, во-первых, к уменьшению ширины пика на полувысоте с 0.11 до 0.10 eV, так и к сдвигу максимума в сторону меньших энергий с 0.42 до 0.39 eV (рис. 5). Похожая картина была обнаружена ранее для

ЭСД атомов натрия [29] и цезия [30] с поверхности ШМАu. Наличие сдвига в сторону меньших энергий в ЭР с ростом калиевого покрытия можно связать с увеличением расстояния между адсорбированным атомом калия и слоем  $K_xAu_y$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Для объяснения процесса электронно-стимулированной десорбции атомов K в системе  $K/K_xAu_y/Au/W$  на вольфраме воспользуемся идеями, предложенными ранее в [19]. Наличие только одного канала возбуждения процесса ЭСД существенно упрощает картину от ситуации, когда в процессе ЭСД задействованы два канала, как в случае  $Cs/CsAu/Au/W$  при низких температурах [19]. Наблюдаемая нами ЭСД атомов калия с поверхности  $K/K_xAu_y/Au/W$  означает, что сформировавшийся слой  $K_xAu_y$  имеет неметаллический характер, т.е. сформированный слой  $K_xAu_y$  можно считать 2D-полупроводником на металлической подложке. То, что данное соединение является полупроводником, не совпадает с результатами расчетов электронной структуры  $KAu$  [31,32]. Полученное расхождение можно объяснить тем, что производился расчет объемного интерметаллида со стехиометрией  $KAu$ , однако, как видно из наших результатов, возможно образование соединений  $K_xAu_y$  с различным соотношением  $x : y$ , а полученная в



**Рис. 6.** Схема процессов ЭСД в системе слой K/слой  $KAu_y$ /монослой Au/подложка W.  $E_{VBM}$  — энергия, соответствующая максимуму валентной зоны.  $E_F$  — уровень Ферми.

наших экспериментах пленка не превышает нескольких атомных слоев.

На рис. 6 приведена схема процессов, происходящих в электронной структуре системы  $K/K_xAu_y/Au/W$ . Электронное облучение образца приводит к возбуждению электрона с основного уровня  $Au\ 5p\ (1)$  в локальное состояние  $E_L$  рядом с дном зоны проводимости  $E_{СВМ}$ , опустившееся из зоны проводимости в поле образовавшейся основной дырки  $Au\ 5p^+$  в запрещенную зону полупроводника  $K_xAu_y$ . Именно возбуждение электрона из  $Au\ 5p$ -состояний электронным облучением системы в зону проводимости приводит к образованию „квазирезонансного“ пика на рис. 3. Нейтрализация дырки  $Au\ 5p^+$  возможна за счет переходов электронов из валентной зоны интерметаллида (2) или с уровня  $K\ 5s\ (3)$ , которую сопровождают Оже-процессы, включающие в себя заполнение всех дырок, возникших в электронной структуре образца, и возбуждение электронов валентной зоны в вакуум (5) или в зону проводимости (6) за счет выделяющейся энергии. Так как локальное состояние расположено вблизи  $E_{СВМ}$  (для системы  $Cs/CsAu$  оно расположено ниже на  $50\ meV$  [19]), то электрон может быть легко захвачен в зону проводимости (7). Электрон из зоны проводимости захватывается адсорбированным атомом  $K\ (8)$  с образованием нейтрального атома  $K^0$  в монослое  $K$ . Образованный при этом атом  $K^0$  увеличивается в объеме и выталкивается из монослоя  $K$  на поверхности. Следует отметить, что в процессы ЭСД атомов  $K$  связаны с электронными переходами в области интерфейса адсорбированный слой атомов  $K$  — ближайший к нему слой  $K_xAu_y$ .

## 5. Заключение

Обнаружена электронно-стимулированная десорбция атомов  $K$  в системе  $K/K_xAu_y$  при температуре  $300\ K$ . Наблюдается квазирезонансная зависимость выхода ЭСД атомов  $K$  от энергии возбуждающих электронов, связанная с возбуждением основных уровней  $Au\ 5p_{3/2}$  и  $Au\ 5p_{1/2}$ . Наблюдается только один пик в энергораспределении десорбирующихся атомов калия в процессе ЭСД, что указывает на единственный канал ЭСД — десорбция атомов калия происходит из поверхностного монослоя атомов калия. Показано, что энергетические характеристики десорбирующихся атомов калия занимают промежуточное положение между энергетическими характеристиками десорбирующихся атомов натрия и цезия. Можно предположить формирование  $KAu$  в случае напыления двух монослоев золота с дальнейшей трансформацией в  $K_2Au$  с увеличением количества напыленного  $K$ . Предложена модель процессов, происходящих в системе  $K/K_xAu_y/Au/W$ . Процесс ЭСД захватывает атомы, расположенные в адсорбированном слое атомов  $K$  и ближайшем к нему слое  $KAu_y$ .

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00370.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] W.E. Spicer, A.N. Sommer, J.G. White. *Phys. Rev.* **115**, 57 (1959).
- [2] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. *ЖТФ* **68**, 108 (1998).
- [3] M. Jansen. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1826 (2008).
- [4] P. Prieccelm, H.A. Salami, R.H. Padilla, Z.Z.J.A. Lopez-Sanchez. *Chin. J. Catalysis* **37**, 1619 (2016).
- [5] L.X. Dien, T. Ishida, A. Taketoshi, D.Q. Truongd, H.D. Chinh, T. Honm, T. Murayama, M Haruta. *Appl. Catalysis B* **241**, 539 (2019).
- [6] P.G. Jamkhande, N.W. Ghule, A.H. Bamer, M.G. Kalaskar. *J. Drug Delivery Sci. Techn.* **53**, 101174 (2019).
- [7] Y. Kumari, G. Kaur, R. Kumar, S.K. Singh, M. Gulati, R. Khurshheed, A. Clarisse, K. Gowthamarajan, V.V.S. Narayana, R. Karri, R.M.D. Ghosh, A. Awasthi, R. Kumar, A. Kumar, B.K.P.K. Singh, K. Dua, O. Porwal. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **274**, 102037 (2019).
- [8] M.A. Xiao-Ming, S. Mi, L. Yue, L. Yin-Jin, L. Fang, G. Long-Hua, Q. Bin, L. Zhen-Yu, C. Guo-Nan. *Chin. J. Anal. Chem.* **46**, 1 (2018).
- [9] G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho. *Microchim. Acta* **183**, 1033 (2016).
- [10] J.A. Rodriguez, D.C. Grinter, P.J. Ramirez, D.J. Stacchiola, S. Senanayake. *J. Phys. Chem. C* **122**, 4324 (2018).
- [11] M. Ayyoob, M.S. Hegde. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1893 (1990).
- [12] A.M. Kiss, M. Svec, A. Berko. *Surf. Sci.* **600**, 3352 (2006).
- [13] R. Pang, H. Qina, Z. Cai, M. Liu, S. Chen, J. Zhong, D. Zhong. *Surf. Sci.* **684**, 18 (2019).
- [14] A. Neumann, S.L.M. Schroeder, K. Christmann. *Phys. Rev. B* **51**, 17007 (1995).
- [15] S.L.M. Schroeder, A. Neumann, T. Solomun, P. Lenz-Solomun, K. Christmann. *Surf. Sci.* **337**, 285 (1995).
- [16] T.Y.B. Leung, D.P. Butcher, A.A. Gewirth. *J. Phys. Chem. C* **116**, 555 (2012).
- [17] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. *ЖТФ* **68**, 108 (1998).
- [18] M.V. Knatko, M.N. Lapushkin, V.I. Paleev. *Phys. Low-Dimens. Struct.* **9/10**, 57 (2001).
- [19] Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин, Н.Д. Потехина. *Письма в ЖТФ* **42**, 14 (2016).
- [20] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. *ФТТ* **46**, 1494 (2004).
- [21] M.V. Knatko, M.L. Lapushkin, V.I. Paleev. *Phys. Low Dimens. Struct.* **9/10**, 85 (1999).
- [22] M. Miao, J. Brgoch, A. Krishnapriyan, A. Goldman, J.A. Kurzman, R. Seshadri. *Inorg. Chem.* **52**, 8183 (2013).

- [23] G. Kienast, J. Verma, W. Klemm. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **310**, 143 (1961).
- [24] В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева. *ФТТ* **48**, 2217 (2006).
- [25] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ФТТ* **50**, 1524 (2008).
- [26] V.N. Ageev. *Prog. Surf. Sci.* **47**, 55 (1994).
- [27] T.E. Madey. *Surf. Sci.* **299/300**, 824 (1994).
- [28] E. Bauer, H. Poppe, G. Todd, P.R. Davis. *J. Appl. Phys.* **48**, 3773 (1977).
- [29] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов. *ФТТ* **50**, 365 (2008).
- [30] В.Н. Агеев, Ю.А. Кузнецов, Н.Д. Потехина. *ЖТФ* **83**, 85 (2013).
- [31] R.E. Watson, M. Weinert. *Phys. Rev. B* **49**, 7148 (1994).
- [32] C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar. *Phys. Rev. B* **29**, 6481 (1984).

*Редактор Д.В. Жуманов*