13

# Влияние двойного электрического слоя на адсорбционные и каталитические свойства поверхности нанопленок иттербия

© М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, С.В. Сорокина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия e-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2023 г. В окончательной редакции 27 февраля 2023 г. Принято к публикации 17 апреля 2023 г.

Исследовано влияние двойного электрического слоя на поверхности пленок иттербия нанометровой толщины, выращенных на подложке Si(111), на их адсорбционные и каталитические свойства. Показано, что волны зарядовой плотности (осцилляции Фриделя), генерируемые в таких нанопленках границей раздела с кремнием, вызывают немонотонные изменения расстояния в двойном слое с ростом их толщины. В свою очередь, сжатия и расширения двойного слоя приводят к размерным зависимостям адсорбционно-каталитических свойств поверхности пленок. В частности, с ростом толщины последних изменяется характер адсорбции и скорость разложения молекул аммиака на поверхности иттербия.

Ключевые слова: поверхность, нанопленки, иттербий, двойной электрический слой, адсорбция, аммиак, каталитические свойства, работа выхода.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55609.34-23

### Введение

Как известно, изучению адсорбционных и каталитических свойств поверхности металлов посвящено огромное количество исследований. Эти исследования продолжаются и в настоящее время, доказательством чему могут служить взятые в качестве примера две недавние публикации [1,2]. Однако до настоящего времени в литературе полностью отсутствует информация о том, какую роль в процессах адсорбции и катализа играет двойной электрической слой, существующий на поверхности металлов. Как показано на рис. 1, он образован верхними положительно заряженными ионными остовами металла (положительно заряженная "пластина") и слоем электронов, смещенных относительно остовов в сторону вакуума (отрицательно заряженная "пластина") [3,4]. Можно предположить, что указанный двойной слой и, в частности, расстояние L в нем оказывают существенное влияние на многие свойства поверхности металлов. Целью настоящей работы было восполнить, хотя бы частично, существующий пробел.

Для решения поставленной задачи были исследованы пленки редкоземельного металла иттербия нанометровой толщины. Такой выбор был обусловлен тем, что в указанных пленках, выращенных на кремниевых подложках, формируются волны зарядовой плотности [5]. Следовательно, было предположено, что увеличение толщины *d* пленок будет сопровождаться немонотонными изменениями свойств двойного электрического слоя на поверхности, включая расстояние между его "пластинами". Поэтому, варьируя в эксперименте параметр *d* для пленок иттербия, можно получить информацию о влиянии двойного слоя на адсорбционные и каталитические процессы на их поверхности. Для проверки данной гипотезы в настоящей работе для пленок иттербия были изучены:

а) зависимости работы выхода от их толщины;

б) влияние адсорбированных атомов Si на работу выхода поверхности;

в) влияние толщины нанопленок на разложение на их поверхности молекул аммиака.

Предполагалось, что все указанные характеристики должны выявить влияние двойного слоя на поверхности пленок на их свойства.



Рис. 1. Схематическая иллюстрация двойного электрического слоя на поверхности металла. В простейшем случае представляет собой плоский конденсатор. Цифрами обозначены: *I* — положительно заряженная "пластина", *2* — отрицательно заряженная "пластина".

## 1. Методика эксперимента

Исследования проводились на нанопленках иттербия различной толщины, выращиваемых при комнатной температуре на кремниевых подложках *n*-типа (удельное сопротивление 7.5 Ω·cm) с ориентацией поверхности (111). Выбор подложек был обусловлен тем, что, как уже указывалось во Введении, в пленках иттербия, выращиваемых на Si(111), формируются волны зарядовой плотности. Кроме того, пленки иттербия, формируемые на указанных подложках при комнатной температуре, имеют высокую однородность по толщине [6]. Наконец, при комнатной температуре нет химического взаимодействия между кремнием и иттербием. Перечисленные особенности позволяли создавать химически и геометрически резкие границы раздела иттербий-кремний. Это является одним из непременных условий для возникновения в нанопленках стоячих волн электронной плотности.

Очистка поверхности подложек осуществлялась путем кратковременных прогревов кремниевых образцов при температурах 1530-1550 К. Контроль чистоты и структурного совершенства поверхности производился с помощью электронной оже-спектроскопии и дифракции медленных электронов. Иттербий наносился на подложки путем испарения из танталовых ампул. Также в работе дополнительно использовалось осаждение атомов Si на поверхности нанопленок иттербия. Оно проводилось при комнатной температуре путем испарения с поверхности нагретого кремниевого штабика. Давление в вакуумной камере во время формирования пленочных структур не превышало  $3 \cdot 10^{-9}$  Torr. Скорость напыления составляла, как правило,  $\sim 1$  монослой (ML) в минуту.

Адсорбция молекул  $NH_3$  на поверхность пленок иттербия производилась при заданном постоянном давлении аммиака в вакуумной камере. Давление выбиралось в интервале от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr. Газ напускался в вакуумную камеру с помощью системы напуска, имевшей дифференциальную откачку. Его чистота контролировалась масс-спектрометром, находившимся в непосредственной близости от исследуемых образцов. Доза определялась в ленгмюрах (1 L =  $10^{-6}$  Torr·s).

Измерения работы выхода  $\varphi$  проводились с помощью метода контактной разности потенциалов, который, как известно [7], дает возможность определять разность работ выхода  $\Delta \varphi$  чистой поверхности и этой же поверхности после нанесения на нее адсорбированного слоя. В качестве работы выхода чистой поверхности Si(111)(7×7) было использовано значение  $\varphi_0 = 4.63 \text{ eV}$  [8]. Точность определения  $\Delta \varphi$  составляла  $\pm 0.03 \text{ eV}$ .

# 2. Результаты измерений и их обсуждение

В рамках программы, кратко изложенной во Введении, исследовались зависимости работы выхода нанопленок

иттербия от их толщины (рис. 2). Во всех проведенных экспериментах эти зависимости имели одинаковый осциллирующий характер в широкой области толщин пленок. Так, на зависимости, приведенной на рис. 2, наблюдается ряд особенностей (отмечены стрелками): минимумы при  $d \approx 0.6$ , 2.5 и 7.8 ML и максимумы при  $d \approx 1.1$  и 5.0 ML. В указанных минимумах и максимумах работа выхода  $\varphi$  в порядке увеличения толщины пленки равна 3.20, 3.32, 2.99, 3.13 и 3.01 eV. Наконец, в области значений  $d \approx 16 \,\mathrm{ML}$  зависимость выходит на плато, где работа выхода составляет 3.04 eV. Как уже указывалось, немонотонный характер зависимостей, подобных кривой на рис. 2, обусловлен осцилляциями Фриделя (стоячими волнами электронной плотности), генерируемыми границей раздела Yb-Si [5]. С ростом толщины пленки в области ее поверхности изменяется фаза волны электронной плотности. Это, в свою очередь, приводит к немонотонному изменению расстояния L в двойном слое на поверхности металла и, в конечном счете, сопровождается осцилляциями работы выхода. Поэтому естественно ожидать, что и некоторые другие физикохимические свойства поверхности таких пленок будут меняться немонотонным образом с ростом параметра d.

Для исследования характеристик двойного слоя и их зависимости от толщины нанопленок иттербия в насто-



**Рис. 2.** Зависимость работы выхода нанопленки иттербия, нанесенной на поверхность Si(111), от толщины. Стрелками отмечены минимумы и максимумы на зависимости.



**Рис. 3.** Зависимости работы выхода нанопленок иттербия различной толщины от количества нанесенных на их поверхность атомов кремния. Толщины нанопленок приведены в монослоях (ML).

ящей работе использовалось явление адсорбции. Такой подход основан на том, что адсорбированные атомы или молекулы должны оказывать влияние на состояние двойного электрического слоя, а следовательно, и на свойства поверхности металла, и, в частности, на работу выхода. Для реализации указанного подхода использовалась адсорбция атомов кремния на поверхности пленок иттербия при различных толщинах d(Yb) последних. В процессе адсорбции для каждой из этих толщин регистрировались зависимости работы выхода от количества атомов кремния на поверхности. На рис. 3 представлены такие зависимости, полученные при d(Yb) = 2.5 ML(на рис. 2 соответствует глубокому минимуму), 5 ML (максимум), 7.8 ML (менее глубокий минимум) и 16 ML (плато). На первый взгляд, эти результаты выглядят очень необычно. Действительно, при d(Yb) = 2.5 MLработа выхода заметно возрастает с увеличением степени покрытия поверхности иттербия атомами Si. При толщине пленки иттербия 7.8 ML этот рост существенно замедляется, а при 16 ML он практически отсутствует. Наконец, при d(Yb) = 5 ML изменение работы выхода меняет знак на противоположный: величина  $\phi$  заметно

уменьшается с ростом количества атомов Si на поверхности.

При объяснении только что рассмотренных результатов рис. З необходимо учитывать, что работа выхода металла определяется положением уровня Ферми в объеме и двойным электрическим слоем на поверхности. Для перемещения электрона из металла в вакуум через двойной электрический слой необходимо совершить определенную работу. Она входит как составная часть в величину  $\varphi$ . Результаты, приведенные на рис. 3, могут быть логично объяснены, если предположить, что адсорбированные атомы неодинаково влияют на состояние двойного слоя. В одних случаях они смещают его отрицательно заряженную (внешнюю) "пластину" в сторону кристаллической решетки,а в других — в сторону вакуума. При прочих равных условиях в случае сжатия двойного слоя работа выхода будет уменьшаться, а в случае его расширения — возрастать.

Очевидно, что знак и величина изменений работы выхода, вызываемых адсорбированными атомами, зависят от знака и величины заряда, локализующегося на этих атомах, и их размера. Действительно, если атомы при адсорбции приобретают отрицательный заряд, то это будет происходить за счет отрицательно заряженной "пластины" двойного слоя. В этом случае влияние адсорбированных атомов на расстояние между "пластинами" двойного слоя, а следовательно, на работу выхода, может быть двояким. Так, если радиус r адсорбированных атомов меньше, чем расстояние L в двойном слое (рис. 4, a), то переход электронов из него на адсорбированные частицы будет сопровождаться смещением электронов, участвующих в формировании двойного слоя, в сторону кристаллической решетки, и, как следствие этого, уменьшением работы выхода ( $\Delta \phi < 0$ ). В противоположном случае, когда r > L(рис. 4, *b*), эффект будет обратным ( $\Delta \phi > 0$ ). Наконец, при r = L (рис. 4, *c*) работа выхода изменяться не будет ( $\Delta \phi = 0$ ). Из сказанного следует важный ни кем ранее не делавшийся вывод, что электроотрицательные атомы могут не только повышать работу выхода, но и понижать ее.

Только что проведенный краткий анализ дает возможность объяснить результаты, полученные в настоящей работе при изучении влияния электроотрицательных атомов Si на работу выхода пленок иттербия различной толщины. Действительно, как уже было отмечено, максимумы на размерных зависимостях работы выхода этих пленок обусловлены тем, что электронное облако поверхностного двойного слоя благодаря осцилляциям Фриделя смещено в сторону вакуума. Это смещение может быть столь значительным, что размеры адсорбированных атомов станут меньше расстояния в двойном слое (рис. 4, a). В этом случае осаждение атомов кремния на поверхность нанопленок иттербия должно сопровождаться уменьшением работы выхода. Это уменьшение связано с тем, что электроны с отрицательно заряженной "пластины" двойного слоя переходят на



**Рис. 4.** Модель адсорбции электроотрицательных атомов на поверхности металла при различных соотношениях r и L: a - r < L, b - r > L, c - r = L. Пояснение в тексте.

электроотрицательные атомы Si. Как уже было отмечено, это будет сопровождаться уменьшением расстояния между "пластинами" двойного слоя, а следовательно, соответствующим ему уменьшением работы выхода. Такое уменьшение происходит в исследованной в настоящей работе системе при d(Yb) = 5 ML (рис. 3).

В минимумах размерных зависимостей работы выхода при d(Yb) = 2.5 и 7.8 ML картина иная. При указанных толщинах отрицательно заряженная "пластина" двойного слоя смещена осцилляциями Фриделя в сторону кристаллической решетки настолько, что расстояние в нем становится меньше радиуса атомов Si (рис. 4, *b*), причем L(2.5 ML) < L(7.8 ML) < r. Ясно, что в этом случае переход электронов на атомы Si будет сопровождаться ростом работы выхода при напылении этих атомов на нанопленки, а этот рост будет более значительным при d(Yb) = 2.5 ML, чем при d(Yb) = 7.8 ML, как это в действительности и происходит.

Наконец, при d(Yb) = 16 ML расстояние L, на котором отрицательно заряженная "пластина" двойного слоя находится от кристаллической решетки, очень близко к радиусу атомов Si (рис. 4, c). В этом случае переход электронов на атомы адсорбата не приводит ни к сжатию, ни к растяжению двойного слоя и, таким образом, практически не влияет на работу выхода, т.е.  $\Delta \varphi \simeq 0$ . И этот вывод также полностью согласуется с полученными данными.

Рассмотренные результаты по адсорбции атомов кремния дают возможность количественно оценить величину L для двойного электрического слоя на поверхности нанопленок иттербия, а также проследить зависимость этого параметра от толщины d(Yb). Ковалентный радиус атомов кремния r равен 1.17 Å [9]. Как уже отмечалось выше, расстояние в двойном слое примерно соответствует этой величине при d(Yb) = 16 ML, т.е.  $L(16 \text{ ML}) \cong 1.17$ . Как следует из рис. 2, работа выхода при данной толщине пленки составляет 3.04 eV. Возникает вопрос: какой вклад в эту величину дает двойной электрический слой? В работах [10,11] опубликованы данные расчетов работы выхода и параметров поверхностного потенциала металлов на основе самосогласованной многоэлектронной теории. Согласно этим данным, в качестве оценки вклада двойного слоя в величину работы выхода металлов может быть взято значение ~20-25%.

Это означает, что для пленок иттербия толщиной 16 ML доля работы выхода, обусловленная двойным слоем, равна  $\sim 0.61 - 0.76$  eV. На основании этих оценок, а также результатов, представленных на рис. 2, можно легко получить зависимость расстояния в двойном слое на поверхности нанопленок иттербия от их толщины. На рис. 5 показаны две такие зависимости, полученные для случаев, когда вклад двойного слоя в работу выхода составляет 20 и 25% [10,11]. Как видно из анализа их вида, наименьшее расстояние в двойном слое для нанопленок иттербия наблюдается при 2.5 ML, а наибольшее — при 5 ML. Эти величины составляют 1.08-1.10 и 1.31-1.34 Å соответственно. Таким образом, положение отрицательно заряженной "пластины" двойного электрического слоя на поверхности иттербия довольно сильно варьируется с ростом толщины пленки. Пределы  $\Delta L$  этих изменений равны 0.23–0.24 Å, что составляет ~ 20% от полного расстояния между двумя "пластинами" двойного слоя. Ясно, что столь заметные изменения



**Рис. 5.** Зависимости расстояния в двойном слое на поверхности пленок иттербия от их толщины. Получены для двух случаев: вклад двойного слоя в величину работы выхода составляет 20% (сплошная линия) и 25% (штриховая линия).

состояния (т.е. весьма сильное сжатие и расширение) двойного слоя, скорее всего, будут оказывать влияния на каталитические свойства поверхности металла.

На основе изложенных выше результатов, в настоящей работе было исследовано влияние толщины пленок иттербия на характер адсорбции на их поверхности молекул аммиака. Выбор данного адсорбата обусловлен особенностями строения молекул NH<sub>3</sub> и их ориентации в адсорбированном состоянии. Эти молекулы имеют вид тригональных пирамид, в вершинах которых находятся атомы азота, а основания образованы тремя атомами водорода. На азотном конце молекул локализованы два неподеленных электрона. Поэтому молекулы имеют дипольный момент, равный 1.47 Дебаев [12]. Положительный конец диполей расположен на атомах водорода. На основании сказанного естественно предположить, что при адсорбции молекулы ориентируются азотным концом к поверхности, образуя с ней неподеленными электронами донорно-акцепторную связь, и что ось этих молекул, которая проходит через атом азота и центр треугольника, образованного тремя атомами водорода, перпендикулярна поверхности. Высота *h* пирамиды с учетом ковалентных радиусов атомов азота (0.70 Å) и водорода (0.28 Å) равна 1.49 Å [12]. Если расстояние в двойном слое L равно или близко к этой величине, то тогда положительно заряженные атомы водорода должны взаимодействовать со слоем электронов двойного слоя, а отрицательно заряженные атомы азота — с положительно заряженным слоем ионных остовов. Иными словами, при выполнении условия  $L \approx h$  на поверхности иттербия должно происходить формирование устойчивого адсорбционного комплекса "молекула NH<sub>3</sub> — поверхность нанопленки". Стабилизация молекулы в такой адсорбционной конфигурации должна приводить к существенному понижению энергии системы, что, в свою очередь, делает энергетически невыгодным диссоциацию молекулы. Когда условие  $L \approx h$  не выполняется, образование подобного устойчивого адсорбционного комплекса невозможно, и поэтому диссоциация молекул аммиака на поверхности становится намного более вероятной.

При адсорбции молекул NH<sub>3</sub> на пленках иттербия наиболее подходящей для выполнения условия  $L \approx h$ толщиной является d = 5.0 ML. При данной толщине расстояние в двойном слое составляет L = 1.34 Å, что всего на 0.15 Å меньше высоты молекулы аммиака. При прочих толщинах нанопленок это различие возрастает. Например, при d = 16 ML оно составляет 0.32 Å. На основании сказанного легко сформулировать цель эксперимента — сравнить свойства адсорбционных структур  $NH_3$ -Yb при d = 5 ML, с одной стороны, и прочих толщинах, с другой. Для определения характера адсорбции молекул (диссоциативная или недиссоциативная) можно воспользоваться представлениями, изложенными в работе [13]. Согласно этим представлениям, при образовании донорно-акцепторной связи молекул аммиака с поверхностью иттербия в нанопленках происходит валентный переход  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ , и его четким индикатором является форма оже-линии для этого металла.



**Рис. 6.** Оже-спектры нанопленок иттербия толщиной 5 ML при адсорбции молекул аммиака по мере увеличения их дозы.

Ясно, что в случае, когда адсорбция аммиака имеет недиссоциативный характер, образование слоя молекул  $NH_3$  на поверхности иттербия, необходимого для перехода последнего в трехвалентное состояние, будет достигаться при сравнительно малых дозах аммиака. И, наоборот, в случае диссоциативного характера адсорбции иттербий не будет трансформироваться в трехвалентное состояние.

На рис. 6 показаны оже-спектры, полученные для нанопленок иттербия толщиной 5 ML при адсорбции аммиака по мере увеличения их дозы. Спектр, полученный до адсорбции (нижняя кривая), имеет вид, типичный для двухвалентного иттербия: в нем присутствуют две характерные особенности A и B [13]. По мере увеличения дозы аммиака эти особенности постепенно исчезают, и вместо них появляются новые характерные особенности C и D, которые соответствуют иттербию с валентностью, равной 3+ [13]. Это означает, что в нанопленке под действием адсорбированного слоя молекул произошел валентный переход  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ , и что его полное завершение происходит в области доз аммиака от 6 до 12 L.

Совершенно иная картина наблюдается при других толщинах пленок иттербия. На рис. 7 представлены спектры, полученные при d = 10 ML (*a*) и 16 ML (*b*).



**Рис. 7.** То же, что и на рис. 6, но при толщинах нанопленок иттербия: a-10 и b-16 ML.

Как видно из этого рисунка, в обоих случаях перестройка электронного состояния иттербия не происходит даже при дозе аммиака 40 L. Как показали дополнительные опыты, для такой перестройки необходимы дозы, равные нескольким сотням *L*. Это означает, что при данных толщинах иттербия недиссоциативная адсорбция аммиака на его поверхности энергетически невыгодна. Эти результаты полностью подтверждают сделанные ранее предположения, согласно которым для формирования устойчивого адсорбционного комплекса "молекула аммиака — поверхность иттербия" необходимо обеспечить выполнение условия  $L \cong h$ .

Наконец, из полученных в настоящей работе данных логически возникает еще один вопрос: происходит ли десорбция или диссоциация адсорбированных молекул в структурах NH<sub>3</sub>-Yb, когда не выполняется условие  $L \cong h$ . Действительно, с энергетической точки зрения в этом случае адсорбированная молекула находится в неустойчивом состоянии, и поэтому и тот, и другой процесс может быть энергетически выгоден. В настоящей работе ответ на этот вопрос был получен с помощью масс-спектрометрических методов. На рис. 8 представлены термодесорбционные спектры, полученные для нанопленок толщиной 5 ML (нижняя кривая) и 16 ML (верхняя кривая) после адсорбции аммиака (в обоих случаях доза была равна 40 L). Масс-спектрометр был настроен на линию с атомной массой М=14 (атомарный азот). Как видно из рисунка, десорбционный пик атомов азота наблюдается только для случая адсорбции аммиака на пленках иттербия толщиной 16 ML (максимум этого пика лежит в области T =1425 K). В то же время при адсорбции аммиака на пленках толщиной 5 ML массспектрометрический сигнал от атомов азота отсутствует. Это означает, что в случае  $d = 16 \,\mathrm{ML}$  молекулы аммиака разлагаются на атомы азота и водорода. Атомы азота диффундируют вглубь пленки в направление к границе раздела с кремнием. В процессе нагрева образца вначале при более низких температурах происходит испарение пленки иттербия (оно полностью заканчивается при  $\sim$ 1300 K), а далее при более высоких температурах десорбция атомов азота с поверхности кремниевого кристалла. Диссоциативный характер адсорбции аммиака при  $d = 16 \,\mathrm{ML}$  объясняется неустойчивостью адсорбционного комплекса "молекула NH<sub>3</sub> — поверхность иттербия", как уже обсуждалось ранее.

В случае пленок толщиной 5 ML аммиак не разлагается на атомы, а, скорее всего, десорбируется с поверхности при нагреве в виде молекул. Недиссоциативный характер адсорбции аммиака в этом случае объясняется устойчивостью адсорбционного комплекса "молекула  $NH_3$  — поверхность иттербия" из-за близости параметров h и L.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные результаты и их анализ показывают, что поверхность пленок иттербия толщиной 10 и 16 ML (в более широком смысле — пленок, для которых выполняется соотношение L < h), выращенных на подложке Si(111), является катализатором разложения молекул аммиака. В то же время поверхность пленок толщиной 5 ML возможно является катализатором синтеза этих молекул. Столь сильная качественная зависимость каталитических свойств нанопленок иттербия от их толщины (размерный эффект) обусловлена, в конечном счете, осцилляциями Фриделя, генерируемыми границей раздела Yb–Si(111). Более того, эта граница раздела посредством осцилляций Фриделя оказывает влияние и



**Рис. 8.** Термодесорбционные спектры для структур NH<sub>3</sub>-Yb при толщинах нанопленок 5 ML (нижняя кривая) и 16 ML (верхняя кривая). На вертикальной оси приведена скорость десорбции атомов азота в условных единицах (a.u). Доза аммиака 40 L.

на электронное состояние пленок иттербия нанометровых толщин, в частности, валентность иттербия, которая, в свою очередь, зависит от стабильности молекул, образующих с его поверхностью адсорбционные связи донорно-акцепторного типа.

# Заключение

Исследовано влияние двойного электрического слоя, существующего на поверхности металлов, на их адсорбционные и каталитические свойства. Исследования проводились на пленках иттербия нанометровой толщины, создаваемых на подложках Si(111). Граница раздела Yb-Si(111) генерирует в таких нанопленках волны зарядовой плотности (осцилляции Фриделя). Эти волны вызывают немонотонные изменения расстояния в двойном электрическом слое на поверхности пленок с ростом их толщины. В свою очередь, сжатие и растяжение двойного слоя приводят к немонотонным изменениям адсорбционных и каталитических свойств поверхности

3\* Журнал технической физики, 2023, том 93, вып. 6

иттербия. Эти изменения проявляются в виде немонотонных зависимостей работы выхода пленок иттербия от их толщины и в различии скорости разложения молекул NH<sub>3</sub> на поверхности пленок толщиной 5 и 10-16 ML. Последнее указывает на размерную зависимость каталитических свойств пленок иттербия.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00052, https://rscf.ru/project/23-22-00052/.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- M. Mattew, J.W. Medlin, J. Am. Chem. Soc., 136 (26), 9272 (2014). DOI: 10.1021/ja504193w
- P. Hie, I. Pu, G. Aranovich, J. Guo, M. Donohue, A. Kulkarrni, C. Wang. Nature Catalysis, 4, 144 (2021).
   DOI: 10.1038/541929-020-00955-0
- [3] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела (Мир, М, 1979), т.1. [Пер. с англ. Nell W. Ashcroft, N. David Mermin. Solid State Physics (Cornel University. NY., Chicago, San Francisco, Atlanta, Dallas, Montreal, Toronto, London, Sydney)]
- [4] Г.Г. Владимиров. Физическая электроника. Эмиссия и взаимодействие частиц с твердым телом (Лань, СПб, 2013), с. 368.
- [5] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ, 48 (11), 2085 (2006).
- [6] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ, 90 (8), 1359 (2020).
  DOI: 10.21883/JTF.2020.08.49548.81-20
- [7] П. Гандри, Ф. Томпкинс. Поверхностный потенциал. В сб.: Экспериментальные методы исследования катализа, под ред. Р. Андерсона (Мир, Москва, 1972)
- [8] M. Balkanski (Ed.) Optical Properties of Semiconductors.
  V. 2. Handbook on semiconductors (North-Holland, Amsterdam, 1994)
- [9] Свойства элементов. Ч. І. (Справочник) (Металлургия, М., 1976)
- [10] J. Bardeen. Phys. Rev., 49, 653 (1936).
- [11] J.R. Smith. Phys. Rev., 181, 522 (1969).
- [12] Г. Грей. Электроны и химическая связь, пер. с англ. (Мир, М., 1967)
- [13] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ, 56 (12), 2457 (2014).