

08

Электронная природа размерных эффектов в пленочных структурах O_2 -Yb-Si(111)

© М.В. Кузьмин

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

E-mail: m.kuzmin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2025 г.

В окончательной редакции 13 мая 2025 г.

Принята к публикации 13 мая 2025 г.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние размера нанoadсорбента (пленок иттербия толщиной от ~ 0.8 до 12.2 nm) на свойства адсорбированного молекулярного слоя кислорода, в частности, его предельной степени заполнения, адсорбционной конфигурации и поляризации молекул на поверхности. Показано, что обнаруженные размерные зависимости обусловлены электронными процессами в объеме и на поверхности иттербия, происходящими при формировании связей между нанопленкой и адсорбционным слоем. Результаты представляются важными для развития физических основ и методов создания материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: адсорбированный слой, нанoadсорбент, кислород, иттербий, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60754.111-25

1. Введение

В настоящее время для получения материалов с заданными физико-химическими свойствами все чаще применяются нанoadсорбенты [1–5]. Их основное отличие от обычных массивных трехмерных подложек заключается в том, что значительную удельную долю в таких объектах занимает поверхность: процентное отношение количества атомов на ней к полному числу атомов может составлять 50 % и более. Это открывает возможность для направленного управления свойствами нанoadсорбентов как целого путем использования поверхностных явлений, в частности, адсорбции атомов и молекул.

В недавних работах [6–9] было показано, что при адсорбции слоя молекул кислорода на пленках иттербия толщиной d от ~ 0.4 до 6 – 12 nm в его объеме может происходить электронный фазовый переход $4f^{14}6s^2 \rightarrow 4f^{13}5d^16s^2$ (валентный переход $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$). Кроме того, этот переход сопровождается другими важными трансформациями в нанoadсорбенте, например, изменением характера связей между атомами, повышением термостабильности и появлением запрещенной зоны в электронной структуре (переход металл-полупроводник) [7,8]. В связи с этим возникают несколько вопросов, а именно, какова роль толщины пленки иттербия в процессе формирования адсорбированного слоя (адслоя) кислорода, будет ли она оказывать влияние на положение и зарядовое состояние молекул O_2 на поверхности, и какие физические процессы в объеме и на поверхности нанoadсорбента обуславливают размерные эффекты в данной системе? Пролить свет на некоторые из них удалось в работе [10]. Так, было

обнаружено, что при уменьшении величины d от 16 до 8 моноатомных слоев (ML) (соответственно ~ 6.1 и 3.0 nm) происходит упрочнение адсорбционных комплексов молекула O_2 — поверхность иттербия и возрастает максимальная температура, при которой молекулы кислорода еще не разлагаются на атомы. Однако, природа обнаруженных размерных зависимостей в статье [10] подробно не изучалась. Ее исследование планировалось провести позже.

Цель настоящей работы — получить информацию о физических закономерностях, которые определяют размерные эффекты в системе O_2 -Yb. Как показано далее в статье, ключевую роль в этих эффектах играют электронные процессы на поверхности и в объеме нанoadсорбента. В работе был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Он чувствителен ко многим параметрам адслоя молекул кислорода, включая их электронное состояние и адсорбционную геометрию.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением ниже $1 \cdot 10^{-10}$ Torr. Нанопленки иттербия создавались на монокристаллической подложке Si(111)(7×7) (n -тип, $\rho \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$). Для очистки поверхности кремния кристалл прогревался при 1530 – 1550 K. Чистота поверхности и ее атомная структура контролировались с помощью РФЭС и дифракции медленных электронов. Скорость напыления иттербия составляла 1 ML/min. За монослойное покрытие его атомов была принята поверхностная концен-

трация $7.84 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, равная атомной плотности на нереконструированной грани Si(111). Температура подложки во время осаждения металла была равна $\sim 290 \text{ K}$. Как показано ранее [11], полученные таким способом нанослои иттербия имеют высокую однородность по толщине и образуют химически резкую границу раздела с кремнием. Адсорбция молекул O_2 проводилась при указанной выше температуре и парциальном давлении кислорода $2 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$. Доза во всех экспериментах составляла 100 Лэнгмюр. Мономолекулярный слой кислорода, адсорбированный при такой экспозиции, достигает предельного (насыщающего) покрытия [9]. Переход иттербия в неавтономное трехвалентное состояние после адсорбции кислорода контролировался по $4f$ -спектрам фотоэмиссии [9,12].

Фотоэлектронные спектры регистрировались с помощью полусферического анализатора EA 125 фирмы Omicron (Германия) при нормальном угле выхода электронов с поверхности мишени. Перед регистрацией спектров пленочные структуры не прогревались. Для возбуждения фотоэлектронов использовалась $K\alpha$ -линия Mg анода с энергией фотонов $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$. Полное энергетическое разрешение составляло $\sim 1.0 \text{ eV}$. Калибровка шкалы энергии связи производилась по положению $2p$ -линии чистой поверхности кремния ($E_i = 99.3 \text{ eV}$). Фон из спектральных линий вычитался методом Ширли (Shirley) [13].

3. Результаты

На рис. 1 приведены нормированные фотоэлектронные спектры $1s$ -уровня кислорода, полученные для структур O_2 -Yb-Si(111) при различных толщинах пленок иттербия. Круглыми символами показаны данные эксперимента. Сплошными линиями представлены результаты разложения спектров на отдельные компоненты. Особенности процедуры разложения рассматривались ранее в [10,14,15], поэтому далее в статье они обсуждаться не будут. Как следует из рис. 1, линия кислорода при всех значениях d от 2 до 32 ML (~ 0.8 – 12.2 nm) включает два пика O_u и O_d , имеющих примерно равные интенсивности. Интерпретация подобной формы спектров уже приводилась в работе [10]. Кратко перечислим основные выводы. Адсорбция кислорода на пленках Yb происходит в молекулярной форме. Адсорбированные молекулы занимают вертикальное положение, в котором ось, соединяющая центры атомов, направлена вдоль нормали к поверхности. Для такой конфигурации характерны два типа атомов кислорода. Атомы O_d , расположенные на том конце молекул, который ориентирован к поверхности, вступают в обменное взаимодействие с иттербием. На рис. 1 этим атомам можно приписать пик O_d , смещенный в область меньших значений энергии связи. Атомы O_u на противоположном конце молекул, который обращен в вакуум, не образуют связей с нанопленкой. Таким атомам соответствует пик O_u , смещенный в

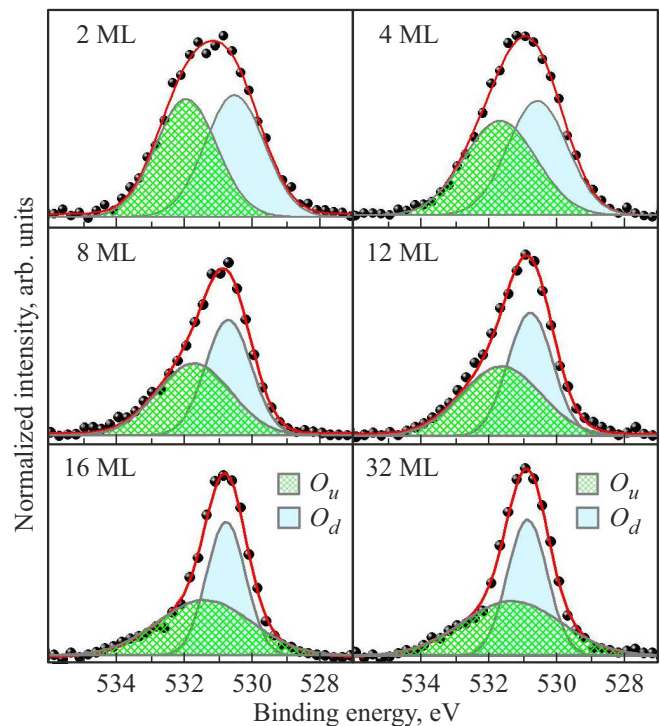


Рис. 1. Спектры $1s$ -уровня кислорода для структур O_2 -Yb-Si(111) при различных толщинах нанопленки иттербия.

область больших энергий на рис. 1. Таким образом, O_d и O_u имеют неэквивалентное окружение и зарядовое состояние, что свидетельствует о поляризации молекул кислорода при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние на нанопленках. Разумно предположить, что величина дипольного момента адсорбированных молекул будет определяться перетеканием заряда на границе раздела адслоя — поверхность иттербия.

При дальнейшем анализе рис. 1 можно сразу заметить, что энергетическое расщепление ΔE_i пиков O_u и O_d монотонно уменьшается с ростом толщины пленки d . Ход зависимости $\Delta E_i = f(d)$ показан на рис. 2, а. Из этого рисунка следует, что поляризация адсорбированных молекул является функцией размера нанoadсорбента: она тем выше, чем меньше значение d . Также обращает на себя внимание, что размерная зависимость на рис. 2, а не выходит на плато даже при $d = 32 \text{ ML}$. На первый взгляд, этот факт представляется несколько неожиданным. Действительно, изменения электронных и эмиссионных свойств поверхности Yb-Si(111) заканчиваются при гораздо меньших покрытиях ($d \cong 16 \text{ ML}$) [16]. Но на самом деле такое противоречие является кажущимся, а его причины станут понятны в разделе 4. Отсутствие выхода на плато зависимости $\Delta E_i = f(d)$ на рис. 2, а дает основание предположить, что электронное состояние адсорбированных молекул в структурах O_2 -Yb-Si(111) в значительной степени зависит от процессов в объеме нанопленки.

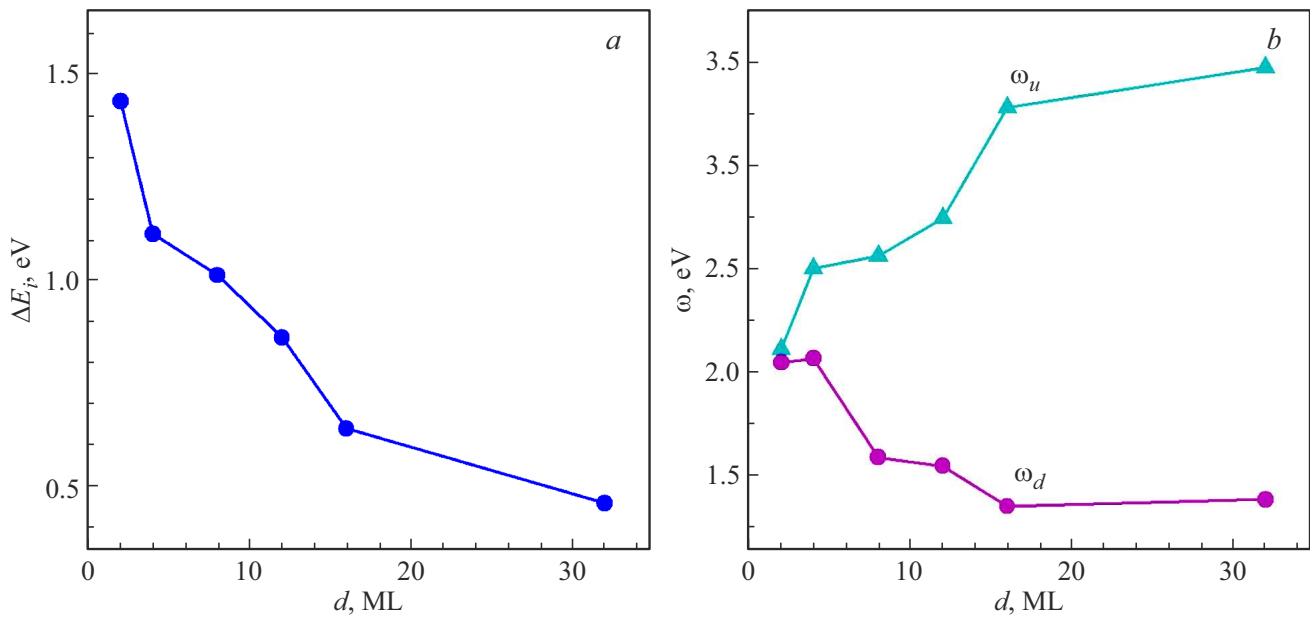


Рис. 2. Размерные зависимости параметров, полученные при разложении спектров на рис. 1. a — ΔE_i , b — ω_d и ω_u .

Еще одним проявлением размерных эффектов в исследованных структурах являются зависимости ширины (FWHM, *full width at half maximum*) пиков O_u и O_d (соответственно ω_u и ω_d) от толщины пленки иттербия (рис. 2, b). Известно, что вклад в уширение пиков или отдельных спектральных компонент в фотоэмиссии может давать локальное разупорядочение кристаллической структуры, или, иными словами, увеличение степени неомогенности центров, которые занимают соответствующие атомы [17–20]. Как следует из рис. 2, b , при малых толщинах пленки ширина пиков O_u и O_d почти одинакова. Так, например, при $d = 2$ ML справедливо $\omega_u \approx \omega_d \approx 2.1$ eV. По-видимому, это связано с тем, что молекулы на поверхности имеют весьма близкие адсорбционные конфигурации.

С ростом толщины иттербия уширение пика O_d не происходит, более того, значение ω_d даже несколько уменьшается, достигая ~ 1.4 eV при $d = 32$ ML. Скорее всего, причиной отсутствия уширения является то, что конец молекул, на котором находятся атомы O_d , жестко закреплен на поверхности, и новые типы адсорбционных центров для кислорода с ростом величины d не появляются.

Совершенно иная картина наблюдается для пика O_u . С ростом толщины пленки ширина этого максимума заметно увеличивается и достигает значения $\omega_u = 3.5$ eV при $d = 32$ ML. Это означает, что для более толстых пленок иттербия геометрия молекул кислорода на поверхности может варьироваться значительно сильнее, чем для более тонких пленок. Такая вариация обусловлена тем, что второй конец молекул не закреплен на поверхности, а атомы O_u не образуют ковалентных связей с иттербием. Причины повышения беспорядка в

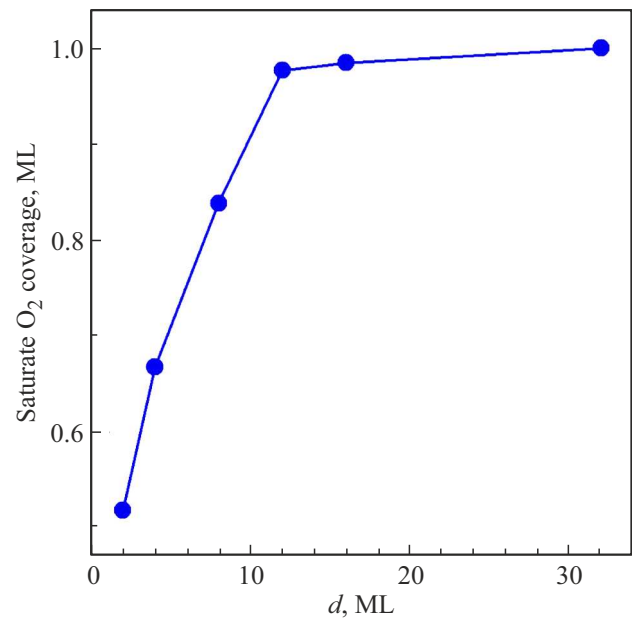


Рис. 3. Размерная зависимость насыщающего покрытия молекулярного слоя кислорода.

мономолекулярном слое кислорода будут обсуждаться в разделе 4.3.

С ростом толщины d иттербия будет меняться и максимальное количество молекул O_2 , которые могут находиться в адсорбированном слое (рис. 3). Для получения такой размерной зависимости использовалась интенсивность $1s$ -линии кислорода, которая после нормировки на величину сигнала при $d = 32$ ML служила мерой предельного покрытия молекул, выраженного в долях

монослоя, при заданной толщине пленки (предполагалось, что монослойное покрытие адсорбата достигается при $d = 32$ ML). Из приведенного графика видно, что в области толщин $d < 12$ ML насыщающее покрытие адсорбата существенно зависит от размера нанoadсорбента и резко падает при уменьшении его толщины. При больших значениях d кривая выходит на плато, и насыщающее покрытие практически не зависит от толщины итербия.

4. Обсуждение результатов

Для того чтобы понять природу размерных зависимостей на рис. 2 и 3, необходимо рассмотреть механизм взаимодействия молекул-лигандов с нанопленками итербия. В работе [6] была предложена модель адсорбции молекул монооксида углерода на таких пленках. Важной особенностью молекул CO является наличие неподеленной электронной пары на наивысшем заполненном уровне (5σ -орбитали) [21]. Неподеленные электроны играют особую роль в процессе адсорбции: во-первых, они не участвуют в образовании связей в молекулах и, во-вторых, с их помощью формируются хемосорбционные связи с нанoadсорбентом. В молекуле O_2 , как и в CO, также имеются два неспаренных электрона на $\pi_{x,y}^*$ орбиталях [21]. Кроме того, для структур O_2 -Yb-Si(111) и CO-Yb-Si(111) наблюдается близкое подобие полученных результатов [6,7]. Поэтому для объяснения размерных зависимостей в системе O_2 -Yb-Si(111) разумно использовать представления, изложенные в [6]. Будем полагать, что на ранней стадии адсорбции молекул O_2 , когда их поверхностная концентрация относительно мала (стадия I), связь с поверхностью итербия образуется за счет переноса части заряда из $\pi_{x,y}^*$ состояний молекул в пленку. Для простоты на рис. 4, *a* этот перенос изображен как переход (отмечен стрелкой) одного из двух (второй не показан) неподеленных электронов молекул в металл. Такие связующие электроны локализуются на поверхности, а их появление должно приводить к возбуждению электронного газа в объеме адсорбента за счет сил кулоновского расталкивания и, в конечном счете, повышению энергии системы. На более поздней стадии адсорбции (стадия II, рис. 4, *b*), когда количество связанных на поверхности молекул станет достаточно большим, за счет усиления кулоновского взаимодействия в итербии создаются условия для обратного перетекания заряда, т. е., выталкивания части электронов проводимости, на незаполненные орбитали молекул. Такие переходы будут сопровождаться понижением энергии системы: дно $5d$ -зоны итербия должно опуститься ниже уровня Ферми, в нее произойдет промотирование $4f$ -электрона, а электронная структура нанопленки станет трехвалентной ($4f^{13}5d^16s^2$). В частности, описанный сценарий полностью подтверждается формой зависимостей работы выхода от покрытия адсорбата для системы кислород-иттербий [7]. Так, на стадии I, когда

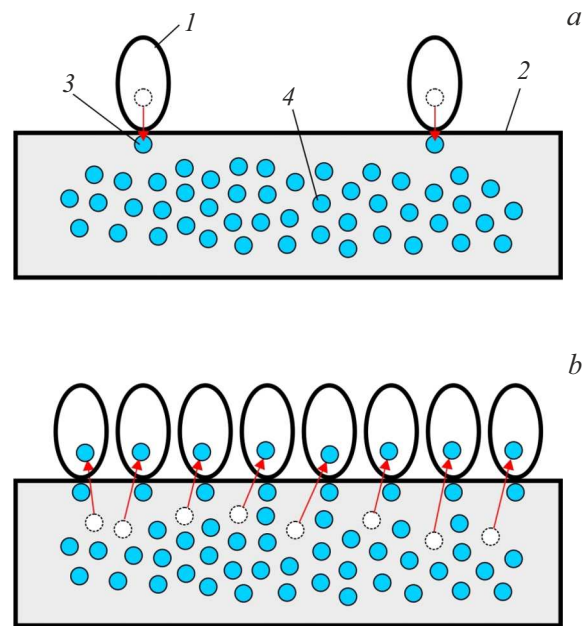


Рис. 4. Модель, поясняющая электронные переходы (отмечены стрелками) на разных стадиях формирования адсорбированного слоя молекул кислорода на нанопленках итербия: *a* — стадия I, *b* — стадия II. Цифрами обозначены: 1 — молекула, 2 — нанопленка, 3 — электрон, локализованный на поверхности, 4 — электронный газ.

адсорбированные молекулы служат донорами электронов, работа выхода понижается с ростом количества частиц на поверхности, а на стадии II, когда молекулы являются акцепторами электронов, величина работы выхода возрастает с увеличением количества адсорбата.

В рамках только что рассмотренного механизма формирования донорно-акцепторных связей на поверхности, нанoadсорбенты имеют ряд принципиальных отличий от трехмерных подложек. Прежде всего, в нанoadсорбентах ограничено общее количество носителей заряда, в то время как для массивных металлических подложек такое ограничение фактически отсутствует: они могут рассматриваться как бесконечные резервуары электронов. Во-вторых, среднее расстояние между электронами проводимости и электронами, локализованными на поверхности, для нанoadсорбента существенно меньше, чем аналогичные расстояния для трехмерных образцов. Наконец, в-третьих, в отличие от обычных подложек изменение характеристического размера нанoadсорбента может существенно нарушить равновесие между ним и адсорбированным слоем. Далее обсудим размерные зависимости на рис. 2 и 3 более подробно.

4.1. Дипольный момент

Так как поляризация адсорбированных молекул (рис. 2, *a*) связана с выталкиванием электронов из пленок, очевидно, что усиление или ослабление воз-

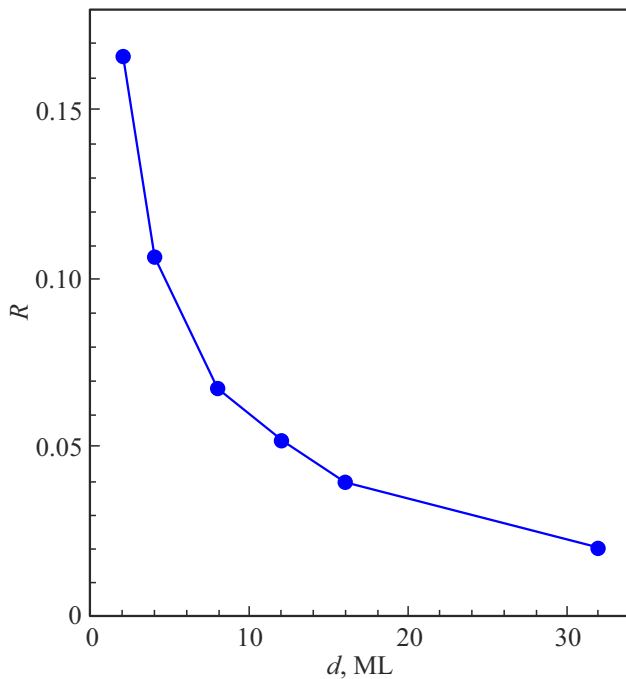


Рис. 5. Размерная зависимость параметра R .

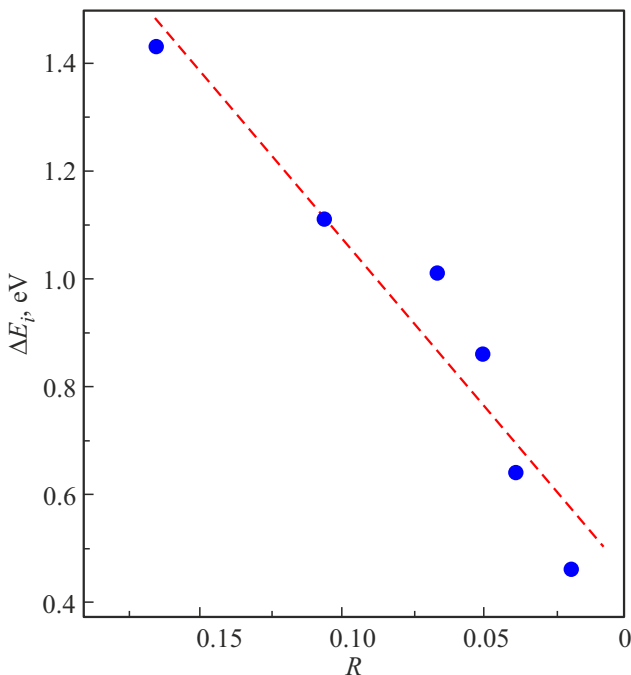


Рис. 6. Зависимость энергии ΔE_i от R .

мушения электронного газа в объеме иттербия будет непосредственно влиять на величину дипольного момента кислорода на поверхности. Полезно оценить, хотя бы грубо, как это возмущение зависит от толщины d . В качестве количественного критерия удобно выбрать параметр $R = N_s/N_c$, где N_s — максимальное количество электронов, которые могут перейти из молекул

в адсорбент и локализоваться на его поверхности при заданной толщине d , и N_c — максимальное количество электронов проводимости в пленке на единицу площади поверхности. Физический смысл параметра R состоит в том, что его значение характеризует величину локализованного на поверхности заряда, приходящегося на один электрон в пленке. Для простоты будем считать, что при $d = 32 \text{ ML}$ предельная концентрация молекул в адслое равна $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и каждая молекула отдает один электрон. Для подсчета носителей в пленке будем полагать, что иттербий находится в обычном металлическом (Yb^{2+}) состоянии, в котором каждый ион передает в зону проводимости два валентных электрона. Полученная после несложных вычислений зависимость $R = f(d)$ представлена на рис. 5. График показывает, что по мере уменьшения толщины d возбуждение электронного газа в пленке должно все более усиливаться. Также видно, что изменения величины R не прекращаются даже при $d = 32 \text{ ML}$.

Используя данные рис. 5, легко получить зависимость $\Delta E_i = f(R)$. Она представлена на рис. 6. Вид этой зависимости полностью подтверждает сделанные ранее предположения. В частности, из рис. 6 следует, что между величинами R и ΔE_i существует четкая корреляция: чем больше нарастает возмущение электронного газа в иттербии, тем выше становится поляризация адсорбированных молекул.

4.2. Насыщающее покрытие адслоя

Для заполнения слоя кислорода необходимо выполнение, по меньшей мере, двух условий. Во-первых, на поверхности иттербия должны существовать незанятые адсорбционные центры. Во-вторых, молекулы на этих центрах должны быть прочно связаны с адсорбентом. В рамках рассмотренной выше модели второе условие будет выполнено только тогда, когда часть электронов проводимости нанопленки перейдет на незаполненные уровни в молекулах. Ясно, что для такого переноса заряда существует естественное ограничение. Оно связано с тем, что при малых значениях d доля носителей, которые в принципе могут участвовать в образовании связей с адсорбатом, составляет весьма значительную часть от общего числа N_c , и поэтому переход электронов в адсорбат может быть ограничен условием зарядового равновесия в объеме нанопленки. Для более толстых нанопленок такое ограничение менее существенно. Таким образом, заполнение молекулярного слоя в системе $\text{O}_2\text{-Yb-Si}(111)$ будет определяться не числом доступных адсорбционных центров на поверхности, а количеством электронов в адсорбенте, которые могут быть вытеснены в молекулы.

Сказанное выше дает возможность объяснить ход кривой, показанной на рис. 3. При $d < 12 \text{ ML}$ величина предельного покрытия кислорода резко падает с уменьшением размера нанoadсорбента. При таких толщинах пленок заполнение молекулярного слоя управляется

не кинетикой адсорбции, а ограничениями на перенос заряда из иттербия. Оно прекращается еще до того, как запас свободных адсорбционных мест для молекул на поверхности будет исчерпан. При $d \geq 12$ ML количество носителей в объеме пленки становится достаточным для заполнения всех центров на поверхности, т. е., ограничение на электронные переходы снимается.

4.3. Адсорбционная конфигурация

В работе [10] было установлено, что существенное влияние на термостабильность структур O_2 -Yb оказывает двойной электрический слой на поверхности иттербия. Несмотря на грубость аналогии, для описания такого слоя удобно использовать модель плоского конденсатора, в которой положительно и отрицательно заряженные „обкладки“ образованы соответственно слоем ионных остовов на поверхности иттербия и слоем электронов, выходящих за пределы решетки. Как показано в [10], электростатическое взаимодействие между „обкладками“ двойного слоя, с одной стороны, и разноименно заряженными концами вертикально стоящих адсорбированных молекул O_2 , с другой стороны (см. рис. 7), приводит к созданию прочных, термически устойчивых, адсорбционных комплексов на поверхности. Можно предположить, что упорядочение молекул кислорода в такой системе будет тем выше, чем сильнее их поляризация. При малых толщинах d пленок адсорбированные молекулы имеют сравнительно высокий дипольный момент (рис. 2, *a*). По этой причине их адсорбционная конфигурация довольно близка (см. рис. 2, *b* в разделе 3). Структура такого молекулярного слоя схематически иллюстрирована на рис. 7, *a*.

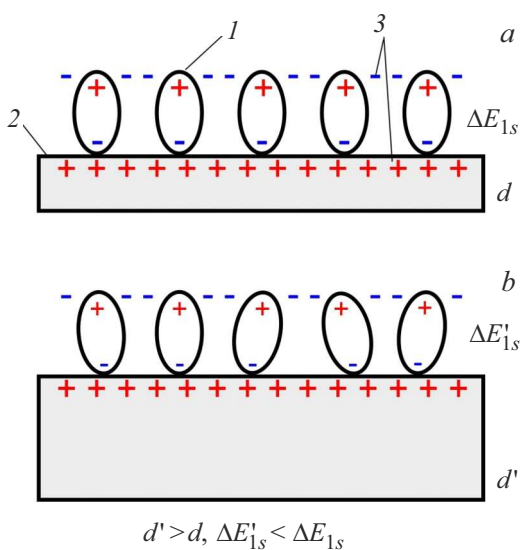


Рис. 7. Схематическая иллюстрация адсорбционной геометрии молекул O_2 на нанопленках иттербия разной толщины. Подробности в тексте. Обозначения: 1 — молекула, 2 — нанопленка, 3 — двойной слой.

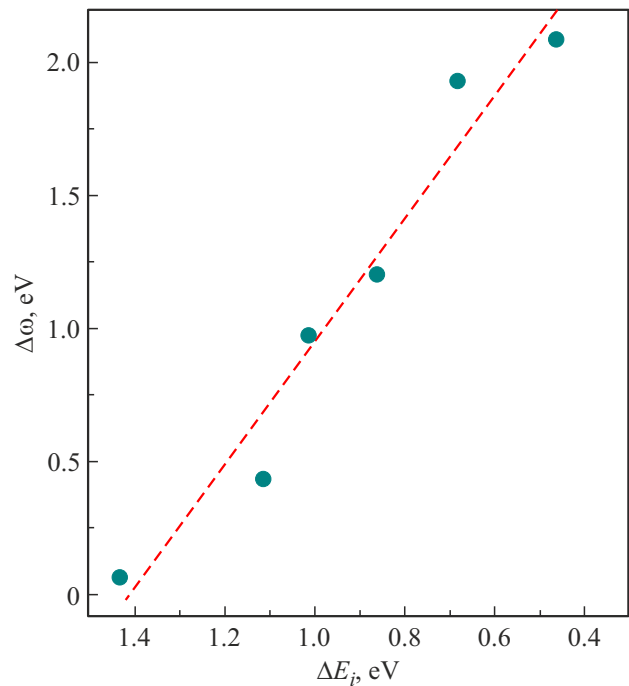


Рис. 8. Зависимость величины $\Delta\omega$ от энергии ΔE_i .

При увеличении значения d поляризация молекул уменьшается. Это приводит к увеличению числа адсорбционных конфигураций молекул и возрастанию энтропии в поверхностном слое. Его структура изображена на рис. 7, *b*.

Для проверки только что рассмотренной гипотезы в качестве количественной меры разупорядочения в молекулярном слое можно использовать величину $\Delta\omega = \omega_u - \omega_d$. Ясно, что ее значение должно возрастать с уменьшением энергии ΔE_i . На рис. 8 показана связь между этими величинами. Видно, что вид полученной зависимости полностью подтверждает выводы, сделанные ранее.

5. Заключение

В работе исследовано влияние толщины нанопленки в структурах O_2 -Yb-Si(111) на электронное состояние и адсорбционную конфигурацию молекул кислорода. Полученные O 1s-спектры показывают, что при изменении значения d от 32 до 2 ML возрастает поляризация молекул на поверхности. Это объясняется тем, что для более тонких нанопленок формирование связей адсорбат-поверхность сопровождается более сильным возбуждением электронного газа в объеме иттербия и, как следствие, переносом большего электронного заряда из него на незаполненные орбитали молекул. Установлено, что такие электронные переходы ограничены условием зарядового равновесия в адсорбенте, что обуславливает резкую размерную зависимость предельного покрытия адслоя при $d < 12$ ML. Показано,

что важную роль в исследованных структурах играет также двойной электрический слой на поверхности нанопленок иттербия. Его наличие приводит к размерной зависимости адсорбционной конфигурации молекул на поверхности и степени разупорядочения молекулярного слоя. Предложена модель пленочных структур кислород-нанопленка иттербия, с помощью которой можно объяснить наблюдаемые размерные эффекты.

Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.A. Saleh. Surface science of adsorbents and nanoadsorbents. In: Interface Science and Technology. Elsevier, Academic Press (London). Vol. **34**. (2022). 324 p.
- [2] Synthesis and modification of nanostructured thin films. Ed. I.N. Mihailescu. MDPI (Basel). (2020). 261 p.
- [3] A. Kasprzak, M. Matczuk, H. Sakurai. Chem. Commun. **59**, 9591 (2023).
- [4] A.E. Ferenj, D.M. Kabtamu, A.H. Assen, G. Gedda, A.A. Muhabic, M. Berrada, W.M. Girma, ACS Omega **9**, 6803 (2024).
- [5] R. Ningthoujam, Y.D. Singh, P.J. Babu, A. Tirkey, S. Pradhan, M. Sarma, Chemical Physics Impact **4**, 100064 (2022).
- [6] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **57**, 9, 1821 (2015).
- [7] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, Н.М. Блащенко. ФТТ **59**, 8, 1612 (2017).
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ **91**, 7, 1189 (2021).
- [9] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **64**, 7, 874 (2022).
- [10] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, А.А. Монок, С.В. Сорокина. ФТТ **66**, 5, 775 (2024).
- [11] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ **90**, 8, 1359 (2020).
- [12] L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Necht, S.B.M. Hagström. Phys. Rev. B **21**, 4, 1408 (1980).
- [13] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [14] G.H. Major, N. Farley, P.M.A. Sherwood, M.R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, K. Artyushkova. J. Vac. Sci. Technol. A **38**, 061203 (2020).
- [15] G. Adachi, N. Imanaka. Chem. Rev. **98**, 1479 (1998).
- [16] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **65**, 6, 1082 (2023).
- [17] A.W. Newton, A. Vaughan, R.J. Cole, P. Weightman, J. Electron Spectrosc. Related Phenom. **107**, 2, 185 (2000).
- [18] A.W. Newton, S Haines, P. Weightman, R.J. Cole, J. Electron Spectrosc. Related Phenom. **136**, 3, 235 (2004).
- [19] T. Marten, W. Olovsson, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, Phys. Rev. B **72**, 054210 (2005).
- [20] J. Liu, H. Zhang, Y. Li, Z. Liu, J. Phys. Chem. B **122**, 46, 10600 (2018).
- [21] Г. Грей. Электроны и химическая связь. Мир, М. (1967). С. 72.

Редактор В.В. Емцев