

08,10

# Физическая природа термической устойчивости молекул кислорода на поверхности нанопленок иттербия

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

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

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

Поступила в Редакцию 3 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2024 г.

Принята к публикации 5 апреля 2024 г.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние температуры на свойства пленочных структур  $O_2$ -Yb-Si(111). Установлено, что адсорбция молекул кислорода на поверхности нанопленок иттербия имеет недиссоциативный характер и приводит к образованию устойчивого адсорбционного комплекса, который не разрушается при нагреве до 900–1050 К. Высокая термическая стабильность этого комплекса обусловлена тем, что адсорбированные молекулы имеют дипольный момент и ориентированы отрицательно заряженным концом к поверхности, а положительно заряженным концом — в вакуум. Показано, что их поляризация зависит от толщины нанопленок иттербия (размерный эффект). Предложена модель, позволяющая качественно объяснить полученные результаты.

**Ключевые слова:** поверхность, нанопленки, молекула кислорода, иттербий, термостабильность, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58084.78

## 1. Введение

Наноразмерные объекты, в частности, наноадсорбенты [1] привлекают значительный интерес благодаря уникальным физико-химическим свойствам и возможности их направленной модификации [2]. В последнем случае необходимо, чтобы различные состояния исследуемого материала были достаточно близки по энергии. Один из примеров таких материалов — редкоземельные металлы европий и иттербий. Для них энергетическое различие двухвалентного (электронная конфигурация  $4f^n 6s^2$ ) и трехвалентного ( $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ ) состояний не превышает десятых долей электронвольта [3]. Валентный переход в иттербии можно наблюдать, например, при высоком давлении [4].

Другой способ осуществить переход  $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$  основан на воздействии адсорбированных слоев на электронную структуру нанопленок иттербия [5]. В этих исследованиях пленки создавались на кремниевых подложках, а в качестве адсорбатов использовались молекулы  $O_2$  или  $CO$ , имеющие неподеленную электронную пару (молекулы-лиганды). При взаимодействии указанных молекул с иттербием образуются прочные хемосорбционные связи, что в конечном счете стимулирует валентный переход, который распространяется внутрь нанопленок на глубину не менее 10–16 моноатомных слоев (ML) [5–7]. Также было показано, что указанный переход сопровождается упрочнением межатомных связей в иттербиевых пленках, что приводит к пассивации границы раздела Yb-Si и блокированию образования силицидов до температур  $\sim 1000$  К [8]. Однако в предыдущих исследованиях структур  $O_2$ -Yb-Si(111), выполненных с

помощью электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), не было представлено результатов, касающихся адсорбционной конфигурации молекул кислорода. Кроме того, неясно, как на нее влияет температура прогрева и каков максимальный температурный предел, при котором эти молекулы еще не разлагаются на атомы. Очевидно, что все это сдерживает создание обобщенной модели структур вида молекулярный слой — нанопленка Yb — кремниевая подложка.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить существующий пробел. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) дал возможность получить данные об адсорбционной конфигурации молекул кислорода на поверхности нанопленок иттербия при различных температурах и установить физические причины, лежащие в основе высокой термостабильности систем  $O_2$ -Yb-Si(111). Кроме того, метод РФЭС обеспечил большую разрешающую способность по глубине в сравнении с ЭОС. Это помогло получить ценную информацию о границе раздела Yb-Si в исследуемых структурах.

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились *in situ* в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $< 1 \cdot 10^{-10}$  Торр. Нанопленки иттербия осаждались на подложки Si(111) ( $7 \times 7$ ), легированные фосфором (*n*-тип), с удельным сопротивлением  $\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Очистка поверхностей кремния осуществлялась путем кратковременных прогревов при 1530–1550 К. Для контроля

чистоты и структурного совершенства использовались методы РФЭС и дифракции медленных электронов. Для напыления иттербия применялся испаритель, нагреваемый с помощью вольфрамовой спирали. Скорость напыления составляла один монослой (ML) в минуту. Температура образца во время нанесения пленок поддерживалась равной 290–300 К (далее — RT, комнатная температура). Нанопленки, выращенные при указанных условиях, характеризуются низкой шероховатостью ( $\leq 4\%$  от толщины) и образуют химически резкую границу раздела с кремниевой подложкой [9].

Адсорбция молекул  $O_2$  проводилась при RT и давлении кислорода  $2 \cdot 10^{-7}$  Торр. Доза составляла 100 Лэнгмюр. Согласно результатам [10], при указанной экспозиции на поверхностях нанопленок иттербия образуются насыщенные адсорбированные слои. Прогрев структур  $O_2$ -Yb-Si(111) при заданной температуре производился в течение 45 с.

Для регистрации фотоэлектронных спектров применялся полусферический конический энергоанализатор EA 125 фирмы Omicron (Германия). Полное энергетическое разрешение составляло  $\sim 1.0$  eV. Для возбуждения фотоэлектронов использовалась  $K_{\alpha}$ -линия Mg анода с энергией фотонов  $h\nu = 1253.6$  eV. Спектры были получены при RT и нормальном угле выхода электронов с поверхности. Калибровка шкалы энергий связи производилась по положению пика в  $2p$ -спектре для чистой поверхности Si(111) ( $E_i = 99.3$  eV). Также регистрировались спектры  $1s$ -уровня кислорода ( $E_i \cong 531$  eV) и  $4f$ -уровня иттербия (мультиплетная структура в области  $E_i \leq 15$  eV). Фон вычитался с помощью метода Ширли (Shirley) [11]. Интенсивность фотоэлектронных линий вычислялась как площадь под графиками после вычитания фона. Другие детали эксперимента могут быть найдены в [7,10].

### 3. Результаты и их обсуждение

Для исследования термостабильности пленочных систем  $O_2$ -Yb-Si(111), структуры, сформированные при RT, прогревались при более высоких температурах  $T_a$ , регистрировались фотоэлектронные линии кислорода, иттербия и кремния и анализировались их интенсивности как функция температуры прогрева. На рис. 1 приведены такие зависимости, полученные при толщинах пленок иттербия 8 и 16 ML. На этих графиках сигналы кислорода и иттербия нормированы на соответствующие значения для непрогретых структур, а сигнал кремния — на величину пика для чистой поверхности Si. Сразу обращает на себя внимание, что даже для непрогретых структур интенсивность сигнала от кремниевой подложки достаточно высока — 0.37 для 8 ML и 0.12 для 16 ML. Его величина обусловлена большой длиной свободного пробега ( $23.7 \text{ \AA}$ ) электронов, выходящих с  $2p$ -уровня Si (кинетическая энергия  $\sim 1150$  eV) [12]. Это означает, что метод РФЭС дает возможность получать

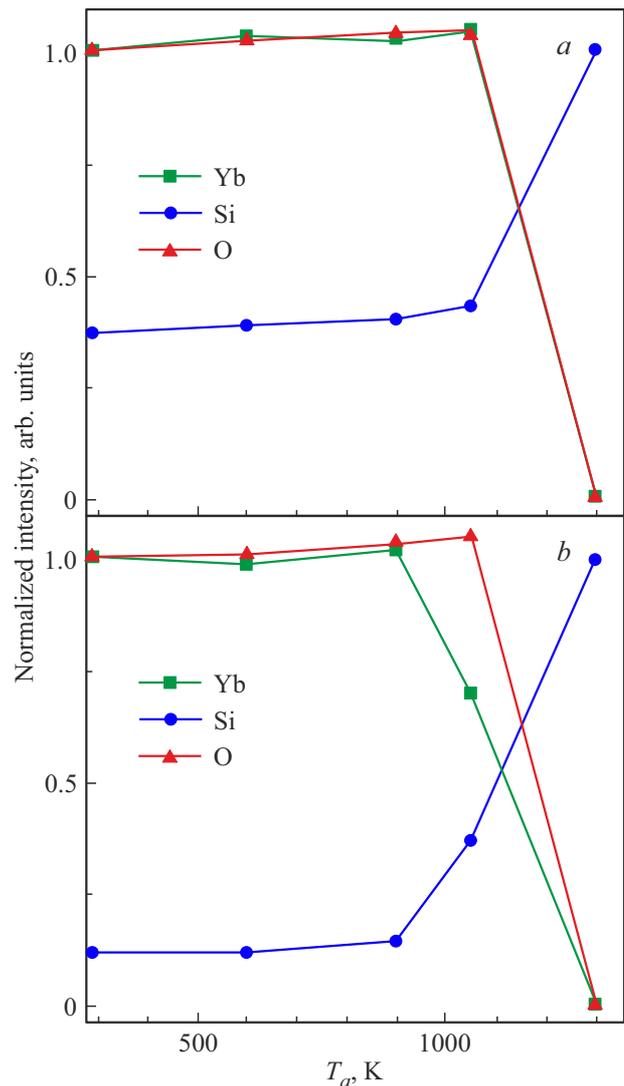
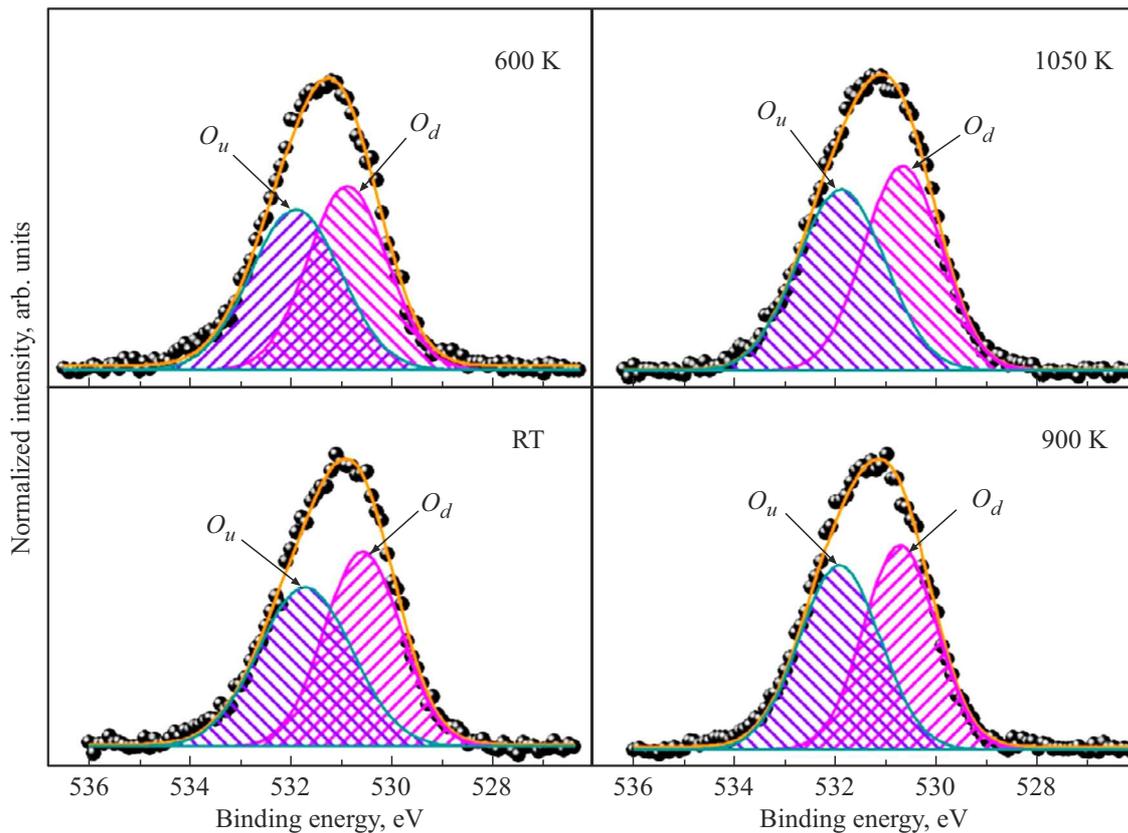


Рис. 1. Зависимости интенсивности фотоэлектронных линий иттербия, кремния и кислорода для структур  $O_2$ -Yb-Si(111) от температуры прогрева ( $T_a$ ). Толщина пленки иттербия:  $a$  — 8 ML,  $b$  — 16 ML.

сведения не только о поверхностных атомных слоях в структурах  $O_2$ -Yb-Si(111), но и о более глубоко расположенных вблизи границы раздела пленка–кремниевая подложка.

Также на рис. 1,  $a$  легко заметить, что при прогреве структур  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111) в области температур  $T_a \leq 1050$  К величины сигналов практически не меняются. Это свидетельствует о высокой термической стабильности данных структур и подтверждает сделанный ранее вывод о блокировании силицидообразования на границе с кремнием [8]. Напомним, что в системе Yb-Si(111), в которой на поверхности металла нет адсорбированных молекул кислорода, перемешивание между атомами пленки и подложки начинается при  $T_a \sim 400$  К, а окончательный переход от металлического иттербия к пленке дисилицида  $YbSi_{2-x}$  — при  $T_a = 600$  К [8]. При



**Рис. 2.** Спектры  $1s$ -уровня кислорода и результаты их разложения на компоненты для структур  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111), полученных после прогрева при разных температурах.

дальнейшем увеличении температуры прогрева структур  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111) величины сигналов кислорода и иттербия становятся равными нулю, а сигнала кремния — единице. Это означает, что кислород и иттербий полностью удаляются с поверхности подложки в вакуум.

Похожая картина наблюдается и для структур  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111) (рис. 1, *b*). Для них, как и для  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111), интенсивности фотоэлектронных линий остаются постоянными в довольно широком интервале температур (до 900 K). При  $T_a = 1050$  K интенсивность линии иттербия начинает уменьшаться, а кремния — увеличиваться. В то же время величина пика кислорода не изменяется. Наконец, после прогрева при 1300 K, как и случае  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111), пики кислорода и иттербия полностью исчезают, а пик кремния приобретает вид, характерный для чистой поверхности. Таким образом, максимальная температура, при которой структуры  $O_2$ -Yb-Si(111) еще не начинают разрушаться и в них еще не начинается силицидообразование, зависит от толщины пленки иттербия. Причины этой зависимости будут объяснены далее в статье.

Результаты, представленные на рис. 1, еще не могут непосредственно ответить на вопрос, в какой форме — молекулярной или атомарной — кислород находится на поверхности пленок. Чтобы прояснить этот вопрос, был проведен количественный анализ спек-

тров  $O 1s$ . На рис. 2 представлены такие спектры и результаты их разложения на компоненты для структур  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111), полученных при разных температурах прогрева. Экспериментальные данные изображены круглыми символами. Сплошными линиями показаны результаты подгонки. Разложение проводилось с помощью метода наименьших квадратов. В нем использовалась линейная комбинация модельных функций Фойгта (Voigt), являющихся сверткой гауссовой и лоренцевской форм линии. В литературе при подгонке  $1s$ -спектров кислорода доля Лоренциана в функции Фойгта обычно варьируется от 0 до 20% [13,14]. В настоящей работе наилучшие результаты были получены при значениях этого параметра от 0 до 4%. Как видно из рис. 2, при RT спектр образован двумя пиками. Они обозначены  $O_u$  и  $O_d$ . Энергетический сдвиг между этими пиками составляет  $\sim 1.1$  eV, а отношение их интенсивностей равно 1:1. Вид и структура спектров не меняются при прогреве. В частности, они остаются постоянными даже при  $T_a = 1050$  K.

Из приведенных выше результатов сразу можно сделать важное заключение: адсорбция молекул кислорода на поверхности иттербия имеет недиссоциативный характер. При переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние связь в них поляризуется, и молекулы приобретают дипольный момент. Об этом свидетель-

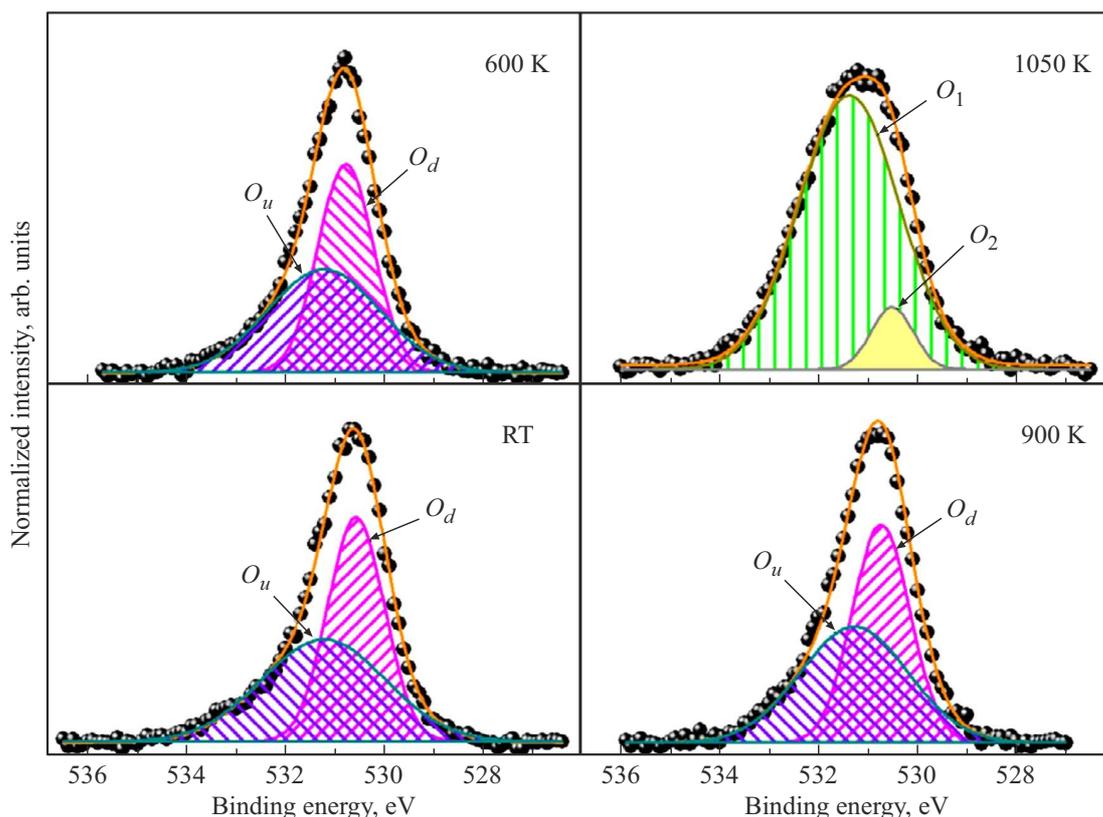


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но для структур  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111).

стует энергетическое расщепление пиков  $O_u$  и  $O_d$  на рис. 2. Эти пики обусловлены атомами O двух типов с разным химическим окружением и зарядовым состоянием. Для того, чтобы находиться в такой адсорбционной конфигурации, молекулы  $O_2$  должны быть ориентированы одним концом („верхним“) в вакуум, а другим („нижним“) — к поверхности пленки и образовывать с ней ковалентную связь. Основываясь на данных настоящего исследования и результатах измерения работы выхода для систем  $O_2$ -Yb-Si(111) в [10], можно предположить, что атомы O, которые находятся на „нижнем“ конце молекул и вступают в обменное взаимодействие с атомами иттербия, заряжены более отрицательно, чем атомы на „верхнем“ конце, которые не образуют связей с поверхностью. Следовательно, первым из этих атомов можно приписать пик  $O_d$ , а вторым — пик  $O_u$  на рис. 2. Обращает на себя внимание и разная ширина пиков  $O_d$  и  $O_u$ . Это также свидетельствует о различии в электронном состоянии соответствующих им атомов в адсорбированных молекулах  $O_2$ .

Для структур  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111)  $1s$ -спектры кислорода (рис. 3) имеют подобный вид в интервале температур от RT до 900 K. Они образованы пиками  $O_d$  и  $O_u$  равной интенсивности. Это означает, что выводы, касающиеся адсорбционной конфигурации молекул кислорода в структурах  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111), справедливы и для случая, когда толщина пленки иттербия составляет 16 ML.

Но есть и отличия. Так, энергетическое расщепление пиков  $O_d$  и  $O_u$  на рис. 3 составляет  $\sim 0.6$  eV. Это значение почти вдвое меньше аналогичной величины на рис. 2. По-видимому, указанное различие связано с тем, что с ростом толщины пленки иттербия поляризация связи в адсорбированных молекулах кислорода уменьшается (размерный эффект). Кроме того, изменяется и ширина пиков  $O_d$  и  $O_u$ . Максимум  $O_d$  становится более узким, а  $O_u$  — более широким, чем соответствующие максимумы на рис. 2. Взаимосвязь толщины пленки иттербия и особенностей адсорбционных молекул кислорода будет рассмотрена в будущем в отдельной статье.

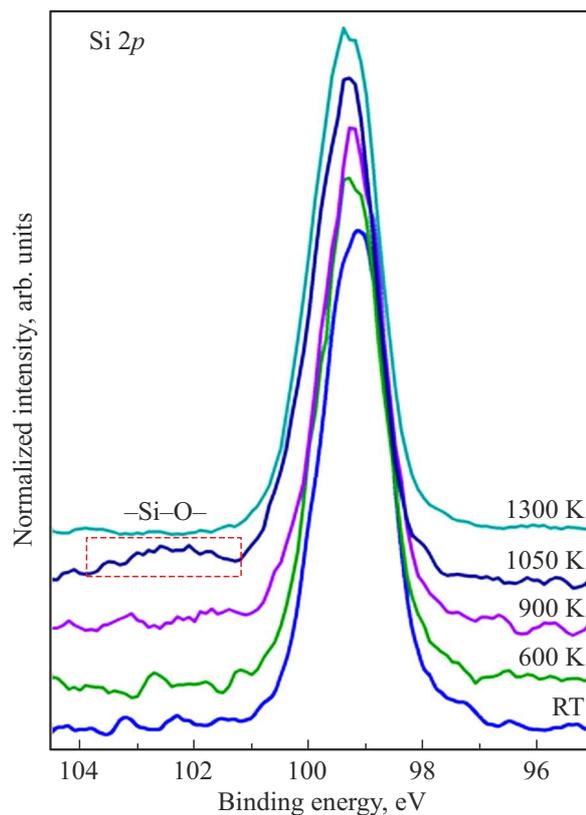
Сравнение результатов на рис. 2 и 3 показывает и другое, более важное, отличие структур  $O_2$ -Yb(8 ML)-Si(111) и  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111). Как видно из рис. 3, при  $T_a = 1050$  K в  $1s$ -спектре кислорода происходит качественная трансформация: вместо рассмотренных выше компонент  $O_d$  и  $O_u$  появляются новые компоненты  $O_1$  и  $O_2$ . Первая из них смещена на  $\sim 0.15$  eV относительно  $O_u$  в область больших энергий связи, а вторая смещена на  $\sim 0.25$  eV относительно пика  $O_d$  в область меньших энергий. Отношение интенсивностей  $O_1$  и  $O_2$  составляет  $\sim 10 : 1$ . Очевидно, такая трансформация указывает на диссоциацию молекул кислорода в структуре  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111) при 1050 K. Также можно предположить, что одним из следствий разрушения молекулярного слоя кислорода будет диффузия

атомов кремния из подложки в нанопленку иттербия. В этом случае интенсивность фотоэлектронной линии кремния должна возрасти, а линии иттербия — уменьшиться. Результаты, показанные на рис. 1, полностью это подтверждают.

Из всего вышесказанного возникает вопрос: что происходит с продуктами разложения молекул кислорода в системе  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111) при 1050 K? На первый взгляд, можно было бы ожидать, что высвобождающиеся атомы кислорода вступают в реакцию с атомами иттербия. В литературе известны монооксид YbO и полупроцентный оксид  $Yb_2O_3$  [14]. Первое из этих соединений нестабильно и не может образовываться в системе  $O_2$ -Yb-Si(111) при указанной температуре. Полупроцентный оксид иттербия, наоборот, очень устойчив при высоких температурах и не может быть удален с поверхности подложки при 1300–1500 K. Следовательно, образование стехиометрических оксидов иттербия при разложении молекул кислорода в структурах  $O_2$ -Yb-Si(111) маловероятно.

Атомы кислорода могут также образовывать связи с атомами кремния. Для проверки этого предположения в настоящей работе были исследованы спектры  $2p$ -уровня кремния для структур  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111), полученных при различных температурах  $T_a$ . Серия таких спектров приведена на рис. 4. Видно, что в интервале температур от RT до 900 K в них присутствует единственный максимум с энергией  $E_i \sim 99.2$  eV. Он обусловлен атомами кремниевой подложки. После прогрева структур при 1050 K в спектре появляется дополнительная особенность в виде небольшого пика при энергиях 101.7–103.7 eV (выделена пунктирной линией). Ее энергетическое положение свидетельствует, что она обусловлена атомами Si, образующими связи с атомами O. Иными словами, после диссоциации молекул  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111) кислорода в системе  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111) при 1050 K скорее всего образуются фазы оксида кремния и/или силиката иттербия. Этот вывод хорошо согласуется с результатами термодесорбционной спектроскопии [15]. Согласно им, при нагреве структур  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111) до  $\sim 1200$  K иттербий испаряется из силикатной фазы. Таким образом, пики  $O_1$  и  $O_2$  на рис. 3 могут быть обусловлены атомами кислорода в силикате иттербия и/или оксидах кремния.

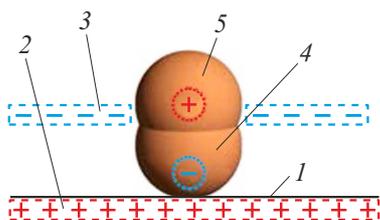
Наконец, на основании полученных результатов можно высказать некоторые соображения, которые помогают понять, почему молекулы кислорода на поверхности нанопленок иттербия имеют высокую термостабильность и почему температура, при которой они начинают разлагаться на атомы, зависит от толщины этих пленок. Как было показано в [16], на поверхности иттербия существует двойной электрический слой. Несмотря на квантово-химическую природу такого слоя [17,18], при его рассмотрении для простоты и наглядности удобно использовать модель плоского конденсатора (рис. 5). На этом рисунке он образован положительно заряженными



**Рис. 4.** Спектры  $2p$ -уровня кремния для структур  $O_2$ -Yb(16 ML)-Si(111), полученных после прогрева при разных температурах. Пунктирной линией выделена особенность, обусловленная атомами Si, которые образуют связи с атомами O.

ионными остовами на поверхности (положительно заряженная пластина 2) и слоем электронов, смещенных относительно остовов в сторону вакуума (отрицательно заряженная пластина 3). Ясно, что в случае, когда на поверхности находится адсорбированная молекула с дипольным моментом, между ней и двойным слоем должно возникать кулоновское взаимодействие. В зависимости от геометрии двойного слоя и адсорбционной конфигурации молекулы, это взаимодействие может оказывать как стабилизирующее, так и дестабилизирующее воздействие на адсорбированную частицу.

Как уже отмечалось, молекула  $O_2$ , адсорбированная на пленках иттербия, ориентирована отрицательно заряженным концом к поверхности, а положительно заряженным концом — в сторону вакуума. Длина связи в адсорбированной молекуле  $O_2$  неизвестна. Поэтому будем использовать известные параметры для свободной молекулы кислорода с неполярной связью. В ней межатомное расстояние составляет 1.21 Å [19]. Сопоставим эту величину с расстоянием в двойном слое на поверхности нанопленок иттербия. По имеющимся оценкам, его среднее значение составляет 1.27 Å [16]. Близость приведенных величин позволяет предположить, что при



**Рис. 5.** Схематическое представление двойного слоя и адсорбированной молекулы кислорода на поверхности нанопленки иттербия. Цифрами обозначены: 1 — поверхность, 2, 3 — положительно и отрицательно заряженные обкладки двойного слоя соответственно, 4, 5 — атомы молекулы O<sub>2</sub>, на которых локализован отрицательный и положительный заряды соответственно.

адсорбции O<sub>2</sub> на пленках иттербия отрицательно заряженный атом кислорода на нижнем конце молекулы (атом 4 на рис. 5) будет взаимодействовать с положительно заряженной обкладкой 2 двойного слоя. В то же время положительно заряженный атом кислорода на верхнем конце молекулы (атом 5) будет взаимодействовать с отрицательно заряженной обкладкой 3 двойного слоя. Очевидно, что в такой конфигурации должно происходить упрочнение адсорбционного комплекса молекула O<sub>2</sub> — поверхность нанопленки, что и делает диссоциацию молекул энергетически невыгодной даже при высоких температурах.

Важно отметить, что дипольный момент в молекулах кислорода на поверхности нанопленок иттербия увеличивается при переходе от структур O<sub>2</sub>-Yb(16 ML)-Si(111) (рис. 3) к структурам O<sub>2</sub>-Yb(8 ML)-Si(111) (рис. 2). По причинам, изложенным выше, такое увеличение должно приводить к повышению термической устойчивости молекул на поверхности. Именно это и наблюдалось в настоящей работе. Как показано на рис. 1–3, максимальная температура, при которой еще не происходит разложение адсорбированных молекул O<sub>2</sub> на атомы, возрастает при уменьшении толщины пленки иттербия от 16 до 8 ML.

#### 4. Заключение

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние температуры на свойства структур вида „слой молекул O<sub>2</sub> — нанопленка иттербия — кремниевая подложка“. Показано, что адсорбированный слой молекул и химически резкая граница раздела Yb-Si остаются неизменными при прогреве до высоких температур. Определена предельная температура, при которой структуры O<sub>2</sub>-Yb-Si(111) не разрушаются, и обнаружено, что она зависит от толщины пленок иттербия (900 К при 16 ML и 1050 К при 8 ML). Проведен количественный анализ 1s-спектров кислорода для структур O<sub>2</sub>-Yb(8 ML)-Si(111) и O<sub>2</sub>-Yb(16 ML)-Si(111). На основе этого анализа установлено, что адсорбция

кислорода имеет недиссоциативный характер в широкой области температур и что в адсорбированном состоянии молекулы имеют дипольный момент и ориентированы отрицательно заряженным концом к поверхности и положительно заряженным концом в вакуум. Также проведен анализ Si 2p-спектров. Из него следует, что при высоких температурах после диссоциации молекул O<sub>2</sub> высвобождающиеся атомы образуют связи с атомами Si, диффундирующими из подложки через границу раздела в пленку иттербия. Предложена модель, позволяющая качественно объяснить высокую термическую устойчивость молекулярных слоев кислорода на поверхности нанопленок иттербия и, в частности, дать объяснение зависимости их термостабильности от толщины пленок.

#### 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

- [1] T.A. Saleh. Surface science of adsorbents and nanoadsorbents. In: Interface Science and Technology. Elsevier, Academic Press, London. V. 34. (2022). 324 p.
- [2] Synthesis and modification of nanostructured thin films / Ed. I.N. Mihailescu. MDPI, Basel (2020). 261 p.
- [3] B. Johansson. Phys. Rev. B **19**, 6615-9 (1979).
- [4] E.R. Ylvisaker, J. Kuneš, A.K. McMahan, W.E. Pickett. Phys. Rev. Lett. **102**, 246401 (2009).
- [5] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **57**, 9, 1821 (2015).
- [6] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **38**, 21, 22 (2012).
- [7] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **64**, 7, 874 (2022).
- [8] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, Н.М. Блащенко. ФТТ **59**, 8, 1612 (2017).
- [9] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ЖТФ **90**, 8, 1359 (2020).
- [10] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **64**, 8, 1091 (2022).
- [11] D.A. Shirley. Phys. Rev. B **5**, 4709 (1972).
- [12] C.J. Powell, A. Jablonski. NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database. Version 1.2. SRD 71. National Institute of Standards and Technology. MD, Gaithersburg (2010).
- [13] 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).
- [14] G. Adachi, N. Imanaka. Chem. Rev. **98**, 1479 (1998).
- [15] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. ФТТ **54**, 10, 1988 (2012).
- [16] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев, С.В. Сорокина. ЖТФ **93**, 6, 829 (2023).
- [17] J.R. Smith. Phys. Rev. **181**, 522 (1969).
- [18] N.D. Lang, W. Kohn. Phys. Rev. B **1**, 12, 4555 (1970).
- [19] Г. Грей. Электроны и химическая связь. Мир, М. (1967). С. 72.

Редактор Т.Н. Василевская