

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.03

DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14099

**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАРЯЖЕННЫХ
НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ**

С. Ю. Сарвадий, А. К. Гатин, М. В. Гришин, Б. Р. Шуб*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: sarvadiy15@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

Аннотация – В работе представлены результаты исследований структуры и физических характеристик наночастиц никеля, нанесенных на подложки графита, кремния, алюминия и титана, а также адсорбционные свойства наночастиц по отношению к водороду и воде. Свойства наноструктурированных систем изучались методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Показано, что такие физические параметры наночастиц, как форма и размер, практически не зависят от природы подложки, в то время как она оказывает существенное влияние на адсорбционные процессы.

Ключевые слова: наночастицы никеля, графит, кремний, алюминий, титан, водород, вода, адсорбция, взаимодействие.

ADSORPTION PROPERTIES OF CHARGED NICKEL NANOPARTICLES

S. Yu. Sarvadii, A. K. Gatin, M. V. Grishin, and B. R. Shub*

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
*e-mail: sarvadiy15@mail.ru

Received November 07, 2018

Abstract – The paper presents results of studying structural and physical characteristics of nickel nanoparticles deposited on supports of graphite, silicon, aluminum, and titanium. Adsorption properties of the nanostructured compositions have been investigated with respect to hydrogen and water molecules. Properties of the nanostructured systems have been examined by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. The study has found that shape and size of nanoparticles are practically not affected by nature of support, while a significant impact of support has been revealed for adsorption properties, apparently due to an excessive charge of the nanoparticles. The adsorption results for H₂O molecules correlate with the charge sign of the nanoparticles due to the effects associated with the orientation of the H₂O dipole molecules. The adsorption of the non-polar hydrogen molecule is not influenced by the charge sign, but correlates with the total value of the resulting excessive charge of the nickel nanoparticles. The results obtained contribute to characterization of nickel-based nanoparticles, which are not only an object of increased interest from basic science, but are already being used in environmental monitoring systems providing leakage control for a variety of hazardous substances in industry.

Keywords: nickel nanoparticles, graphite, silicon, aluminum, titanium, hydrogen, water, adsorption, interaction.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день наночастицы (НЧ) благодаря своим уникальным свойствам не только являются объектом повышенного интереса со стороны фундаментальной науки, но уже находят применение в сфере мониторинга окружающей среды, позволяя выявлять утечки разнообразных вредных веществ в различных отраслях промышленности. Высокая чувствительность наночастиц к мельчайшим количествам реагентов – например, взрывчатых или боевых отравляющих веществ в атмосфере – открывает новые горизонты в области борьбы с международным терроризмом. Важными факторами, определяющими уникальные физико-химические свойства наночастиц, являются их размеры и высокое удельное число поверхностных атомов.

Изучению характеристик НЧ посвящены многочисленные работы, например, обзоры [1, 2]. Среди активно изучаемых на сегодняшний день наночастиц металлов особое место занимают НЧ никеля, обладающие необычными биологическими [3], магнитными [4], каталитическими [5] характеристиками. В работах [6, 7] продемонстрированы различия в структуре и каталитических свойствах наночастиц никеля, осажденных различными методами на поверхность оксида алюминия.

Большое влияние на параметры НЧ оказывают их структура и, следовательно, электронное строение [2]. Очевидно, что исследования НЧ необходимо проводить методами, обеспечивающими максимальное пространственное разрешение. Например, для определения геометрических параметров НЧ использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [6, 7]. Установлено, что средний размер частиц Ni может варьироваться в диапазоне 1,5–5 нм в зависимости от метода нанесения. Результаты исследования этих образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что наночастицы, могут содержать не только окисленный, но и металлический никель. Такие наночастицы проявляли высокую начальную активность в реакции гидродеchlorирования хлорбензола при температурах от 370 К. Катализаторы, включающие преимущественно (более 95 масс. %) окисленный никель, активны в той же реакции лишь при повышенных температурах 570–620 К [6,7].

В последнее время большое внимание уделяется вопросам взаимодействия наночастиц с подложкой, на которую они нанесены. Ряд исследований, например, обзор [2], указывают на значительное влияние подложки на физические и химические свойства наночастиц. Для проверки этого утверждения необходимо использовать методы, обладающие максимальным пространственным разрешением – зондовые методы [8]. Задачей данной работы является установление влияния природы подложки на геометрические параметры единичных наночастиц (форма, размеры) никеля, их электронное строение и адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления наночастиц использовали метод пропитки: водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией металла $2,4 \cdot 10^{-5}$ г/мл наносили на поверхность подложки, высушивали и прогревали в течение нескольких часов при $T = 500\text{--}750$ К в сверхвысоком вакууме. В качестве материала подложки выступали высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), окисленные поверхности монокристаллов кремния, алюминия и титана. Таким образом, исследовались четыре образца: Ni/ВОПГ, Ni/Si, Ni/Al и Ni/Ti.

Для определения морфологических, электронных и адсорбционных свойств НЧ Ni использовалась сверхвысоковакуумная установка, включающая сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), Оже-спектрометр типа цилиндрическое зеркало, квадрупольный масс-спектрометр, коммуникации для напуска водорода, устройства подготовки и транспортировки образцов внутри камеры. Давление остаточных газов в установке не превышало $P = 2 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

Вольфрамовые зонды СТМ были приготовлены стандартным методом электрохимического травления в 0,1 М водном растворе КОН и после установки в камеру СТМ подвергались дополнительной обработке ионами аргона для удаления оксидного слоя.

Морфологию поверхности экспериментальных образцов исследовали в СТМ, работающем в топографическом режиме постоянного тока, а также в атомно-силовом микроскопе, работающем в полуконтактном режиме. Электронное строение НЧ Ni определялось по зависимостям туннельного тока от напряжения, прикладываемого к наноконтакту СТМ – вольтамперных характеристик (ВАХ).

Поскольку не содержащие примесей острия СТМ при контакте с металлическими НЧ дают S-образную кривую ВАХ [8], то искажение ее формы, в частности, появление участка с нулевым током, который в некотором приближении отождествляется с запрещенной зоной, практически означает изменение химического состава наночастиц [9–13].

Адсорбционные свойства НЧ Ni по отношению к H_2 и H_2O изучали при температурах 300 и 750 К и давлении водорода $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение 30 минут или более.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе изучали структуру и электронное строение НЧ никеля, нанесенных на поверхность ВОПГ (образец Ni/ВОПГ). Исследование данного образца в СТМ позволило установить структуру и электронное строение единичных НЧ Ni с атомарным пространственным разрешением. Пример изображения кристаллической решетки на поверхности наночастицы представлен на рисунке 1а. На нем видно расположение атомов ВОПГ, образующих решетку $\text{C}(0001)$, и расположение атомов на поверхности кристаллической наночастицы никеля. Анализ параметров решетки наночастицы (межатомного расстояния и углов между прямыми, соединяющими атомы в рядах) позволяет заключить, что они соответствуют

решетке оксида никеля – NiO. Вольтамперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта, включающего НЧ Ni, в сравнении с ВАХ чистого ВОПГ, приведены на рисунке 1б. На кривой ВАХ имеется участок нулевого тока (запрещенная зона) шириной около 1,4 эВ. Таким образом, как и следовало ожидать, НЧ Ni окислены.

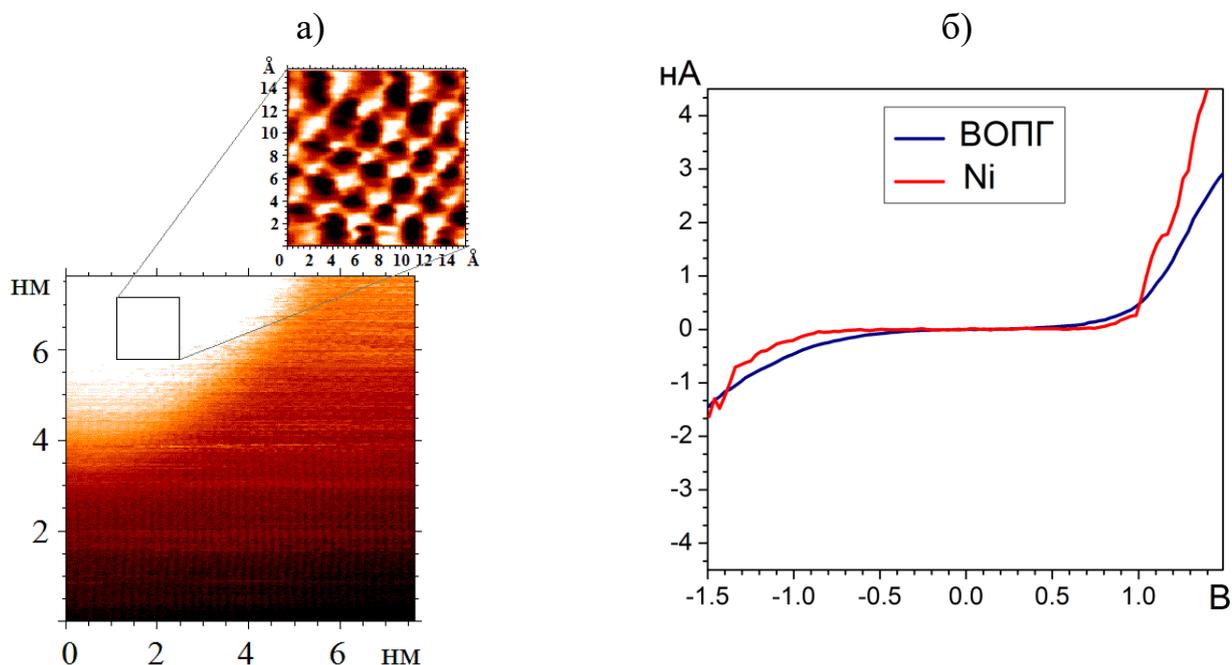


Рис. 1. Образец Ni/ВОПГ: а) изображение НЧ Ni на поверхности ВОПГ; б) ВАХ НЧ Ni и ВОПГ.

Исследование строения и электронной структуры НЧ Ni, нанесенного на окисленную поверхность монокристалла алюминия (образец Ni/Al) показало, что на монокристалле оксида алюминия наночастицы распределены в среднем равномерно, при этом наблюдаются как изолированные наночастицы размером 6–8 нм, так и кластеры, состоящие из нескольких десятков наночастиц (рис. 2 а). Представленные на рисунке 2 б ВАХ наночастиц и подложки почти тождественны: на обеих кривых присутствует участок нулевой проводимости – запрещенная зона. Экспериментально измеренное значение ширины запрещенной зоны подложки составляет всего 3,8 эВ, что значительно меньше величины, приведенной в литературе [14], но достаточно близко к значению запрещенной зоны тонкой пленки оксида алюминия $\varphi_{\text{alumina}} = 4,3\text{--}4,6$ эВ [15, 16]. В то же время измеренное значение ширины запрещенной зоны на ВАХ, соответствующих наночастицам, составляет $E_{\text{зп}} = 3,5$ эВ, что отличается от литературных данных для массивного кристаллического оксида никеля – 4,2 эВ [17]. По-видимому, это различие обусловлено тем, что образующийся на поверхности НЧ оксид никеля по своему составу отличается от стехиометрического NiO и скорее представляет собой NiO_x , где $0 < x < 1$.

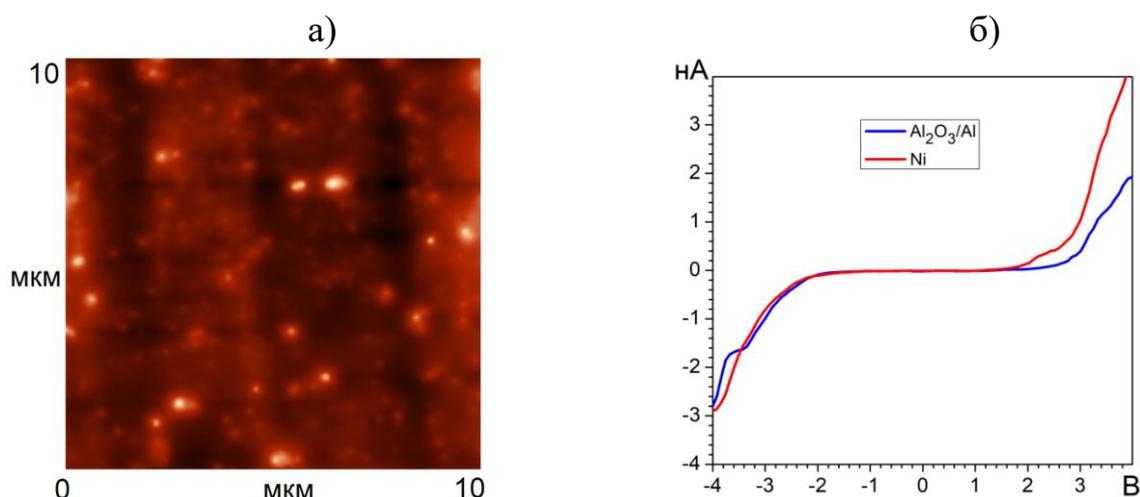


Рис. 2. Образец Ni/Al: а) топографическое изображение и б) ВАХ наночастиц и подложки.

Строение и электронная структура наночастиц никеля, нанесенных на поверхность окисленного кремния (образец Ni/Si), исследованы методом сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Топографическое изображение участка поверхности подложки с находящимися на ней наночастицами и спектры, измеренные в различных точках поверхности, представлены на рисунке 3.

Видно, что НЧ Ni на поверхности подложки присутствуют как одиночные наночастицы с характерным размером 6–8 нм, так и скопления наночастиц. При этом размер отдельных скоплений может достигать 500 нм, т.е. они состоят из нескольких сотен наночастиц. На больших площадях наноструктурированное покрытие представляется достаточно однородным. Измеренные в различных точках поверхности ВАХ (рис. 3б) имеют запрещенную зону, ширина которой равна менее 4 эВ для подложки и несколько больше $E_{зп} = 4$ эВ для наночастиц. Симметрия ветвей кривой, измеренной для наночастиц, позволяет сделать вывод о том, что наночастицы имеют полупроводниковый тип проводимости, т.е., по крайней мере, снаружи покрыты слоем оксида.

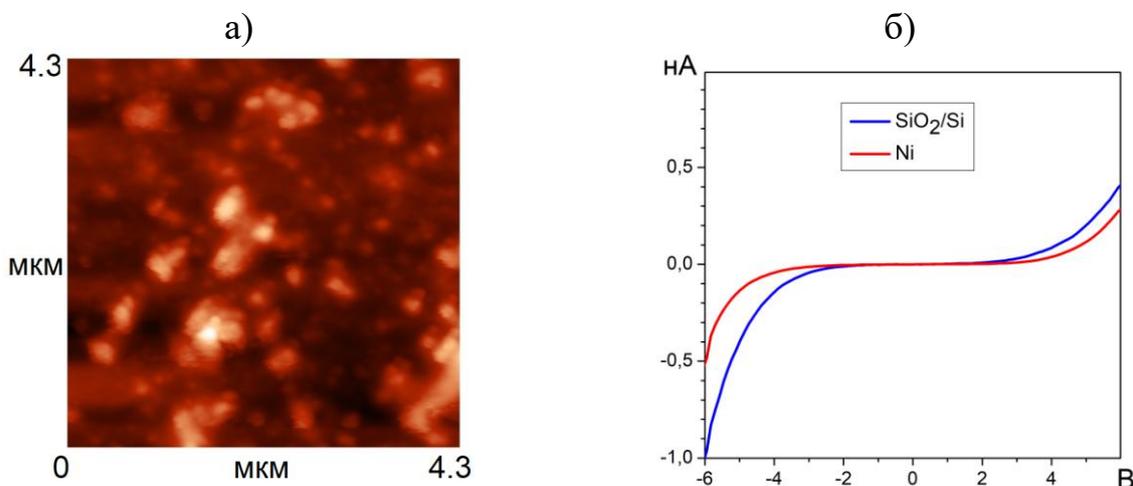


Рис. 3. Образец Ni/Si: а) топографическое изображение и б) ВАХ наночастиц и подложки.

Изображение наночастиц никеля на поверхности окисленного титана (образец Ni/Ti), а также их вольт-амперные характеристики наряду с ВАХ подложки представлены на рисунке 4.

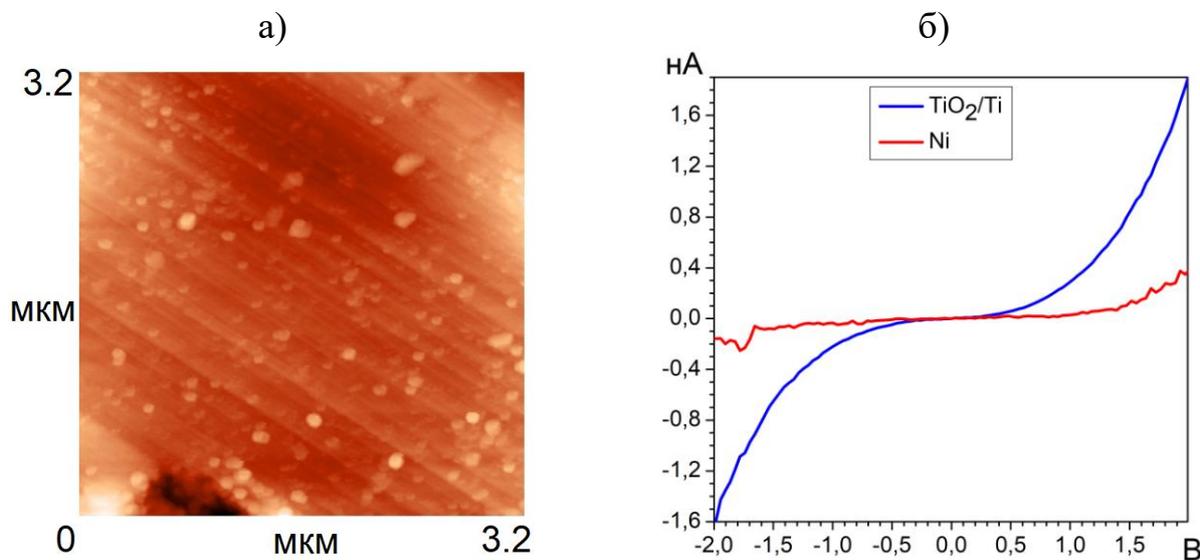


Рис. 4. Образец Ni/Ti: а) топография поверхности и б) ВАХ НЧ Ni и ВОПГ.

Из рисунка 4 видно, что на титане образовалось покрытие, состоящее как из отдельных наночастиц, так и из скоплений наночастиц. Средний латеральный размер наночастиц составляет 5–7 нм, в то же время размер скоплений может достигать 100 нм, т.е. каждое скопление состоит из сотни частиц. Вольтамперные характеристики подложки и наночастиц существенно различаются, причем кривая, соответствующая наночастицам, имеет запрещенную зону шириной $E_{\text{зп}} = 2,5\text{--}3$ эВ, а кривая, соответствующая оксиду титана, не имеет запрещенной зоны. Согласно литературным данным [18, 19], ширина запрещенной зоны оксидов титана TiO_2 с различной кристаллической структурой, измеренная оптическими методами, составляет 3,0–3,2 эВ. Отсутствие запрещенной зоны на ВАХ подложки может означать, что в пленке оксида, покрывающей металлический титан, содержится большое число дефектов, которые значительно изменяют ее электронное строение. Возможным объяснением может служить также наличие обедненных кислородом проводящих форм оксида титана (например, TiO) на поверхности подложки. Таким образом, взаимное влияние двух факторов, а именно большое число дефектов и обеднение оксида кислородом, может объяснить исчезновение запрещенной зоны на ВАХ данного образца. Как и в случаях, описанных выше, наночастицы никеля проявляют полупроводниковый тип проводимости и, следовательно, по крайней мере, покрыты слоем оксида никеля.

Таким образом, результаты приведенных выше измерений указывают на слабую зависимость геометрических параметров наночастиц никеля, а также их электронного строения и структуры покрытия от природы подложки.

Значительный интерес также представляет ответ на вопрос о влиянии подложки на адсорбционные свойства наночастиц никеля. Для выяснения этого образцы Ni/ВОПГ, Ni/Al, Ni/Si и Ni/Ti экспонировались в H_2 и H_2O .

Экспозиция наночастиц никеля, входящих в состав образца Ni/ВОПГ, в H_2 при $T = 300$ К не привела к изменению формы ВАХ. Дальнейшие исследования показали, что восстановление водородом НЧ Ni оказывается возможным только после длительного прогрева $t \approx 600$ минут при $T = 750$ К (рис. 5). Полученные нами результаты согласуются с данными работы [20], в которой методами просвечивающей электронной микроскопии наблюдали восстановление монокристаллического оксида никеля NiO водородом уже при $T = 600$ К и давлении $P = 1$ мм рт. ст. Необходимо также отметить, что восстановление водородом не изменило размер наночастиц.

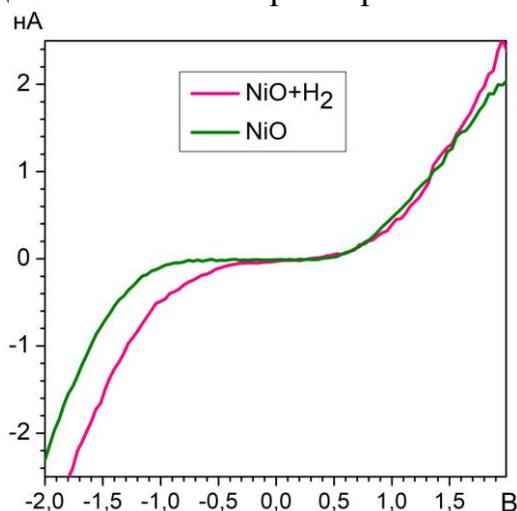


Рис. 5. Взаимодействие НЧ Ni с H_2 при $T = 750$ К.

Исследования взаимодействия НЧ Ni с H_2 , выполненные для образцов Ni/Al, Ni/Si и Ni/Ti, показали, что при $T = 300$ К восстановление наночастиц, нанесенных на окисленный алюминий, не происходит, а наночастицы, нанесенные на окисленные кремний и титан, восстанавливаются.

Аналогичные исследования были проведены для определения результатов взаимодействия НЧ Ni с парами воды. На рисунке 6 представлены ВАХ наночастиц никеля, нанесенных на ВОПГ и окисленный алюминий. На многих ВАХ, измеренных на наночастицах образца Ni/ВОПГ, наблюдаются локальные максимумы, интервалы по напряжению между которыми соответствуют с точностью до размерного множителя квантам электронно-колебательного возбуждения молекул воды 0,4 и 0,2 эВ (рис. 6 а, кривые В и С). Причины появления таких особенностей связаны с резонансным туннелированием электронов через электронно-колебательные уровни адсорбированных молекул и подробно описаны в [21].

Результаты взаимодействия паров воды с наночастицами никеля, нанесенными на окисленный алюминий, оказались иными. После удаления паров воды из сверхвысоковакуумной камеры проводились измерения ВАХ туннельного наноконтакта СТМ, включающего наночастицы. Пример ВАХ представлен на рисунке 6 б. На этой кривой видны четыре особенности (отмеченные стрелками) при $V_1 = -1,95$ В, $V_2 = -1,4$ В, $V_3 = 1$ В и $V_4 = 1,6$ В.

Интервалы по напряжению между ними не соответствуют ожидаемым значениям $\Delta V = E_{\text{ОН}} / e = 0,45 \text{ В}$, где $E_{\text{ОН}}$ – энергия электронно-колебательного возбуждения ОН-связи, $e = 1$ – элементарный заряд. Однако учет толщины слоя поверхностного оксида (около 1 нм) позволяет заключить, что наблюдаемые особенности возникли благодаря резонансному туннелированию электронов через уровни колебательного возбуждения связи ОН. Отсутствие различимых на ВАХ особенностей, связанных с деформационным колебанием молекулы H_2O , по-видимому, означает, что при адсорбции воды произошла диссоциация, сопровождающаяся образованием ОН-групп.

Аналогичные эксперименты были выполнены и для наночастиц никеля, нанесенных на окисленные кремний и титан. В результате установлено, что адсорбция воды на наночастицах никеля, нанесенных на ВОПГ и Si, проходит без диссоциации, а адсорбция воды на наночастицах никеля, нанесенных на Al и Ti, протекает диссоциативно.

Для объяснения эффектов, наблюдаемых при адсорбции H_2 и H_2O , можно рассмотреть вопрос о заряде нанесенных наночастиц. В таблице 1 приведены величины работ выхода электронов из различных материалов. Из этой таблицы следует, что в образцах Ni/ВОПГ и Ni/Si наночастицы заряжены положительно, а в образцах Ni/Al, и Ni/Ti – отрицательно. Результаты адсорбции молекул H_2O коррелируют со знаком заряда наночастиц, и в них, по-видимому, превалируют эффекты, связанные с ориентацией диполей – молекул H_2O .

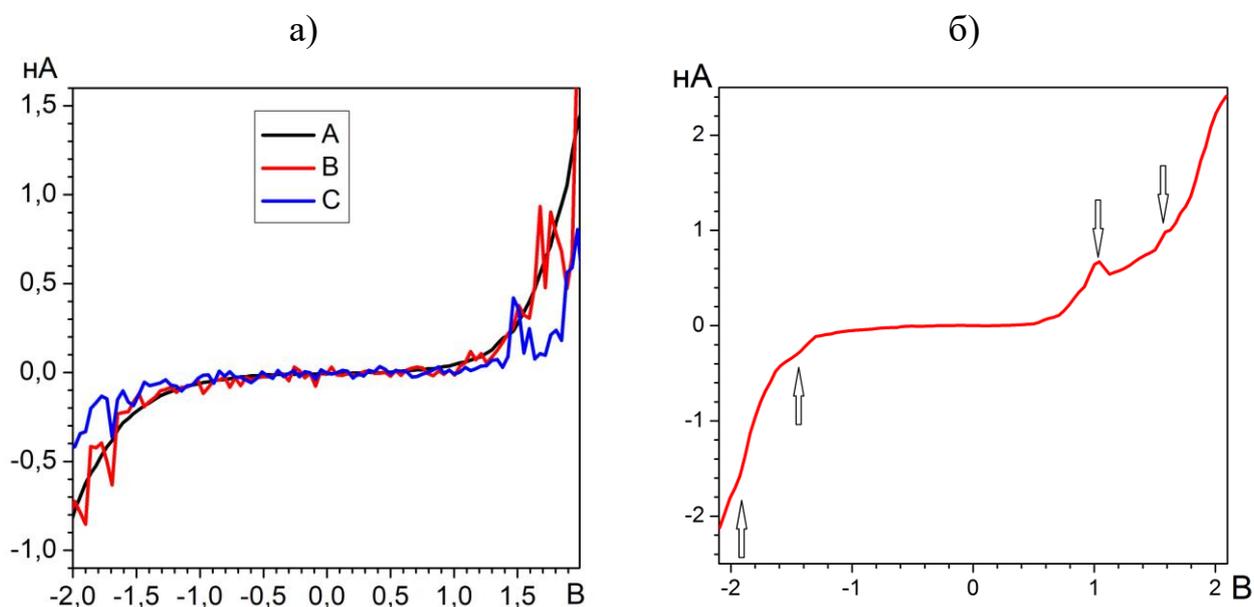


Рис. 6. ВАХ НЧ Ni после экспозиции в парах H_2O : а) ВАХ ВОПГ (кривая А) и ВАХ Ni (кривые В и С) для образца Ni/ВОПГ, б) ВАХ Ni образца Ni/Al.

В то же время адсорбция неполярной молекулы водорода не зависит от знака заряда наночастиц, но коррелирует с величиной разности работ выхода из никеля и материала подложки, т.е. с величиной заряда наночастиц. Это означает, что ведущая роль в этом процессе принадлежит электрическому полю, которое может значительно изменить взаимное расположение уровня

Ферми наночастиц и связывающих и антисвязывающих термов молекулы водорода, т.е. ускорять или замедлять их распад.

Таблица 1. Величины работ выхода электронов из ряда материалов [22]

Материал	Значение работы выхода, эВ	Знак заряда наночастиц Ni
кремний	4,8	+
углерод	4,7	+
никель	4,5	0
алюминий	4,25	-
титан	3,95	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что взаимодействие с различными подложками не оказывает существенного влияния на форму и размер наночастиц никеля, однако приводит к изменению их адсорбционных свойств за счет возникновения избыточного заряда. Можно заключить, что взаимодействие наночастиц никеля с водородом обусловлено величиной заряда наночастиц, а взаимодействие с водой – знаком их заряда.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (АААА-А17-117111600093-8).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was performed in accordance with Government Task No. 0082-2014-0011, “Nanochemistry”, Government Registration No. АААА-А17-117111600093-8.

Список литературы:

1. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Усп. хим. 2001. Т. 70. № 2. С. 179.
2. Суенуа В.Р. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
3. Capasso L., Camatini M., Gualtieri M. // Toxicol. Lett. 2014. V. 226. P. 28.
4. Borse P.H., Yi J.M., Je J.H. et al. // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. S389.
5. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A. et al. // Catal. Today. 2005. V. 105. P. 344.
6. Lokteva E.S., Peristyuy A.A., Kavalerskaya N.E. et al. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. No. 3. P. 495.
7. Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 631.
8. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces. Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
9. Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. No. P. 178.
10. Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004. P. 210.
11. Hamers R.J., Wang Y.J. // Chem. Rev. 1996. V. 96. No. 4. P. 1261.
12. Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. No. 18. P. 1972.
13. Гатин А.К., Гришин М.В., Далидчик Ф.И. и др. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 17.
14. Song W., Yoshitake M. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 251. P. 14.
15. Chapman R.A. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 2832.
16. Heinke L., Lichtenstein L., Simon G. H. et al. // ChemPhysChem. 2010. V. 11. P. 2085.
17. Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2008. V. 105. No. 8. P. 2783.

18. *Mo S.-D., Ching W.Y.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 13023.
19. *Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P. E., Levy F.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 2042.
20. *Faes A., Jeangros Q., Wagner J.B. et al.* // *ECS Transactions.* 2009. V. 25. No. 2. P. 1985.
21. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // *Appl. Phys. A.* 1998. V. 66. P. S125.
22. Физические величины. Справ. под ред. Н.С. Григорова, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

References:

1. *Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. No. 2. P. 147. doi: 10.1070/RC2001v070n02ABEH000637.
2. *Cuenya B.R.* // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. P. 3127. doi: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.
3. *Capasso L., Camatini M., Gualtieri M.* // *Toxicol. Lett.* 2014. V. 226. P. 28. doi: 10.1016/j.toxlet.2014.01.040.
4. *Borse P.H., Yi J.M., Je J.H. et al.* // *Nanotechnology.* 2004. V. 15. P. S389. doi: 10.1088/0957-4484/15/6/013.
5. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A. et al.* // *Catal. Today.* 2005. V. 105. P. 344. doi: 10.1016/j.cattod.2005.06.034.
6. *Lokteva E.S., Peristyy A.A., Kavalerskaya N.E. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. No. 3. P. 495. doi: 10.1351/PAC-CON-11-07-12.
7. *Kavalerskaya, N.E., Lokteva, E.S., Rostovshchikova, T.N. et al.* // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. No. 5. P. 597. doi: 10.1134/S0023158413050066.
8. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces. Ed. by H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 246.
9. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 40. No. P. 178. doi: 10.1063/1.92999.
10. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* *Scanning Probe Microscopy.* Berlin: Springer, 2004. P. 210. doi: 10.1007/978-3-662-09801-1.
11. *Hamers R.J., Wang Y.J.* // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. No. 4. P. 1261. doi: 10.1021/cr950213k.
12. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. No. 18. P. 1972. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.1972.
13. *Gatin A.K., Grishin M.V., Dalidchik F.I. et al.* // *Khimicheskaya Fizika.* 2006. V. 25. No. 6. P. 17 [in Russian].
14. *Song W., Yoshitake M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 251. P. 14. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.03.116.
15. *Chapman R.A.* // *J. Appl. Phys.* 1964. V. 35. P. 2832. doi: 10.1063/1.1713115.
16. *Heinke L., Lichtenstein L., Simon G. H. et al.* // *ChemPhysChem.* 2010. V. 11. P. 2085. doi: 10.1002/cphc.201000060.
17. *Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2008. V. 105. No. 8. P. 2783. doi: 10.1073/pnas.0711990105.
18. *Mo S.-D., Ching W.Y.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 13023. doi: 10.1103/PhysRevB.51.13023.
19. *Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P. E., Levy F.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. P. 2042. doi: 10.1063/1.356306.
20. *Faes A., Jeangros Q., Wagner J.B. et al.* // *ECS Transactions.* 2009. V. 25. No. 2. P. 1985. doi: 10.1149/1.3205743.
21. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* // *Appl. Phys. A.* 1998. V. 66. P. S125. doi: 10.1007/s003390051.
22. *Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskii A.M. et al.* *Physical values. Reference book;* edited by N.S. Grigorov, E.Z. Meylikhov. M.: Energoatomizdat, 1991. 1232 p. [in Russian].