

УДК 544.72546.6

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ In_2O_3 (011)

© 2022 г. К. С. Курмангалеев¹, *, Т. Ю. Михайлова², Л. И. Трахтенберг^{1, 3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1–3, Москва, 119991 Россия
*e-mail: f7033@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

В рамках теории функционала плотности показано, что адсорбция молекулы кислорода на поверхность оксида индия(011) с нейтральной кислородной вакансией – это безактивационный процесс. Рассчитана валентная частота колебаний адсорбированной молекулы кислорода при разных стабильных геометриях на поверхности оксида индия. Выполнено моделирование СТМ-изображений поверхности оксида индия(011): для стехиометрической поверхности и поверхности с кислородной вакансией.

Ключевые слова: прозрачные проводящие оксиды, кислородные дефекты, адсорбция кислорода, окисление оксида индия, СТМ-изображение

DOI: 10.31857/S0002337X22030083

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, при использовании различных наноструктурированных металлоксидных материалов очень важную роль играют свойства их поверхностей. Среди этих материалов особый интерес вызывает оксид индия, в частности, из-за возможностей его практического использования в таких устройствах, как солнечные элементы [1], газовые сенсоры [2, 3], проводящие слои дисплеев [4] и транзисторы [5, 6].

На дифракционных картинах наноматериалов на основе оксида индия наблюдаются различные пики, соответствующие разнообразным формам наночастиц: наностержни, нанопризмы и т.д. Для оксида индия характерны следующие низкоиндексовые кристаллографические поверхности: (010), (100), (111), (110), (001), (101), (011), (111), (111), (111), (211) [7–9]. Устойчивость той или иной кристаллографической плоскости, зависящая от поверхностной энергии, изменяется в следующем порядке: (111) > (011) > (211) > (001) [10]. При этом наиболее стабильные поверхности – (111) и (011) – являются неполярными и должны быть менее реакционноспособными при взаимодействии с окружающими их молекулами газов.

Рассмотрим поверхность наноструктурированной пленки In_2O_3 . Окисление поверхности $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ (x – кислородная нестехиометрия кристаллической решетки) при взаимодействии с кислородсодержащей атмосферой включает множество элементарных реакций: диссоциацию адсорбированных молекул кислорода, адсорбцию кислорода в виде супероксидной O_2^- или пероксидной O_2^{2-} форм, а также в виде O^- и O^{2-} . При температурах ниже 150°C в атмосфере воздуха на поверхности оксидов преобладает молекулярная форма кислорода, тогда как при температурах выше 150°C – атомарная форма [11]. Кроме того, возможно внедрение кислородных форм в структуру объемного материала.

Хорошо известно, что реальные поверхности кристаллов являются неоднородными, что служит причиной появления широкого спектра центров адсорбции, отличающихся как по адсорбционным, так и по реакционным свойствам. Стать таким центром может любое несовершенство кристалла: протяженные дефекты (винтовая дислокация, ступенька и т.д.) или же точечные дефекты (например, вакансии по Френкелю или Мотту). Поверхностные кислородные вакансии создают в оксиде индия донорные состояния с энергиями,

очень близкими к минимуму зоны проводимости [12]. Так что достаточно комнатной температуры, чтобы перевести электроны из этих состояний в зону проводимости полупроводника.

Ранее был рассмотрен простейший точечный дефект – нейтральная поверхностная кислородная вакансия – и изучены термодинамические характеристики адсорбции молекулы кислорода на поверхность оксида индия (011) [13]. Расчеты показали, что кислород при адсорбции образует прочную связь с поверхностью оксида индия, встраиваясь в биографическую ловушку – поверхностную кислородную вакансию. При этом адсорбированный кислород ведет себя как акцептор электронной плотности.

Целью настоящей работы является определение величин, необходимых для моделирования сенсорного процесса [14]. Осуществлен расчет энергии активации адсорбции кислорода на поверхность оксида индия (011), а также частоты валентного колебания адсорбированной молекулы кислорода. Помимо этого, с учетом перспективы прямого сопоставления с экспериментальными данными поставлена задача моделирования изображения сканирующего туннельного микроскопа (СТМ-изображения) как стехиометрической поверхности оксида индия (011), так и поверхности с кислородной вакансией.

МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ

Поверхность (011) оксида индия может оканчиваться двумя типами кристаллографических плоскостей: (011)-*d* и (011)-*b*. Эти две плоскости имеют практически схожее расположение атомов кислорода и индия в структуре решетки (см. [13]), причем поверхность (011)-*d* только на 1 мэВ/Å² более стабильна, чем поверхность (011)-*b* [10]. Для расчетов использовалась поверхность оксида индия (011)-*b* в виде пластины из четырех чередующихся слоев, которая состоит из 32 катионов индия и 48 анионов кислорода, объемом $10.1171 \times 14.3077 \times 25.9428 \text{ Å}^3$. На пластину налагаются периодические граничные условия во всех трех измерениях. По обе стороны от пластины в направлении, перпендикулярном ее поверхности, вводится вакуумный промежуток порядка 12 Å, чтобы предотвратить искусственно возникающее взаимодействие между периодическими изображениями.

Анализ процессов взаимодействия молекул кислорода и водорода с поверхностью оксида индия проводился на основе теории функционала плотности методом псевдопотенциала в базисе плоских волн с энергией обрезки 680 эВ. Средствами, встроенными в программное обеспечение

Quantum Espresso (QE), выполнены все необходимые спин-поляризованные расчеты в обобщенном градиентном приближении (GGA) с обменно-корреляционным функционалом PBE [15]. Во всех проведенных расчетах использовалась схема *k*-сетки, построенная по методу Монкхорста–Пака [16], и выбиралась плоская сетка с размерами $6 \times 6 \times 1$. Все процессы оптимизации проводились до тех пор, пока силы, действующие на ионы, не становились меньше 0.03 эВ/Å.

Фононные частоты адсорбированных молекулярных форм в гамма-точке рассчитывались с использованием теории возмущений функционала плотности (density functional perturbation theory), код которой реализован в QE [17]. Для отображения всех кристаллических структур использовалось программное обеспечение Vesta [18]. Если в системе присутствует суммарный дипольный момент, отличный от нуля, то из-за наложенных на эту систему периодических граничных условий возникает искусственное взаимодействие между соседними диполями-изображениями. Однако в рассматриваемом случае система неполярна, что видно по плоскому электростатическому потенциалу по обе стороны от пластины (см. рис. 1).

В настоящий момент нет экспериментальных данных по изучению кристаллографической плоскости In_2O_3 (011) методом сканирующей туннельной микроскопии. Вместе с тем, поскольку поверхность In_2O_3 (011) является неполярной, то вероятность того, что атомы, находящиеся непосредственно у поверхности, претерпевают значительные поверхностные перестройки, мала. В рамках такого приближения получены СТМ-изображения стехиометрической и дефектной поверхности In_2O_3 (011).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СТМ-изображение поверхности In_2O_3 . Стехиометрия оксидов может изменяться за счет процессов окисления или восстановления, что в свою очередь влияет как на структуру поверхности, так и на ее электронные свойства и взаимодействие с окружением. В зависимости от внешних условий (температуры, давления, восстановительной или окислительной атмосферы) возможно образование в самом простейшем случае структуры поверхности (1 × 1), получающейся простым сечением элементарной ячейки. Так, нагревание металлоксидов в восстановительной атмосфере весьма часто приводит к появлению одиночных вакансий [19] или образований из нескольких кислородных вакансий [20], а также к реконструкции самой поверхности. Как упоминалось ранее, грани поверхности оксида индия (111) и (011) являются не-

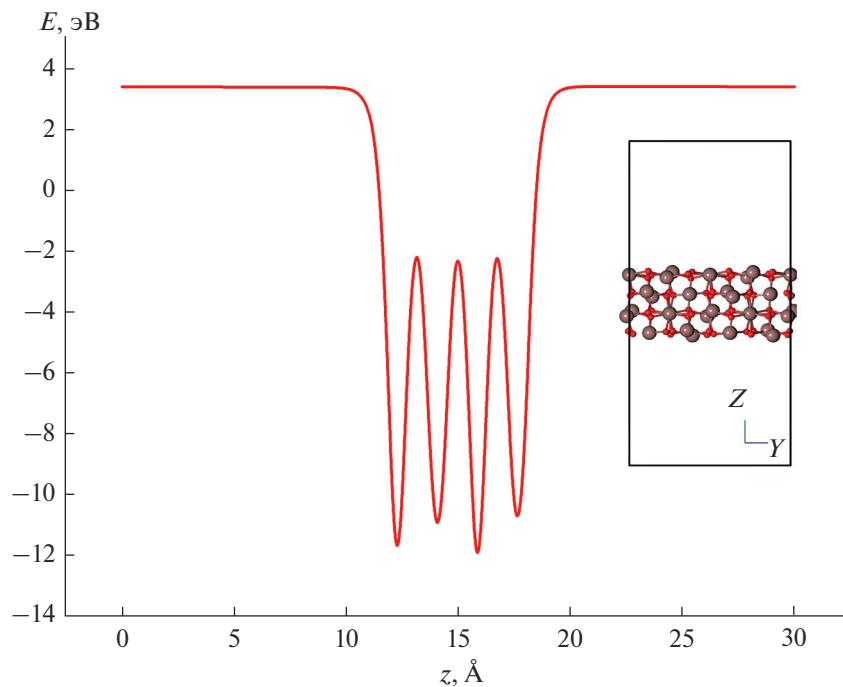


Рис. 1. Ход электростатического потенциала пластины In_2O_3 (011) с нейтральной поверхностной кислородной вакансией (потенциал усреднен в плоскости, перпендикулярной оси OZ).

полярными. Согласно работе [21], поверхность In_2O_3 (111) является стехиометрической и имеет конфигурацию (1×1) , что согласуется с расчетами в приближении Терсофа–Хамана СТМ-изображений пустых состояний [22]. Для In_2O_3 (011) экспериментальные данные о структуре поверхности на данный момент отсутствуют. Однако ввиду неполярности этой поверхности не предполагается значительных изменений поверхностной структуры.

СТМ-изображения поверхности кубического оксида индия (011) рассчитаны в приближении Терсофа–Хамана [22]. Для этой цели выбиралась более плотная сетка k -точек $12 \times 12 \times 1$, заданная по схеме Монхорста–Пака. Высота изображения подбиралась таким образом, чтобы получить наиболее четкий контраст. На всех приведенных ниже рисунках эта высота составляет порядка 1 Å от самого верхнего атома поверхности.

На рис. 2а представлено СТМ-изображение стехиометрической поверхности оксида индия, для которой при положительном напряжении смещения 1 В яркие пятна соответствуют катионам индия, имеющим координационное число (КЧ), равное четырем, тогда как катионы с КЧ = 5 отображаются более темными пятнами. Стоит отметить, что напряжение смещения 1 В соответствует зарядовой плотности в диапазоне энергий на 1 эВ выше энергии Ферми. Однако из-за известной недооценки ширины запрещенной зоны при рас-

чете с обобщенным градиентным приближением при такой величине положительного напряжения смещения в расчеты зарядовой плотности будут включены состояния вблизи дна зоны проводимости. Тем не менее, модель СТМ-изображения при больших положительных напряжениях смещения будет в качественном согласии с экспериментом. Как и ожидалось, при отрицательном напряжении смещения –2 В (учитываются состоя-

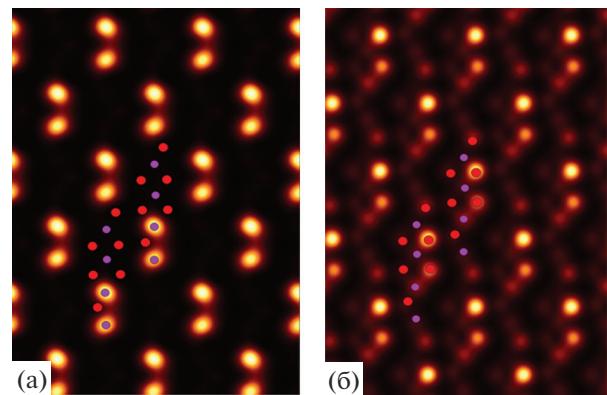


Рис. 2. Модель СТМ-изображения стехиометрической поверхности In_2O_3 (011) при напряжениях смещения +1 В (а), –2 В (б): цветными кружками показано расположение атомов поверхности: сиреневые соответствуют катионам индия, красные – анионам кислорода.

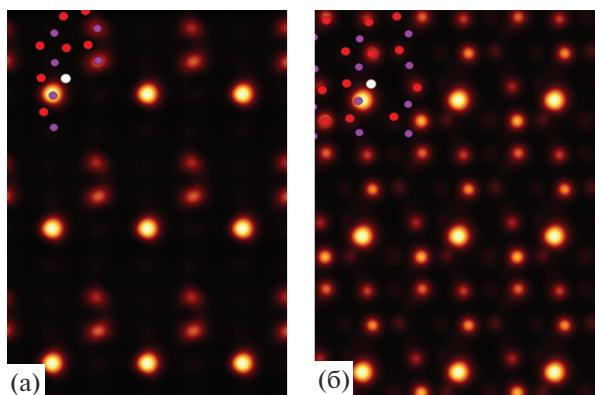


Рис. 3. Модель СТМ-изображения поверхности In_2O_3 (011) с нейтральной кислородной вакансиеи при напряжениях смещения +1 В (а), -2 В (б): цветными кружками показано расположение атомов поверхности: сиреневые соответствуют катионам индия, красные – анионам кислорода, белый кружок соответствует локализации вакансии O_4 (см. [13]).

ния с энергией на 2 эВ ниже энергии Ферми) самыми яркими являются пятна от анионов кислорода и менее яркими – от катионов индия, где основной вклад вносят p -состояния (рис. 2б).

Что касается дефектной поверхности (см. рис. 3), то независимо от прикладываемого напряжения смещения наиболее яркими являются пятна от катионов индия, располагающихся в непосредственной близости от поверхностного дефекта – нейтральной вакансии O_4 (см. [13]). Однако при положительном напряжении смещения возникают дополнительные менее яркие пятна от катионов индия, тогда как при отрицательном напряжении дополнительные пятна соответствуют анионам кислорода.

Энергия активации адсорбции кислорода. Энергия адсорбции молекулы кислорода на дефектную поверхность In_2O_3 с нейтральной кислородной вакансиеи рассчитывалась нами ранее и составила –1.657 и –1.054 эВ для горизонтальной и

вертикальной стартовых конфигураций оси молекулы кислорода над поверхностью соответственно [13]. Так, на рис. 4 приведены соответствующие положения молекулы кислорода в локальных минимумах энергии. Кроме того, было показано, что кислород, находясь в хемосорбиованном состоянии на поверхности, является акцептором электронов, в то время как пластина оксида индия играет роль донора.

Для грубой оценки возможного барьера адсорбции поместим молекулу кислорода горизонтально вдоль оси ординат и вертикально на разном расстоянии от поверхности над нейтральной кислородной вакансиеи. Расчет полной энергии системы пластина– O_2 в зависимости от расстояния между свободной молекулой кислорода и пластиной представлен на рис. 5. Даже такая простая оценка показывает, что адсорбция молекулы кислорода есть безактивационный процесс. То есть при приближении молекулы к поверхности она просто притягивается к последней, участвуя в этом процессе как акцептор, захватывая электроны пластины. Из рис. 5 следует, что энергия адсорбции составляет –1.26 эВ, что приблизительно совпадает с более точными расчетами в [13].

Частота колебаний адсорбированной молекулы кислорода. Для оценки колебательной частоты адсорбированной молекулы кислорода мы оставили два верхних слоя из рассматриваемой нами пластины из четырех слоев (см. рис. 4). Расчеты выполнены только для гамма-точки зоны Бриллюэна – т. н. G -приближение [23, 24]. Такие колебания при $k = 0$ представляют особый интерес, поскольку они единственны, которые наблюдаются с помощью инфракрасной и/или рамановской спектроскопии в соответствии с правилами отбора. Таким образом, приближение представляет собой один из наиболее эффективных способов выборочного исследования этих важных режимов.

Рождение фонона в кристалле при поглощении фотона возможно при выполнении законов

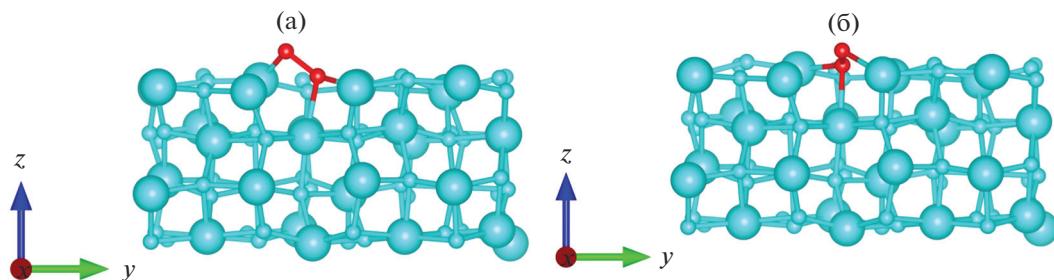


Рис. 4. Равновесная геометрия адсорбированной молекулы кислорода на дефектной поверхности In_2O_3 (011): красным обозначены атомы молекулы кислорода, центр масс обеих молекул изначально был помещен на расстояние 2 Å от самого верхнего атома пластины; а – ось молекулы направлена параллельно пластине, б – перпендикулярно.

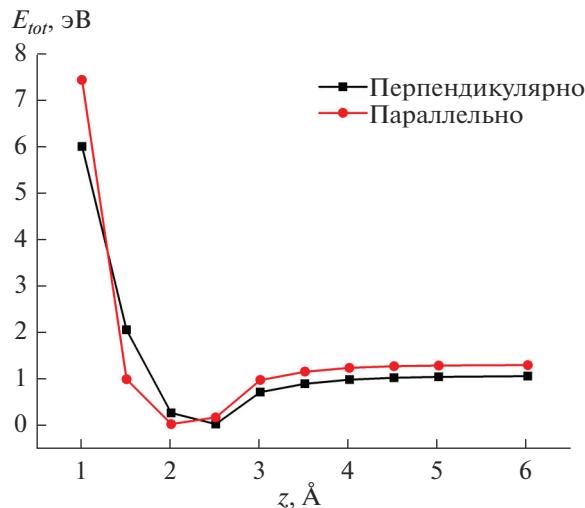


Рис. 5. Зависимости полной энергии системы пластина–O₂ от расстояния между свободной молекулой кислорода и пластины (центр масс молекулы O₂ располагался на разном расстоянии от пластины, ось молекулы располагалась перпендикулярно и параллельно пластины).

сохранения энергии и квазимпульса. Энергетические характеристики фотонов в инфракрасном диапазоне имеют тот же порядок частоты, что и оптические фононы. Частоты оптических фононов в кристаллах составляют величину порядка $\omega = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что соответствует длинам волн 10–100 мкм, т.е. ИК-диапазону. Так как длина волны поглощаемого фотона во много раз больше межатомного расстояния, волновой вектор таких фотонов мал по сравнению с волновым вектором фононов в кристалле. Поэтому следует ожидать, что при поглощении фотона рождается фонон с импульсом в центре зоны Бриллюэна.

Оценка частоты валентного колебания свободной молекулы O₂ дает величину 1558 см⁻¹ при экспериментальном значении 1556 см⁻¹ [25]. Адсорбированный кислород на поверхности In₂O₃ (011) с нейтральной поверхностной кислородной вакансией – это пероксид-анион O₂²⁻. Экспериментальные данные для множества оксидных катализаторов показывают, что область поглощения ИК-излучения колебаниями связи в адсорбированной молекуле кислорода O–O лежит в низкочастотном диапазоне и пересекается с областью поглощения колебаниями в кристалле оксида индия [26]. Рассчитанные фоновые частоты пластины с адсорбированной молекулой O₂ правильно предсказывают изменение частоты валентных колебаний, а именно: в результате адсорбции соответствующая частота молекулы O₂ имеет красное смещение. Действительно, для стабильной гео-

метрии молекулы кислорода на рис. 4а и 4б имеем частоту, равную 834.7 и 885.9 см⁻¹ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование СТМ-изображений кристаллографической плоскости In₂O₃ (011): для стехиометрической поверхности и поверхности с кислородной вакансией. Как и предполагалось, при положительных напряжениях смещения для стехиометрической поверхности яркий контраст дают катионы индия, поскольку их s–p-гибридизованные состояния образуют зону проводимости. Энергия этих состояний увеличивается по мере увеличения КЧ, поэтому при напряжении смещения в 1 В наблюдается СТМ-картина только от катионов индия с КЧ = 4, несмотря на то что все поверхностные катионы и анионы находятся практически на одной и той же плоскости.

Иная ситуация реализуется при отрицательных напряжениях смещения: яркий контраст в СТМ-картине вблизи максимума валентной зоны (**МВЗ**) обусловлен p-состояниями анионов кислорода, к которым подмешиваются s- и p-состояния катионов индия. При этом вклад от s-состояний катионов увеличивается по мере уменьшения энергии от уровня МВЗ. Для СТМ-изображения поверхности с нейтральной кислородной вакансией при положительном напряжении смещения характерно наличие яркого пятна от катиона, находящегося рядом с этой вакансией, и двух менее ярких пятен от катионов с КЧ = 4. При отрицательных напряжениях смещения добавляются вклады от поверхностных анионов кислорода.

Помимо получения СТМ-изображения, также рассмотрена адсорбция кислорода на нейтральную поверхностную кислородную вакансию с последующим образованием диамагнитного комплекса O₂²⁻. Показано, что адсорбция молекулы кислорода на поверхность оксида индия с нейтральной кислородной вакансией носит безактивационный характер, а валентная частота адсорбированной молекулы кислорода составляет 834.7 и 885.9 см⁻¹ для двух конфигураций (рис. 4).

В дальнейшем предполагается рассмотреть адсорбцию кислорода на поверхность In₂O₃ (111) с вакансиями V_O⁺ при разных величинах покрытия, а также проследить взаимодействие адсорбированного кислорода с атомарным и молекулярным водородом. При этом адсорбция кислорода на вакансию, возможно, сопровождается образованием адсорбционного парамагнитного комплекса, наличие которого на поверхности наночастиц оксида индия подтверждается экспериментально [27].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами”, и грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 19-37-90016 и № 20-07-00158.

Авторы благодарят Межведомственный Суперкомпьютерный центр Российской академии наук за предоставление необходимой вычислительной мощности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Untila G.G., Kost T.N., Chebotareva A.B.* ITO/SiO/n-Si Heterojunction Solar Cell with Bifacial 16.6%/14.6% Front/Rear Efficiency Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Conditions of SiO Growth by Wet-Chemical Oxidation // Solar Energy. 2020. V. 204. P. 395–405.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.04.076>
2. *Zhang D., Liu Z., Li C., Tang T., Liu X., Han S., Lei B., Zhou C.* Detection of NO₂ Down to PPB Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices // Nano Lett. 2004. V. 4. № 10. P. 1919–1924.
<https://doi.org/10.1021/nl0489283>
3. *Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* The Mechanisms of Sensory Phenomena in Binary Metal-Oxide Nanocomposites // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613–624.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.007>
4. *Lee S., Song Y., Park H., Zaslavsky A., Paine D.C.* Channel Scaling and Field-Effect Mobility Extraction in Amorphous InZnO Thin Film Transistors // Solid-State Electron. 2017. V. 135. P. 94–99.
<https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.06.033>
5. *Dhananjay, Cheng S.S., Yang C.Y., Ou C.W., Chuang Y.C., Chyi Wu M., Chu C.W.* Dependence of Channel Thickness on the Performance of In₂O₃ Thin Film Transistors // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. № 9. P. 92006.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/9/092006>
6. *Dellis S., Isakov I., Kalfagiannis N., Tetzner K., Anthopoulos T., Koutsogeorgis D.* Rapid Laser-Induced Photochemical Conversion of Sol-Gel Precursors to In₂O₃ Layers and Their Application in Thin-Film Transistors // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 15. P. 3673.
<https://doi.org/10.1039/c7tc00169j>
7. *Hao Y., Meng G., Ye C., Zhang L.* Controlled Synthesis of In₂O₃ Octahedrons and Nanowires // Cryst. Growth Design. 2005. V. 5. № 4. P. 1617–1621.
<https://doi.org/10.1021/cg050103z>
8. *Shi M., Xu F., Yu K., Zhu Z., Fang J.* Controllable Synthesis of In₂O₃ Nanocubes, Truncated Nanocubes, and Symmetric Multipods // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 44. P. 16267–16271.
<https://doi.org/10.1021/jp074445m>
9. *Gurlo A.* Nanosensors: Towards Morphological Control of Gas Sensing Activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ Case Studies // Nanoscale. 2011. V. 3. № 1. P. 154–165.
<https://doi.org/10.1039/c0nr00560f>
10. *Agoston P., Albe K.* Thermodynamic Stability, Stoichiometry, and Electronic Structure of Bcc-In₂O₃ Surfaces // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045311.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045311>
11. *Barsan N., Weimar U.* Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors // J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 143–167.
<https://doi.org/10.1023/a:1014405811371>
12. *Lany S., Zakutayev A., Mason T.O., Wager J.F., Poepelmeier K.R., Perkins J.D., Berry J.J., Ginley D.S., Zunger A.* Surface Origin of High Conductivities in Undoped In₂O₃ Thin Films // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 1. P. 016802.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.016802>
13. *Курмангалиев К.С., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И.* Хемосорбция кислорода на поверхности оксида нанокристалла In₂O₃(011) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1199–1207.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20110068>
14. *Bodneva V.L., Ilegbusi O.J., Kozhushner M.A., Kurmangaleev K.S., Posvyanskii V.S., Trakhtenberg L.I.* Modeling of Sensor Properties for Reducing Gases and Charge Distribution in Nanostructured Oxides: A Comparison of Theory with Experimental Data // Sens. Actuators, B. 2019. V. 287. P. 218–224.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.034>
15. *Perdew P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
16. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special Points for Brillouin Zone Integrations // Phys. Rev. B: Solid State. 1976. V. 13. P. 5188–5192.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
17. *Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P.* Phonons and Related Crystal Properties from Density Functional Perturbation Theory // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73. P. 515–562.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>
18. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
19. *Lun Pang C., Lindsay R., Thornton G.* Chemical Reactions on Rutile TiO₂(110) // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 10. P. 2328–2353.
<https://doi.org/10.1039/b719085a>
20. *Dulub O., Valentin C.D., Selloni A., Diebold U.* Structure, Defects, and Impurities at the Rutile TiO₂(011)-(2 × 1) Surface: A Scanning Tunneling Microscopy Study // Surf. Sci. 2006. V. 600. № 19. P. 4407–4417.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.06.042>
21. *Morales E.H., He Y., Vinnichenko M., Delley B., Diebold U.* Surface Structure of Sn-Doped In₂O₃(111) Thin Films by STM // New J. Phys. 2008. V. 10. P. 125030.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/12/125030>
22. *Tersoff J., Hamann D.R.* Theory of the Scanning Tunneling Microscope // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 2. P. 805–813.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.31.805>

23. *Ulusoy I.S., Scribano Y., Benoit D.M., Tschetschetkin A., Maurer N., Koslowski B., Ziemann P.* Vibrations of a Single Adsorbed Organic Molecule: Anharmonicity Matters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 612–618.
<https://doi.org/10.1039/c0cp01289k>
24. *Keceli M., Hirata S., Yagi K.* First-Principles Calculations on Anharmonic Vibrational Frequencies of Polyethylene and Polyacetylene in the Gamma Approximation // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. № 3. P. 034110.
<https://doi.org/10.1063/1.3462238>
25. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N.Y.: Wiley, 1978. 432 p.
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
26. *Davydov A.A.* Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Chichester: Wiley, 2003. 684 p.
[https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(03\)01049-3](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(03)01049-3)
27. *Siedl N., Gügel P., Diwald O.* First Combined Electron Paramagnetic Resonance and FT-IR Spectroscopic Evidence for Reversible O₂ Adsorption on In₂O_{3-x} Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 40. P. 20722–20729.
<https://doi.org/10.1021/jp4069834>