

13,03

## Фотоэмиссионная электронная микроскопия массивов субмикронных столбиков никеля в матрице диоксида кремния

© С.Ю. Турищев<sup>1</sup>, Е.В. Паринова<sup>1</sup>, Ф. Кронаст<sup>2</sup>, Р. Овсянников<sup>2</sup>, Н.В. Малащенко<sup>3</sup>,  
Е.А. Стрельцов<sup>3</sup>, Д.К. Иванов<sup>3</sup>, А.К. Федотов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,  
Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Гельмгольц-центр Берлин,  
Берлин, Германия

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет,  
Минск, Белоруссия

E-mail: tsu@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2014 г.)

Методом фотоэмиссионной электронной микроскопии с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения исследовались массивы столбиков Ni диаметром  $\sim 500$  nm, сформированные при сочетании ионно-трековой технологии и электрохимического осаждения в матрицу SiO<sub>2</sub> на поверхности пластин монокристаллического кремния. Анализ Ni L<sub>2,3</sub>-спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения показывает, что столбики в порах, а также соединительные перегородки между ними образованы фазой металлического никеля, который устойчив к процессам окисления атмосферным кислородом воздуха. На гетерогранице Ni/SiO<sub>2</sub> не происходит образования фаз промежуточных соединений (силицидов и оксидов никеля), в то время как на поверхности SiO<sub>2</sub>-матрицы регистрируются окисленные формы Ni(II), которые предположительно можно связать с его силикатными и гидроксидными соединениями, образующимися в результате процессов хемосорбции Ni(II) в электролитах электрохимического осаждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-31702).

### 1. Введение

Поиск новых (в том числе альтернативных электронных) технологий, позволяющих уменьшать размеры современных приборов до нанометровых, является актуальной проблемой. Одним из перспективных и интенсивно развиваемых направлений является разработка и применение композиционных/многослойных наноструктур на темплатной основе в качестве альтернативы стандартным литографическим методам в микро- и наноэлектронике [1,2]. Как было показано в [3–6], такие системы могут обладать интересными магнитными и магнитотранспортными свойствами, поэтому разработка физико-технологических основ их синтеза является весьма актуальной [4–6]. Решение этой проблемы позволит создавать чувствительные к магнитному полю мезоэлектронные устройства широкого спектра применения (матрицы для магнитной томографии, транзисторы, микроэлектроды, диоды, шаблоны для микроэлектромеханических систем и др.).

Для характеристики объектов, полученных с использованием технологий темплатного синтеза, необходим комплекс подходящих экспериментальных методов. Безусловно, необходимо иметь представление о морфологии поверхности сформированных объектов, и здесь обязательным является применение широко известных микроскопических методов анализа. В свою очередь методы рентгеновской и электронной спектроскопии традиционно применяются для получения информации

о физико-химической природе объектов, при этом они являются неразрушающими и высокочувствительными к свойствам тонких (единицы-десятки нанометров) приповерхностных слоев [7,8], что делает их особо актуальными для анализа наноструктур. Такие методы, как фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рентгеновского поглощения, имеют высокую чувствительность к локальному окружению атомов заданного сорта (особенно в случае использования синхротронного излучения для возбуждения спектра) и позволяют получить информацию об особенностях атомного и электронного строения изучаемого объекта. Применимость этих методов для диагностики разнообразных наноразмерных структур известна, продемонстрирована в ряде наших работ [9–11], в том числе для магнитных композиционных материалов сложного состава [12,13].

В настоящей работе представлены результаты исследования массивов субмикронных столбиков никеля в матрице SiO<sub>2</sub> методом фотоэмиссионной электронной микроскопии (photoemission electron microscopy — PEEM) с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения. Информация, получаемая данным методом, сочетает в себе микроскопическую составляющую, дающую представление о морфологии поверхности изучаемого объекта, и спектроскопическую составляющую, которая позволяет получить спектр ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) от заданных областей поля зрения микроскопа.

## 2. Методика эксперимента

Массивы столбиков никеля были сформированы электрохимическим осаждением металла в пористую пленочную структуру  $\text{SiO}_2$  (поры субмикронного диаметра) на поверхности монокристаллических пластин  $n\text{-Si}(100)$ . Пористая гетероструктура  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  создавалась с использованием трековой технологии, которая включала ряд стадий, подробно описанных в работах [5,14,15]. Слой диоксида кремния толщиной  $\sim 700 \text{ nm}$  был получен посредством термического окисления ( $1100^\circ\text{C}$ , 10 h, кислород) пластин кремния марки КЭФ 4,5 (100). Формирование треков в диэлектрическом слое осуществлялось путем облучения слоя  $\text{SiO}_2$  ионами  $^{197}\text{Au}^+$  с энергией 380 MeV и флюенсом  $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (ускоритель института Хан-Майтнер, Берлин, Германия). Полученные таким образом латентные треки в оксиде кремния подвергались травлению при комнатной температуре в растворе HF (молярная концентрация 0.68 mol/l) вплоть до Si-подложки. Сформированные в результате последовательных операций облучения оксидного слоя и травления латентных треков нанопоры в  $\text{SiO}_2$  хаотически расположены на поверхности подложки и характеризуются одинаковыми геометрическими параметрами, такими как диаметр и глубина.

Заполнение пор никелем проводилось в трехэлектродной ячейке (с разделенными электродными пространствами) путем катодного электрохимического осаждения металла из раствора состава  $0.5 \text{ M NiSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$  со вспомогательным Pt-электродом. Потенциал рабочего электрода относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения был постоянным и составлял  $-1 \text{ V}$ . Электрокристаллизация металлов (в том числе никеля), а также других веществ (халькогенов и халькогенидов) на поверхности таких электродов происходит исключительно в порах (на поверхности кремния), поскольку слой  $\text{SiO}_2$  обладает диэлектрическими свойствами, что препятствует протеканию фарадеевских процессов [5,14,15].

Исследования сформированных структур, проведенные ранее методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии и фотоэмиссионной электронной микроскопии, показали формирование массивов столбиков Ni диаметром  $\sim 500 \text{ nm}$  в порах в матрице  $\text{SiO}_2$ . Также было продемонстрировано, что столбики формируются преимущественно группами, внутри которых они могут быть соединены перегородками шириной около 100 nm [16].

В настоящей работе гетероструктуры Ni/SiO<sub>2</sub>/Si изучались методом РЕЕМ с использованием высокоинтенсивного синхротронного (ондуляторного) излучения накопительного кольца BESSY II Гельмгольц-центра (Берлин). Метод РЕЕМ позволяет получить информацию о морфологии, химическом контрасте и электронном строении в предельно малых полях зрения микроскопа [17]. Использовался микроскоп ELMITEC РЕЕМ III, а также применялась дополнительная приставка, позволяющая

получать данные о распределении остаточной намагниченности. Данные РЕЕМ были получены путем регистрации электронного выхода в области ближней тонкой структуры  $L_{2,3}$ -края рентгеновского поглощения никеля (XANES Ni  $L_{2,3}$ ) с использованием синхротронного излучения круговой поляризации. Измерения проводились при комнатной температуре, аппаратное уширение при регистрации XANES-спектров составило  $\sim 0.1 \text{ eV}$ .

Спектры XANES отражают данные о распределении локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости, так как коэффициент поглощения  $\mu_z(h\nu)$  есть

$$\mu_z(h\nu) \sim v^3 \sum_i |M_{ci}|^2 \delta(E_c - E_{zi} - h\nu),$$

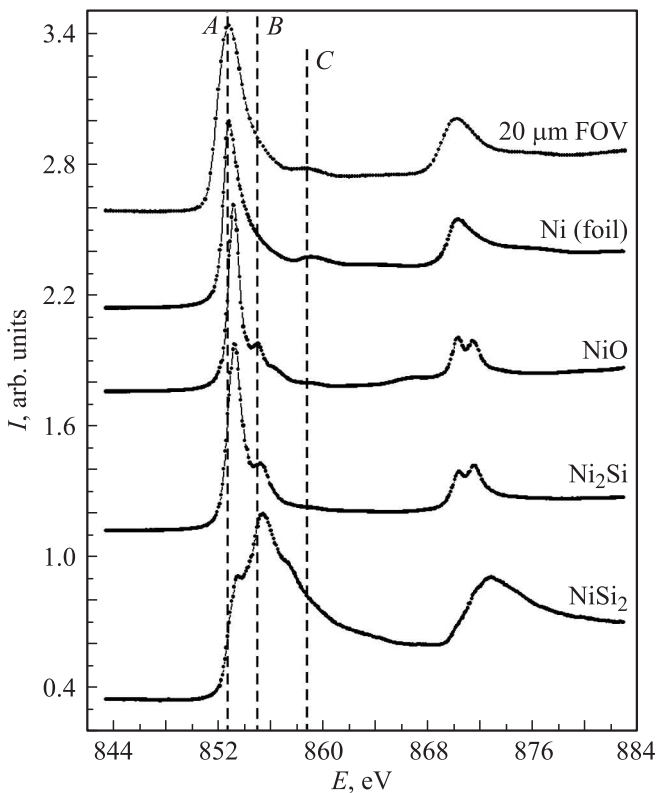
где  $M_{ci} = \int \varphi_c^* H' \varphi_{zi} dr$  — матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня атома сорта  $z$  с волновой функцией  $\varphi_{zi}$  и собственным значением  $E_{zi}$  в зону проводимости с волновой функцией  $\varphi_c$  и собственным значением  $E_c$  [18].

Данные РЕЕМ (XANES) для гетероструктур Ni/SiO<sub>2</sub>/Si регистрировались с использованием полей зрения 10 и 20  $\mu\text{m}$ . Для получения данных об электронном строении и химическом контрасте были рассмотрены спектры вблизи  $L_{2,3}$ -края поглощения никеля с участков диаметром  $\sim 100\text{--}500 \text{ nm}$ . Для регистрации распределения остаточной намагниченности использовалось поле зрения 10  $\mu\text{m}$ .

Применялись стандартные процедуры калибровки и нормировки при помощи сигнала чистой золотой фольги. В качестве эталонных объектов использовались коммерческие образцы: фольга никеля (чистота 99.99%, возможное окисление поверхности контролировалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), оксид никеля NiO, силициды никеля Ni<sub>2</sub>Si и NiSi<sub>2</sub> производства Alfa Aesar и ChemPur [19, 20].

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зарегистрированные с использованием обычного (не микроскопического) режима XANES Ni  $L_{2,3}$ -спектры для никеля и его соединений: оксида NiO и силицидов Ni<sub>2</sub>Si, NiSi<sub>2</sub> — эталонных образцов, используемых в настоящей работе. Выбор данных соединений обусловлен, во-первых, тем обстоятельством, что в условиях контакта электрохимически осажденного осадка никеля с воздухом возможно самопроизвольное окисление высокодисперсного металла (высокодисперсный никель обладает пирофорными свойствами). Во-вторых, на гетерогранице никель/кремний за счет процессов диффузии и химического взаимодействия возможно образование силицидов различного состава. Также на этом рисунке представлен спектр в области края поглощения никеля, рассчитанный от всего поля зрения микроскопического РЕЕМ-изображения, приведенного на рис. 2, а.



**Рис. 1.** XANES Ni  $L_{2,3}$ -спектры, зарегистрированные в „интегральном“ режиме, для эталонных образцов: силицидов никеля NiSi<sub>2</sub> и Ni<sub>2</sub>Si, оксида никеля NiO, металлической фольги никеля, очищенной *in situ*, а также спектр массива сформированных столбиков гетероструктуры Ni/SiO<sub>2</sub>/Si, полученный с поля зрения микроскопа 20 μm (вверху).

Представляется возможным выделить ряд характерных спектральных особенностей края поглощения  $L_3$  (850–865 eV) в спектрах, приведенных на рис. 1. Наиболее интенсивный пик А характерен как для массива столбиков, так и для Ni-фольги. Для NiO и силицидов пик А смещен на 0.3 eV в область больших энергий, причем для дисилицида никеля NiSi<sub>2</sub> этот пик не является самым интенсивным.

Для оксида и силицидов никеля следует также отметить наличие сателлита В, расположенного приблизительно на 2 eV правее от основного пика поглощения А (природа этого сателлита детально рассматривалась в ряде работ, например в [21–23]). Следует отметить, что пик В является наиболее интенсивным в XANES  $L_{2,3}$ -спектре NiSi<sub>2</sub>. Спектр силицида NiSi<sub>2</sub> имеет наибольшие отличия от спектров остальных образцов, что обусловлено существенными изменениями в локальном окружении атомов никеля этого соединения. Практически идентичная форма XANES  $L_{2,3}$ -спектров для NiO и Ni<sub>2</sub>Si позволяет высказать предположение о частичном окислении этого силицида кислородом воздуха. Порошкообразный Ni<sub>2</sub>Si, использованный в качестве эталона, за счет развитой поверхности мог способствовать процессу

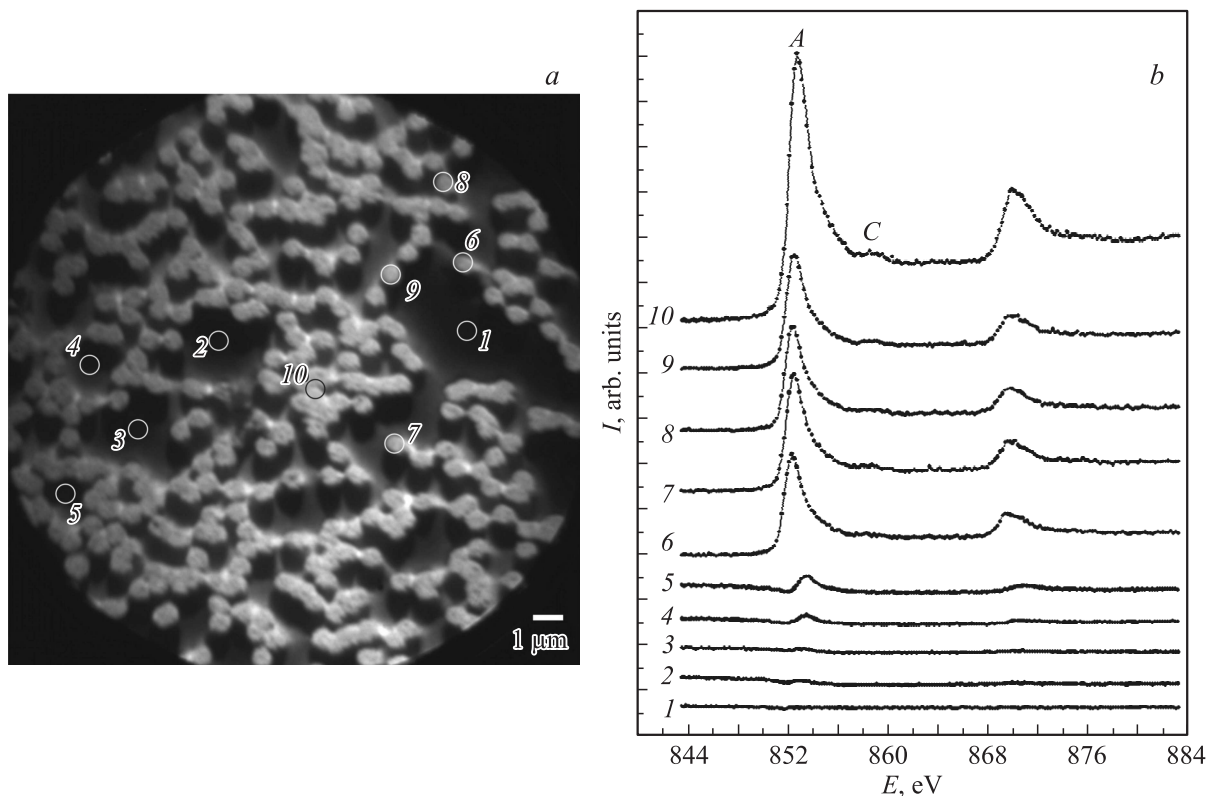
хемосорбции молекулярного кислорода. Тем не менее положение пика В для оксида никеля и силицида никеля Ni<sub>2</sub>Si различается на 0.2 eV.

Следует отметить, что пик В проявляется не только в XANES  $L_{2,3}$ -спектрах соединений никеля. Возможно проявление такого сателлита и в металлическом никеле [24], однако только в случае очень тонких слоев металла (единицы нанометров). Как следует из РЕЕМ-изображения массива сформированных столбиков никеля в матрице SiO<sub>2</sub>, их диаметр составляет ~ 500 nm. Такие массивные (bulk) образования металла дают в спектрах пик С, который находится приблизительно на 6 eV правее пика А, что хорошо согласуется с данными работ [21,24]. Аналогичный пик С проявляется и в спектре Ni-фольги (объемного материала).

Говоря о крае поглощения  $L_2$  (868–874 eV), можно отметить его чувствительность к локальному окружению атомов никеля. Так, в случае металла этот край представляет собой однокомпонентный пик, в то время как в NiO и силициде Ni<sub>2</sub>Si  $L_2$ -край является двухкомпонентным с различным соотношением интенсивностей пиков. Для силицида NiSi<sub>2</sub> край  $L_2$  имеет принципиально иную структуру: регистрируется чрезвычайно широкий пик с максимумом около 873 eV (рис. 1).

Сопоставляя спектр XANES, полученный с поля зрения 20 μm (рис. 1), со спектрами эталонных образцов, можно отметить, что сформированные столбики состоят из металлического никеля. Об этом можно судить по положению особенности А и отсутствию пика В, несмотря на некоторую „затянутость“ спектра в соответствующей области энергий. Уширение основного пика  $L_3$  поглощения в области, отстоящей от него на ~ 2 eV, что совпадает по положению с особенностью В, вероятно, указывает на некоторый слабый вклад связей атомов никеля с атомами кислорода или кремния на интерфейсах столбик/матрица в пределах глубины информативного слоя либо на незначительное естественное окисление сформированных столбиков. Наличие особенности С при энергиях ~ 859 eV также свидетельствует о преобладании объемного металлического никеля, составляющего столбики и их образования. Однокомпонентность края  $L_2$  и его энергетическое положение подтверждают заключение о том, что, согласно „интегральному“ спектру, зарегистрированному с поля зрения микроскопа 20 μm, сформированные массивы столбиков в матрице SiO<sub>2</sub> состоят из металлического никеля.

XANES-спектры отдельных элементов массивов сформированных столбиков представлены на рис. 2. На этом же рисунке приведено микроскопическое изображение, на котором выбраны характеристические участки поверхности (обозначены цифрами 1–10), для которых были получены XANES-спектры. Каждому участку отвечает небольшая поверхность диаметром ~ 500 nm. Точки 1–4 взяты из областей, не включающих столбики и располагающихся на удалении от них. Точка 5 также не находится на поверхности столбиков или на элементах их объединений (располагается несколько ближе к

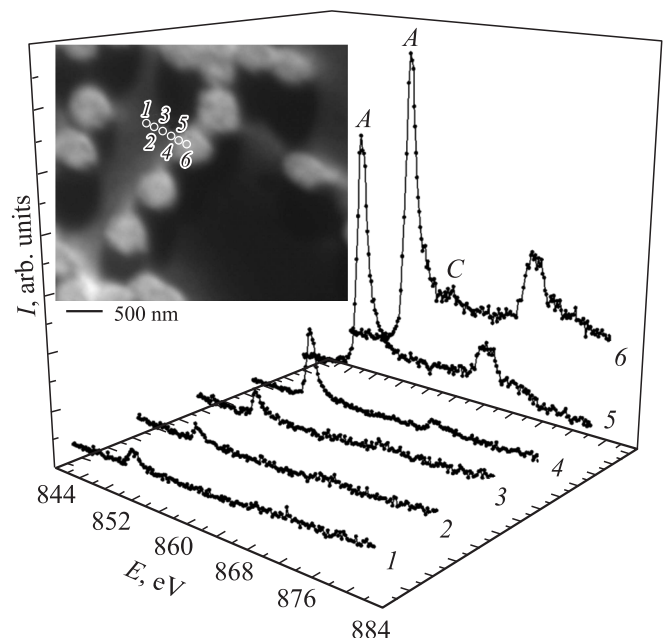


**Рис. 2.** PEEM-изображение массива Ni-столбиков в матрице SiO<sub>2</sub> (a) и XANES Ni L<sub>2,3</sub>-спектры, полученные на различных участках поверхности (обозначены цифрами) (b).

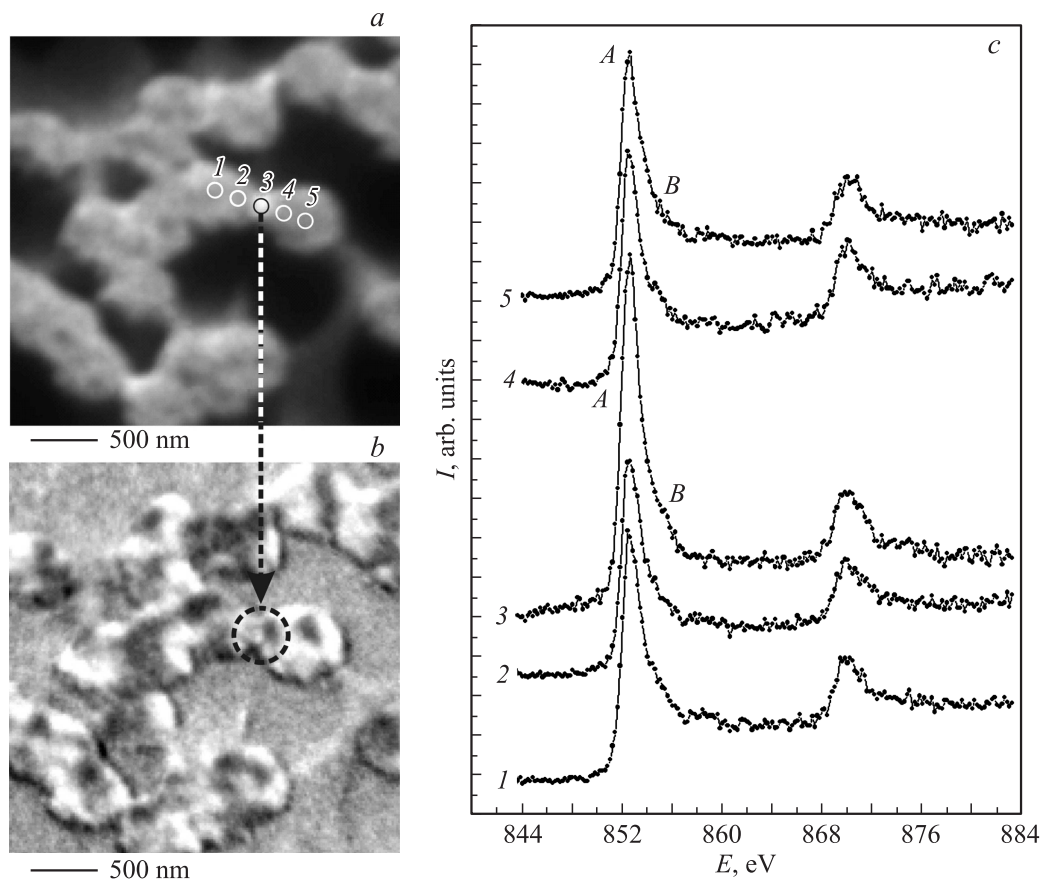
столбикам, чем точки 1–4). Точки 6–9 соответствуют поверхности отдельных столбиков или столбикам, входящим в состав небольших групп. Точка 10 расположена посередине достаточно крупного островкового объединения.

На рис. 2, b приведена подборка XANES Ni L<sub>2,3</sub>-спектров, полученных для указанных точек. Сопоставляя наблюдаемые спектральные особенности A и C с данными для эталонных образцов (рис. 1), можно прийти к выводу, что отдельные столбики состоят из металлического никеля, что подтверждает вывод, сделанный при рассмотрении „интегрального“ спектра. При этом интенсивность спектра от отдельного столбика не зависит от количества столбиков, его окружающих, если мы рассматриваем небольшие скопления этих образований. В случае же „островкового“ образования столбиков (точка 10) интенсивность спектра возрастает в несколько раз (рис. 2), что, вероятно, связано с наличием существенно большего количества атомов никеля в пределах обозначенной области.

В точках, располагающихся вне массивов столбиков (1–5), интенсивность спектра значительно ниже, при этом основной пик сдвинут в сторону более высоких энергий на ~0.6 eV (рис. 2). С учетом слабой интенсивности спектра и его наблюдаемого энергетического сдвига поведение пика A представляется возможным объяснить нахождением в пространстве между столби-



**Рис. 3.** Динамика изменения относительной интенсивности главного края поглощения XANES Ni L<sub>2,3</sub>-спектров при смещении вдоль гетерограницы Ni-столбик/SiO<sub>2</sub>-матрица. На вставке — PEEM-изображение участка изученной поверхности. Точками отмечены области поверхности, для которых были получены спектры.



**Рис. 4.** РЕЕМ-изображение (а), распределение остаточной намагниченности (b) и спектры XANES Ni  $L_{2,3}$  (c), полученные от отдельных столбиков и перегородки между ними.

ками окисленных форм никеля в небольшом количестве (ввиду слабой интенсивности спектров). Известно, что диоксид кремния обладает высокой адсорбционной способностью. По-видимому, в условиях контакта  $\text{SiO}_2$  с электролитом, содержащим гидратированные катионы никеля  $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$ , происходит их хемосорбция с образованием прочных оловых и оксоловых связей с поверхностными атомами кислорода. В работе [25] было показано, что при добавлении порошка  $\text{SiO}_2$  в водный раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  на поверхности диоксида кремния формируются силикаты и гидроксид  $\text{Ni}(\text{II})$ . Поэтому не исключено, что и в данном случае формирующиеся наноструктуры плохо растворимых силикатных и гидроксидных форм никеля (II) не удаляются с поверхности  $\text{SiO}_2$  при промывке образцов водой (после их удаления из электролита электрохимического осаждения).

Более точная идентификация соединений никеля (II) на поверхности  $\text{SiO}_2$ -матрицы между массивами сформированных Ni-столбиков требует проведения дополнительных исследований. Решение такой задачи возможно при изучении  $K$ -краев поглощения XANES атомов кислорода либо с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дающего точное представление об энергии связи основных уровней атомов, составляющих изучаемый поверхностный нанослой.

Метод РЕЕМ позволяет проследить эволюцию главного пика поглощения  $L_{2,3}$  никеля при исследовании гетерограницы Ni-столбик/ $\text{SiO}_2$ -матрица (рис. 3). XANES Ni  $L_{2,3}$ -спектры получены с участков поверхности диаметром  $\sim 80$  nm в точках 1–6 (вставка на рисунке). Точки 1–4 расположены на удалении от столбика Ni, точка 5 — на гетерогранице металл/ $\text{SiO}_2$ , а точка 6 — на поверхности столбика. Спектры точек 5 и 6 схожи со спектром эталонного металлического никеля (рис. 1). Рассмотрение динамики изменения пика А также свидетельствует о наличии на поверхности  $\text{SiO}_2$  наноструктур окисленных форм никеля (II). С приближением к области столбика металла относительная интенсивность пика растет, что свидетельствует об увеличении общей концентрации атомов никеля. Так, вблизи столбика ( $\sim 100$  nm) вклад никеля более заметен и интенсивность пика А в точке 4 существенно выше, чем в точках 1–3.

В заключение приведем данные, полученные при изучении перегородки, соединяющей столбики металла (рис. 4). Области поверхности 1, 2, 4 и 5 диаметром  $\sim 100$  nm представляют собой участки столбиков (рис. 4, а), соединенных перегородкой, для которой также был получен спектр XANES Ni  $L_{2,3}$  (область 3). Полученные данные подтверждают выводы, сделанные ранее, о том, что поверхность металлических столбиков

практически не окислена. Это можно заключить по положению пика  $A$ , а также по однокомпонентности края  $L_2$  (868–874 eV). Ввиду слабой интенсивности спектров (что вызвано весьма малыми областями поверхности) компонента  $C$ , свойственная металлическому никелю, не наблюдается. В то же время небольшой наплыв в области, отстоящей на  $\sim 2$  eV от главного максимума  $A$ , свидетельствует скорее о вкладе поверхностных нанослоев в спектр, полученный из области диаметром  $\sim 100$  nm [24], нежели о существенном окислении поверхности столбика. Наблюдаемое увеличение относительной интенсивности основного пика  $A$  спектра, полученного для перегородки (область 3, рис. 4,  $a$  и  $c$ ), по сравнению с интенсивностью спектров участков поверхности столбиков (области 1, 2, 4, 5) может быть связано с увеличением количества атомов никеля в области перегородки, находящейся между двумя столбиками.

В дополнение на рис. 4,  $b$  мы привели картину распределения остаточной намагниченности той же области, что и на микроскопическом изображении (рис. 4,  $a$ ). Как отмечалось ранее в работе [16], распределение областей одинаковой намагниченности (светлые и темные тона) показывает, что область массива столбиков в целом нейтральна при комнатной температуре и без приложенного магнитного поля. Также и область перегородки остается в целом нейтральной (рис. 4,  $b$ ).

#### 4. Заключение

В работе продемонстрирована эффективность применения метода фотоэмиссионной электронной микроскопии (ПЭЕМ) с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения для характеристики массивов субмикронных столбиков никеля, электрохимически осажденных в пористую структуру  $\text{SiO}_2$  на поверхности пластин кристаллического кремния. Показано, что столбчатые структуры в порах, а также соединительные перегородки между столбиками образованы фазой массивного никеля, который устойчив к процессам окисления атмосферным кислородом воздуха. По-видимому, это связано как с плотной микроструктурой формируемого осадка (отсутствием микро- и нанопор в металле), так и с его капсулированием химически стойким диоксидом кремния. Показано, что на гетерогранице  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  не происходит образования фаз промежуточных соединений (силицидов и оксидов никеля), в то время как на поверхности  $\text{SiO}_2$ -матрицы регистрируются окисленные формы  $\text{Ni}(\text{II})$ . Последние предположительно можно связать с его силикатными и гидроксидными поверхностными соединениями, образующимися в результате процессов хемосорбции  $\text{Ni}(\text{II})$  в растворах электрохимического осаждения.

Авторы благодарны за ценные идеи и обсуждения В.А. Терехову и Э.П. Домашевской (Воронежский государственный университет).

#### Список литературы

- [1] Y. Imry. In: Nanostructures and mesoscopic systems/ Eds W.P. Kirk, M.A. Reed. Academic, NY (1992). P. 11.
- [2] H. Shang, G. Cao. In: Springer handbook of nanotechnology / Ed. B. Brushan. Springer, Berlin (2007). P. 161.
- [3] D. Fink, D. Sinha, J. Opitz-Coutureau, A.V. Petrov, S.E. Demyanov, W.R. Fahrner, K. Hoppe, A.K. Fedotov, L.T. Chadderton, A.S. Berdinsky. In: Physics, chemistry and application of nanostructures (Reviews and short notes to nanomeeting-2005)/ Eds V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific, Singapore (2005). P. 474.
- [4] J. Fedotova, D. Ivanou, Y. Ivanova, A. Fedotov, A. Mazanik, I. Svito, E. Streltsov, A. Saad, S. Tyutyunnikov, T.N. Koltunowicz, S. Demyanov, V. Fedotova. Acta Phys. Pol. A **120**, 133 (2011).
- [5] Yu.A. Ivanova, D.K. Ivanou, A.K. Fedotov, E.A. Streltsov, S.E. Demyanov, A.V. Petrov, E.Yu. Kaniukov, D. Fink. J. Mater. Sci. **42**, 9163 (2007).
- [6] O. Seifarth, R. Krennek, I. Tokarev, Y. Burkov, A. Sidorenko, S. Minko, M. Stamm, D. Schmeiser. Thin Solid Films **515**, 16, 6552 (2007).
- [7] J. Stohr. NEXAFS spectroscopy. Springer, Berlin (1996). 403 p.
- [8] S. Hufner. Very high resolution photoelectron spectroscopy. Springer, Berlin (2007). 409 p.
- [9] E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yurakov, S.V. Ryabtsev, O.A. Chuvenkova, V.M. Kashkarov, S.Yu. Turishchev. J. Electron Spectroscopy Related Phenom. **156–158**, 340 (2007).
- [10] V.A. Terekhov, S.Yu. Turishchev, K.N. Pankov, I.E. Zanin, E.P. Domashevskaya, D.I. Tetelbaum, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, D.E. Nikolichev, S.Yu. Zubkov. Surf. Interface Anal. **42**, 891 (2010).
- [11] Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, С.Ю. Турищев, Д.А. Кояда, Н.А. Румянцева, Ю.П. Першин, В.В. Кондратенко, N. Appathurai. ФТТ **55**, 3, 577 (2013).
- [12] Э.П. Домашевская, С.А. Сторожиков, С.Ю. Турищев, В.М. Кашкар, В.А. Терехов, О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, С.Л. Молодцов. ФТТ **50**, 1, 135 (2008).
- [13] Э.П. Домашевская, А.В. Чернышев, С.Ю. Турищев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Д.Е. Марченко. ФТТ **55**, 6, 1202 (2013).
- [14] D.K. Ivanou, E.A. Streltsov, A.K. Fedotov, A.V. Mazanik, D. Fink, A. Petrov. Thin Solid Films **490**, 2, 154 (2005).
- [15] Yu.A. Ivanova, D.K. Ivanou, E.A. Streltsov, A.K. Fedotov. Mater. Sci. Eng. B **147**, 2–3, 271 (2008).
- [16] С.Ю. Турищев, Е.В. Парина, Ю.А. Федотова, А.В. Мазаник, А.К. Федотов, П.Ю. Апель. Конденсированные среды и межфазные границы **15**, 1, 54 (2013).
- [17] Рентгеновская оптика и микроскопия/ Под ред. Г. Шмалья, Д. Рудольфа. Пер. с англ. Мир, М. (1987). 464 с.
- [18] Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Изд-во ЛГУ, Л. (1971). 132 с.
- [19] <http://www.alfa.com>
- [20] [www.chempur.de](http://www.chempur.de)
- [21] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Luning, J. Stohr, R.L. White. Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001).
- [22] L.A. Montoro, M. Abbate, E.C. Almeida, J.M. Rosolen. Chem. Phys. Lett. **309**, 14 (1999).
- [23] S.J. Naftel, I. Coulthard, T.K. Sham, D.-X. Xu, L. Erickson, S.R. Das. Appl. Phys. Lett. **74**, 19, 2893 (1999).
- [24] K. Amemiya, E. Sakai, D. Matsumura, H. Abe, T. Ohta. Phys. Rev. B **72**, 201404 (R) (2005).
- [25] P. Burattin, M. Che, C. Louis. J. Phys. Chem. B **103**, 6171 (1999).