

13,12

Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием

© Т.С. Картапова¹, О.Р. Бакиева¹, В.Л. Воробьев¹, А.А. Колотов¹, О.М. Немцова¹,
Д.В. Сурнин¹, Г.М. Михеев², Ф.З. Гильмутдинов^{1,¶}, В.Я. Баянкин¹

¹ Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

² Институт механики УрО РАН,
Ижевск, Россия

¶ E-mail: ftiran@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2016 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии протяженных тонких структур энергетических потерь электронов и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены химический состав, межатомная химическая связь и особенности атомной структуры наноразмерных углеродных пленок на поверхности железа, полученных магнетронным напылением, до и после ионно-лучевого перемешивания. В зоне ионно-лучевого перемешивания обнаружены структурные неоднородности и нестехиометрические карбиды железа. Определены параметры локальной атомной структуры сверхтонкого поверхностного слоя и переходной области „углеродная пленка–металл“.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-180765) и проекта УМНИК, дог. № 9302 ГУ2015.

DOI: 10.21883/FTT.2017.03.44176.315

1. Введение

Углеродные пленки, в том числе пленки аморфного, наноструктурированного и алмазоподобного углерода, находят широкое применение в качестве износостойких покрытий для жестких дисков, оптических устройств, а также в полупроводниковых технологиях и электрохимических приложениях [1–2]. Универсальность углеродных материалов определяется их структурой и характером межатомных связей, в частности зависимостью их физических свойств от соотношения sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода [3]. Среди практических приложений представляют интерес тонкие углеродные пленки на металлических поверхностях, которые могут обладать рядом полезных функциональных свойств в сочетании с высокими механическими характеристиками [4–8]. В частности, прогнозируется их высокая коррозионная стойкость [9]. Среди множества методов формирования покрытий и пленок с заданными свойствами перспективными являются методы ионно-лучевой обработки [10], в частности воздействие потоком высокоэнергетичных ионов на предварительно нанесенные магнетронным способом на поверхность мишени нанослой легирующего вещества, что позволяет формировать наноразмерные покрытия с высокой адгезией к подложке. При этом ионная бомбардировка существенно влияет на структуру углеродных пленок и характер межатомного взаимодействия, что, в свою очередь, определяет их свойства. Ранее в [11] нами было показано, что бомбардировка ионами Ag^+ тон-

ких углеродных пленок на поверхности армко-железа приводит к улучшению механических и коррозионных свойств. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, процессы формирования наноразмерных углеродных и смешанных углеродно-карбидных покрытий на металлических поверхностях при ионно-лучевом перемешивании компонентов поверхностного слоя изучены недостаточно. В связи с этим целью данной работы явилось комплексное исследование поверхностно-чувствительными методами химического состава, межатомных химических связей, атомной и локальной атомной структуры тонких углеродных пленок, сформированных на поверхности железа методом магнетронного напыления с последующей ионно-лучевой обработкой потоком высокоэнергетичных ионов Ag^+ .

2. Техника эксперимента

Образцы армко-железа представляли собой пластины с размерами $9 \times 9 \times 2$ мм, поверхность которых подвергали механической шлифовке, полировке с использованием полирующих паст и последующей очистке промывкой в органических растворителях в ультразвуковой ванне. Образцы были подвергнуты термообработке при температуре 923 К в течение 0.5 h в вакууме $\sim 10^{-4}$ Pa.

Пленки углерода на поверхности армко-железа были осаждены методом магнетронного напыления на постоянном токе с использованием графитовых мишеней в установке „Катод-1М“ при температуре подложки 473 К.

Остаточное давление в камере напыления составляло 10^{-4} Па. Напуск аргона производился до рабочего давления $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Толщина пленок была измерена на микроинтерферометре МИИ-4, а также методом АСМ на контрольных образцах, и составила в среднем 30–35 нм. Полученные пленки визуально имели темно-серый блестящий цвет и обладали стойкостью к истиранию.

Ионно-лучевое перемешивание пленок углерода проводили бомбардировкой ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ с дозами $D = 5 \cdot 10^{16}$ и 10^{17} ион/см² вертикально к поверхности мишени в установке на базе сверхвысоковакуумного поста УСУ-4 с плазменным источником ионов с ненакаливаемым катодом импульсно-периодического действия „Пион-1М“ с длительностью импульса 1 мс, частотой следования импульсов 100 Гц и плотностью тока в импульсе 100 А/см². Параметры облучения выбраны с тем условием, чтобы глубина ионного распыления не превысила толщину углеродной пленки, при этом проективный пробег достигал или превышал границу раздела пленка/подложка. Проективный пробег ионов Ar^+ в графите при кинетической энергии ионов 30 кэВ составляет ~ 25 нм [12] и, таким образом, соизмерим с исходной толщиной напыленных пленок.

В процессе облучения с помощью термопары контролировалась температура образцов, до которой происходил их разогрев под действием ионного пучка. Температура образцов в конце облучения с выбранными дозами не превышала 80 °С и 140 °С соответственно. Остаточное давление в камере облучения составляло 10^{-4} Па, давление аргона высокой чистоты при имплантации достигало 10^{-1} Па. После облучения изначально темно-серая поверхность покрытий приобретала светло-бежевый оттенок, блеск и прозрачность.

Химический состав углеродных пленок исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS с использованием AlK_{α} -излучения (1486.6 эВ) в сочетании с послойным травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 А/см² (скорость травления ~ 1 нм/мин). Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляла $\pm 3\%$ от измеряемой величины.

Исследования локальной атомной структуры сверхтонкого поверхностного слоя и переходного слоя „пленка/подложка“ проведены методом анализа протяженных тонких структур энергетических потерь электронов (EELFS — Extended Energy Loss Fine Structure) [13–15]. Данный метод, так же как и XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) исследования, позволяет определять параметры локального атомного окружения. Однако, в отличие от XAFS, использование возбуждения внутреннего уровня атома электронным ударом позволяет варьировать глубину анализа, изменяя энергию возбуждения, а также определять параметры локального окружения относительно атома легкого элемента. Протяженные тонкие структуры спектров энергетических потерь электронов

за $M_{2,3}$ краем возбуждения железа и К краем возбуждения углерода были получены в геометрии обратного рассеяния вторичных электронов от поверхности образца, в интегральном режиме (режим ВВМ — Beam Brightness Modulation) на Оже-микросонде JAMP-10S (JEOL). Анализ EELFS спектров железа и углерода проводился с использованием методики [14,15].

Спектры комбинационного рассеяния света пленок снимались с помощью спектрометра HORIBA Jobin Yvon HR800 с использованием гелий-неонового лазера ($\lambda_{\text{ex}} = 632.8$ нм) и объектива со 100-кратным увеличением (100X). Диаметр лазерного пучка — 5 мкм, время экспозиции — 5 с.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведены концентрационные профили распределения элементов в приповерхностных слоях образцов армо-железа с нанесенной пленкой углерода и после ее облучения ионами аргона. В результате облучения происходит „размытие“ исходных профилей элементов и формирование переходного слоя протяженностью не менее 20 нм с взаимным проникновением атомов углерода в подложку и атомов железа в пленку, а также смещение границы раздела „пленка/подложка“ к поверхности. Смещение границы раздела к поверхности обусловлено частичным распылением слоя углерода ионной бомбардировкой.

Ранее в [11] нами было показано, что наилучшие результаты коррозионно-электрохимического поведения армо-железа с углеродным покрытием в нейтральных и кислых средах показывают образцы, облученные ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ и дозой 10^{17} ион/см². Поэтому в данной работе проведены подробные исследования углеродных пленок, модифицированных именно при этих параметрах.

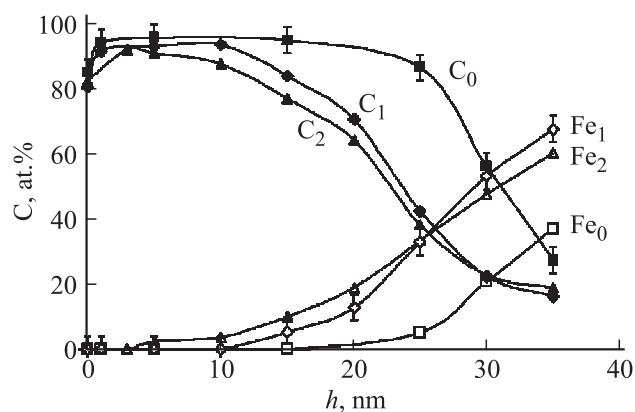


Рис. 1. Распределение элементов в поверхностных слоях армо-железа с поверхностной пленкой углерода в исходном состоянии (0) и после облучения ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ, $D = 5 \cdot 10^{16}$ (1), 10^{17} ион/см² (2).

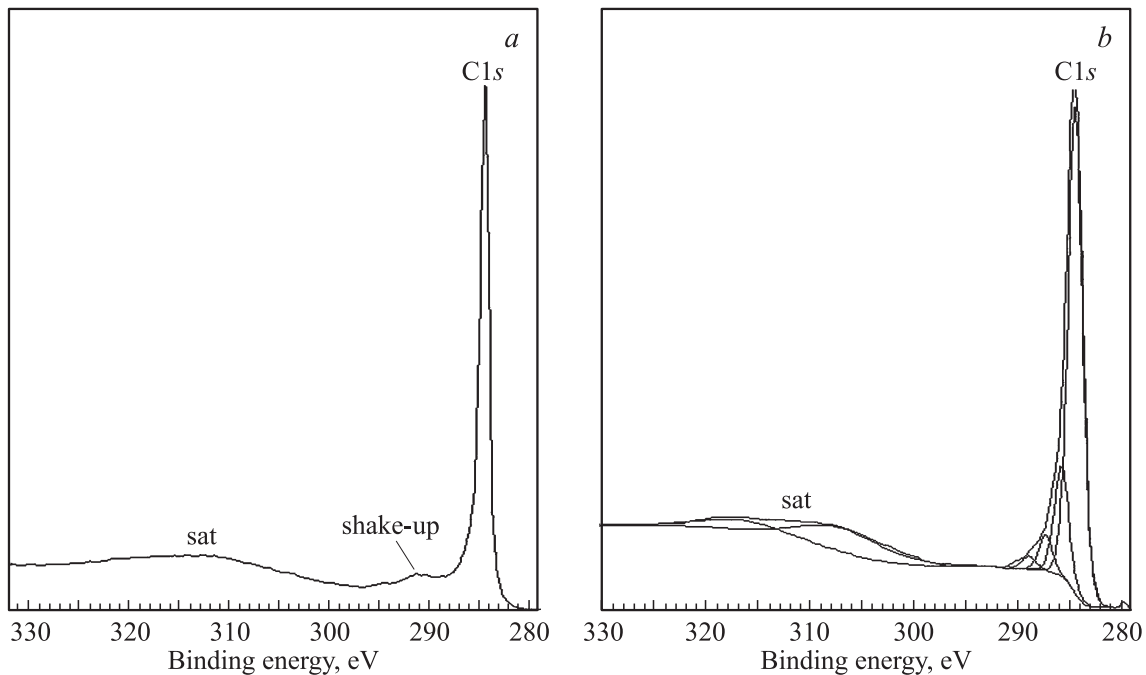


Рис. 2. C1s-спектр высокоориентированного пиролитического графита (а) и углеродного покрытия на железе после ионного облучения (b) с сателлитной структурой.

C1s-спектр поверхности ионно-модифицированной углеродной пленки с областью плазменных потерь отличается от спектра эталонного высокоориентированного графита уширением основного пика с асимметрией в сторону более высоких значений энергии связи и изменением структуры сателлита плазменных потерь (рис. 2). Полная ширина на половине высоты (ПШПВ) основного пика возрастает от значения 1.05 eV для графита до 1.59 eV для углеродной пленки до облучения и до 1.86 eV для углеродной пленки после ионной бомбардировки. Появляется плазменный пик в области энергий связи 318–320 eV, который может быть связан с наличием sp^3 -гибридизованного углерода и с разупорядоченностью структуры пленки. Данный пик потерь наиболее выражен для ионно-облученных пленок.

Подробный послойный анализ рентгеновских фотоэлектронных C1s-спектров углеродных пленок с использованием данных эталонных образцов и справочных данных [16,3] показал, что углерод в пленке и на границе раздела „пленка/подложка“ находится в нескольких химически неэквивалентных состояниях (рис. 3). Пик с $E_b = 284.6$ eV соответствует углероду в связи C–C (sp^2 -гибридизация) и характерен для графита и графитоподобных структур. Пик с $E_b = 286$ eV может быть отнесен к углероду в химической связи, характерной для структуры алмаза (sp^3 -гибридизация) или разупорядоченного углерода [3]. Уширение спектров C1s углеродных пленок на железе, по сравнению с пиролитическим графитом, связано главным образом с появлением и ростом именно этого пика. Одновременно

в спектре сателлита плазменных потерь наблюдается компонента на $E_b = 318–320$ eV. Вблизи границы раздела „C/Fe“ ее относительная интенсивность максимальна. Слабоинтенсивные пики спектра C1s в области 287–289 eV — фотоэмиссия от атомов углерода, взаимодействующих с кислородом. Пик с $E_b = 283.5$ eV относится к углероду в химической связи с железом — C–Fe. Химическое взаимодействие углерода с железом с образованием C–Fe связей наблюдается на границе „пленка/подложка“ еще до ионно-лучевой обработки. В результате ионного облучения доля углерода в связи C–Fe существенно возрастает, а вблизи границы раздела „пленка/подложка“ становится преобладающей. Это позволяет предположить, что в результате ионной бомбардировки в зоне перемешивания могут возникать карбиды железа, а учитывая, что химический состав анализируемого слоя в целом неоднороден и материал подвергался ионной бомбардировке, следует ожидать возникновения соответствующих структурных неоднородностей переменного состава. В целом из анализа C1s спектров и их сателлитов следует вывод о разупорядоченности структуры углеродных пленок и наличия в них sp^3 -гибридизованного углерода до 18–20% от общего количества.

Рентгеноструктурные исследования образцов в геометрии скользящего пучка ($\alpha = 0.1^\circ$) с расчетной глубиной анализа 50–70 nm, захватывающей углеродную пленку и прилегающую область материала подложки, показали, что после облучения ионами Ag^+ рефлексы структуры α -Fe сдвигаются в сторону меньших углов с размытием их левых „крыльев“ в эту же область

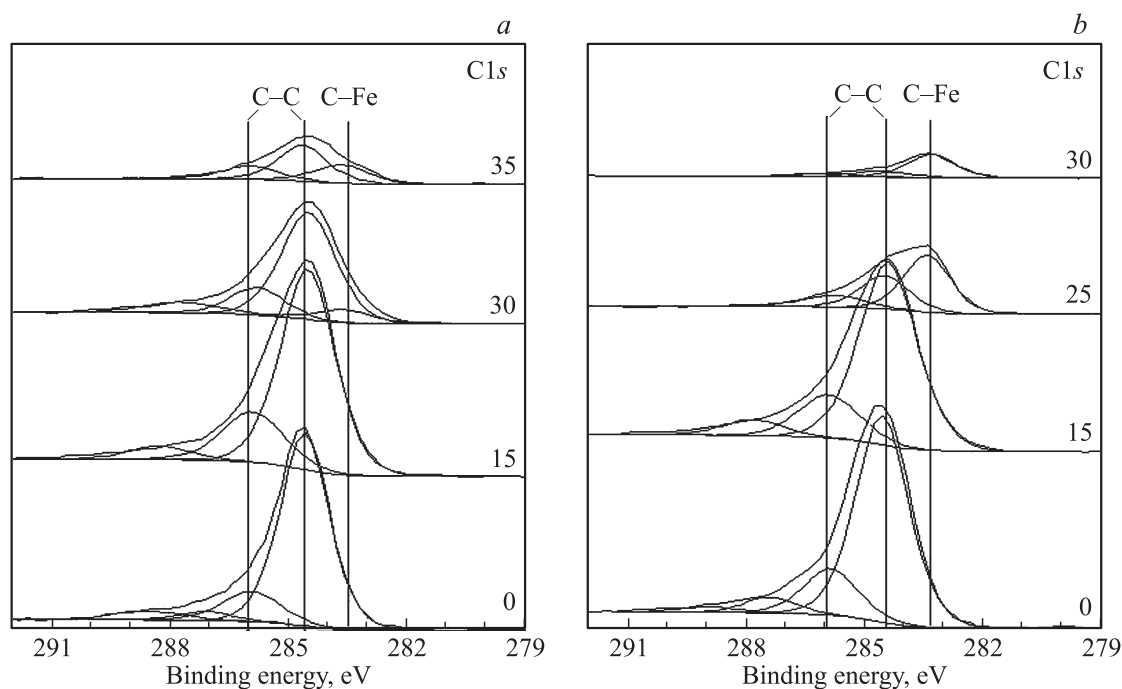


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры C1s углеродной пленки на армко-железе до (a) и после облучения (b) ионами аргона ($E_i = 30 \text{ keV}$, $D = 10^{17} \text{ ion/cm}^2$). Цифры справа — глубина от поверхности (nm).

(рис. 4). Это может быть связано с увеличением параметра решетки $\alpha\text{-Fe}$ в результате внедрения углерода в материал подложки, а также с возникновением структурных неоднородностей в зоне ионно-лучевого перемешивания. Важно отметить, что признаков упо-

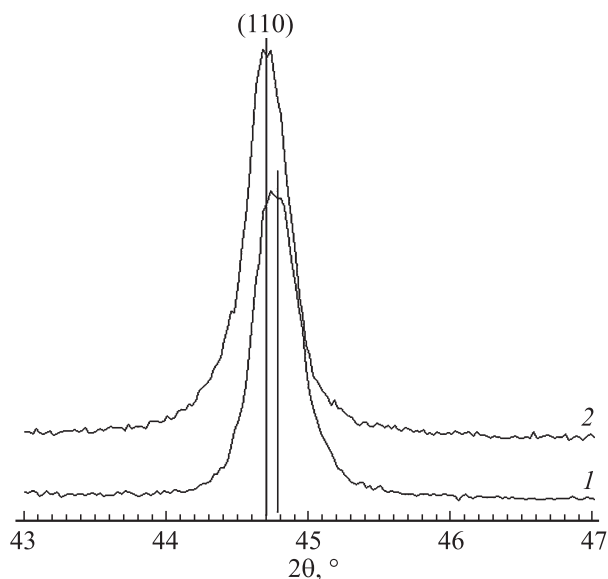


Рис. 4. Участок дифрактограммы поверхностных слоев армко-железа с пленкой углерода до (1) и после (2) ионного облучения ($E_i = 30 \text{ keV}$, $D = 10^{17} \text{ ion/cm}^2$). Съемка в геометрии скользящего пучка (фиксированный угол между первичным пучком и поверхностью образца $\alpha = 0.1^\circ$, глубина анализа 50–70 nm).

рядоченной структуры графита на дифрактограммах исследованных образцов не выявлено. Таким образом, данные РСА согласуются с выводами результатов РФЭС о разупорядоченности углеродных пленок, возникновении неоднородностей структуры на границе раздела „пленка/подложка“ и возможном образовании карбидов железа переменного состава.

При этом остается открытым вопрос о локальной атомной структуре сверхтонкого поверхностного слоя (до 3 nm), состоящего, по данным РФЭС, преимущественно из углерода (рис. 1), и структуре переходного слоя.

Исследования локальной атомной структуры поверхности углеродной пленки до и после ионно-лучевого облучения ионами Ar^+ проведены методом EELFS спектроскопии. Получены EELFS спектры за K краем возбуждения углерода при энергии падающего электронного пучка 1700 eV, что соответствует глубине анализа не более 5 nm. В результате анализа K–EELFS спектров углерода определены параметры локального атомного окружения относительно атома углерода в пределах первой координационной сферы (табл. 1). Полученные результаты показывают, что после ионной бомбардировки межатомное расстояние углерод–углерод увеличивается до 1.5 Å. Эта величина не характерна для структуры графита и может быть связана с тем, что в поверхностном слое, подвергнутом ионной бомбардировке, углерод находится в разупорядоченном состоянии. При этом до ионного облучения межатомное расстояние C–C в первой координационной сфере соответствовало значению для графита.

Локальная атомная структура переходного слоя „пленка/подложка“ исследована после удаления внешнего углеродного слоя до глубины 35 нм травлением ионами аргона с энергией 4 keV с плотностью тока $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ при угле падения 45° к поверхности. С учетом проективного пробега и угла падения ионов расчетная средняя глубина внедрения ионов аргона в мишень составляет ~ 2.3 нм от поверхности. Параметры воздействия при ионном травлении существенно „мягче“ соответствующих параметров, используемых при ионно-лучевом перемешивании (энергия ионов в 8 раз меньше, а плотность ионного тока в 3.3 раза меньше). Поэтому данные условия травления не оказывают заметного влияния на результат ионно-лучевого перемешивания углеродной пленки и железа при бомбардировке аргоном с энергией 30 keV вертикально к поверхности мишени.

M2,3–EELFS спектры железа были получены при энергии падающих электронов 1100 eV и 2300 eV, что обеспечило глубину анализируемого слоя поверхности образцов около 3 нм и 10 нм соответственно. Анализ полученных спектров позволил определить межатомные расстояния и параметры их дисперсии для пар атомов железо–углерод (табл. 2). Показано, что с увеличением

Таблица 1. Параметры локальной атомной структуры (межатомное расстояние $R_{\text{C-C}}$ и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $1/3\langle\Delta R^2\rangle$) сверхтонких поверхностных слоев исследуемых объектов

Образец	Вид данных	$R, \text{Å}$	$1/3\langle\Delta R^2\rangle, \text{Å}^2$
Эталон Fe_3C	Экспериментальные данные	3.1	0.003
	Кристаллографические данные (цементит)	3.1224	0.00295
Пленка C/Fe до ионного облучения	Экспериментальные данные	1.4	0.003
	Кристаллографические данные (графит)	1.418	0.0026
Пленка C/Fe после ионного облучения	Экспериментальные данные	1.5	0.003

Таблица 2. Параметры локальной атомной структуры (межатомное расстояние $R_{\text{Fe-C}}$ и параметры среднеквадратичного отклонения атомов $1/3\langle\Delta R^2\rangle$) переходного слоя пленка/подложка

Глубина анализа, нм	$R_{\text{Fe-C}}, \text{Å}$	$1/2\langle\Delta R^2\rangle, \text{Å}^2$
3	1.9	0.06
10	2.2	0.08

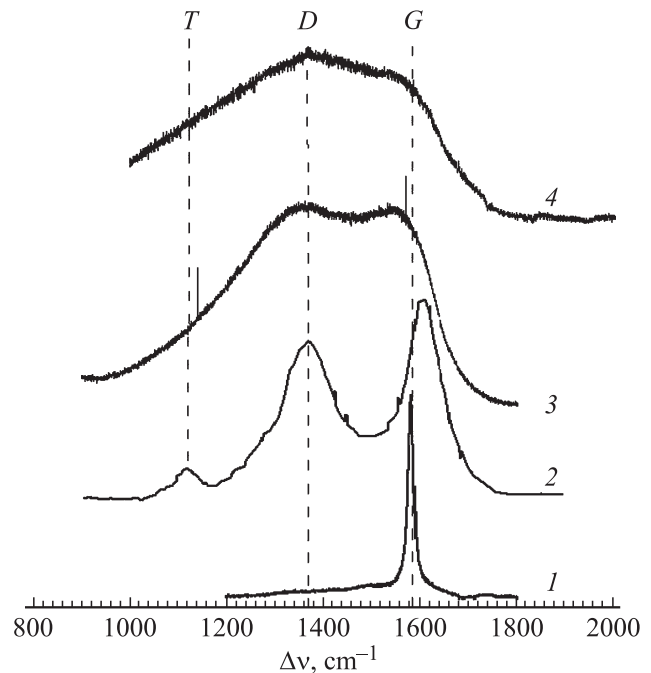


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света высокоориентированного графита (1), разупорядоченного графита (угольный электрод) (2), магнетронной пленки углерода на железе (3) и пленки, дополнительно облученной аргоном $E_i = 30 \text{ keV}$, $D = 10^{17} \text{ ion}/\text{cm}^2$ (4).

глубины анализа возрастает межатомное расстояние для пары атомов железо–углерод, что может свидетельствовать об уменьшении содержания углерода по глубине переходного слоя. Кроме того, данные значения отличаются от межатомных расстояний для стехиометрических соединений железа с углеродом: например, для Fe_3C межатомное расстояние Fe–C составляет 2.0 Å . Поэтому полученные результаты позволяют предположить, что на границе раздела пленка/подложка после ионно-лучевого перемешивания углерод и железо образуют нестехиометрические соединения переменного состава. Полученные результаты позволяют также предполагать о сильно разупорядоченной структуре анализируемого слоя с отсутствием дальнего порядка, что проявляется в наличии только пика первой координационной сферы на парной корреляционной функции Fe–C.

Для получения более полной картины о нанесенных на поверхность железа углеродных пленках представляет интерес исследование их спектров комбинационного рассеяния света (КРС). На рис. 5 представлены спектры комбинационного рассеяния света углеродных пленок до и после облучения ионами аргона в сравнении со спектрами высокоориентированного пиролитического графита и мелкодисперсного угольного электрода. КРС-спектр (1) эталонного высокоориентированного графита, снятый с графеновой плоскости, верхний тонкий слой с которого был предварительно

удален скотчем, полностью соответствует аналогичным КРС-спектрам, опубликованным в литературе, и состоит из единственного узкого пика G (1582 cm^{-1}) [1,2]. На спектре (2) разупорядоченного графита, вырезанного из угольного электрода высокой чистоты, состоящего из множества микрочастиц, присутствуют две широкие интенсивные полосы G (1600 cm^{-1}) и D (1375 cm^{-1}), которые обусловлены C–C связями и sp^2 -гибридизацией валентных электронов. Согласно [1] положение G пика зависит от структуры материала и возрастает при переходе от структуры графита к нанокристаллическому состоянию. Наличие D -полосы соответствует разупорядоченному углероду. Ее происхождение связывают с нарушением правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченности и разного рода дефектов. Чем выше отношение интенсивностей D/G и ширина полос, тем выше степень разупорядочения. На этом же спектре выделяется полоса в области 1120 cm^{-1} , которая по литературным данным может быть отнесена к T -полосе. Полоса T в литературе объясняется неоднозначно: деформацией графеновых плоскостей, аморфным состоянием, наличием sp^3 -гибридизованного углерода и др. В целом спектр (2) аналогичен спектру сажи (аморфный углерод), приведенному в [17].

КРС-спектр (3) углеродной пленки, полученной магнетронным напылением, представлен двумя сильно размытыми полосами D и G с соотношением интенсивностей $D/G \sim 1$. Кроме того, спектр размыт влево от D -полосы в область низких частотных сдвигов. Малый „провал“ между двумя полосами может быть связан с наличием в этой области ($\sim 1480\text{ cm}^{-1}$) еще одной полосы, относящейся к разупорядоченному sp^3 -гибридизованному углероду. Следует отметить, что аналогичный спектр такой же пленки, нанесенной на ситалловую пластину (когда нет железа и углерода, связанного с ним), представлен более разрешенными пиками D и G . Поэтому есть основание полагать, что слабый провал между этими пиками на спектре углеродной пленки на железной подложке частично связан с формированием полосы от структур C–Fe. Таким образом, согласно данным спектров КРС, пленка углерода, напыленная магнетронным методом, является пленкой, состоящей из разупорядоченного, преимущественно sp^2 -гибридизованного углерода, с незначительной долей sp^3 -углерода. При этом сильное размытие спектра в целом естественно связать с высокой структурной неоднородностью пленки по глубине анализируемого слоя, а также образованием структур Fe–C. Ионная бомбардировка приводит к дальнейшему существенному увеличению степени разупорядочения углеродного слоя (спектр 4). Полосы D и G практически не разрешены, соотношение D/G — выше единицы, а провал между ними полностью отсутствует. Интенсивность спектра левее D -полосы возрастает. На основании этих данных мы можем утверждать о формировании разупорядоченной, вплоть до аморфной, структуры пленки

углерода, находящегося преимущественно в sp^2 -гибридизованном состоянии, а также возрастании доли структур нестехиометрических карбидов железа, что находится в согласии с данными РФЭС границы раздела пленка–подложка.

4. Выводы

По данным РФЭС, углерод по глубине поверхностных слоев находится в нескольких неэквивалентных химических состояниях. На $C1s$ -спектрах углеродных пленок до и после ионной обработки присутствуют признаки, связанные с разупорядочением и наличием sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода. На границе раздела в зоне перемешивания образуются химические связи C–Fe, характерные для карбидов. Методом РСА выявлено образование структурных неоднородностей в переходной области „пленка–металл“. Рефлексы упорядоченной структуры графита на дифрактограммах не обнаружены. Результаты EELFS-спектроскопии позволяют предполагать о сильно разупорядоченной структуре сверхтонкого ($\sim 5\text{ nm}$) поверхностного слоя пленки и переходной области пленка–металл. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, при магнетронном напылении изначально формируется пленка со структурой разупорядоченного углерода с преимущественно sp^2 гибридной структурой. При последующей ионной бомбардировке степень разупорядочения возрастает. Особенности спектров КР в области $\Delta\nu \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ позволяют утверждать об аморфизации углеродного слоя и наличии углерода с sp^3 -гибридизацией валентных электронов.

Список литературы

- [1] A.C. Ferrari, J. Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2477 (2004).
- [2] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng.* **37**, 129 (2004).
- [3] S.T. Jackson, R.G. Nuzzo. *Appl. Surf. Sci.* **90**, 195 (1995).
- [4] А.В. Тюрина, Д.В. Серов, А.Н. Образцов. *Физико-химия поверхности и защита материалов* **45**, 6, 505 (2009).
- [5] А.А. Золотухин, А.Н. Образцов, А.О. Устинов. *ЖЭТФ* **124**, 6, 1291 (2003).
- [6] А. Усеинов, К. Гоголинский. *Наноиндустрия* **5**, 54 (2010).
- [7] М.С. Зибров, А.А. Писарев, Г.В. Ходаченко, Д.В. Мозгрин. *Успехи прикладной физики* **1**, 2, 167 (2013).
- [8] Z. Khalaj, M. Ghoranneviss, E. Vaghri, A. Saghaleni, M. Diudea. *Acta Chim. Slov.* **59**, 2, 338 (2012).
- [9] Ю.В. Плесков, М.Д. Кротова, С.М. Пименов. *Электрохимия* **46**, 3, 333 (2010).
- [10] И.А. Курзина, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев. *Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии*. Изд-во НТЛ, Томск (2008). 324 с.

- [11] С.М. Решетников, О.Р. Бакиева, Е.М. Борисова, В.Л. Воробьев, Ф.З. Гильмутдинов, А.А. Колотов, В.Ф. Кобзиев, В.В. Мухгалин, В.Я. Баянкин, С.Г. Быстров, А.А. Шушков. Коррозия: материалы, защита *11*, 1 (2015).
- [12] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. Изд-во БГУ, Минск (1980). 352 с.
- [13] M. De Crescenzi. *Critic. Rev. Solid State Mater. Sci.* **15**, 3, 279 (1989).
- [14] D. Guu, O. Bakieva, V. Grebennikov, D. Surnin, Y. Ruts. *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena* **182**, 115 (2010).
- [15] Д.Е. Гай, О.Р. Бакиева, Д.В. Сурнин. *Журн. структурн. химии* **52**, 171 (2011).
- [16] В.И. Нефедов. Рентгенгоэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Химия, М. (1984). 256 с.
- [17] С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус, Л.А. Лейтес, Ю.Н. Новиков. *Рос. хим. журнал* **1**, 1, 83 (2006).