

01

Экспериментальное исследование валентной зоны сплавов Ti(NiCu) с различным составом и кристаллической структурой

© Б.В. Сеньковский¹, Д.Ю. Усачёв¹, А.В. Фёдоров¹, А.В. Шеляков², В.К. Адамчук¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

E-mail: senkovskiy@gmail.com

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2011 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована плотность электронных состояний валентной зоны сплавов Ti(NiCu) с различной кристаллической структурой и элементным составом. Установлено, что изменение кристаллического состояния при мартенситном превращении и при переходе из аморфного состояния в кристаллическое не меняет распределения плотности электронных состояний валентной зоны сплавов Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅. Показано, что изменение элементного состава приводит к существенному перераспределению электронной плотности в сплавах системы Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x ($x = 0, 10, 15, 25, 38, 30, 50$ at.%). С увеличением концентрации меди в сплавах Ti(NiCu) уменьшается вклад никелевых d -состояний в окрестности уровня Ферми, d -зона никеля смещается в сторону больших энергий связи, а d -зона меди — в сторону меньших энергий связи.

Работа поддержана грантами РФФИ № 10-08-00580 и № 12-07-00811-а.

1. Введение

Никелид титана (TiNi) и сплавы на его основе, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), находят широкое применение в медицине и инженерных областях [1–3]. Большое внимание уделяется изучению электронной связи между атомами в сплавах с ЭПФ и созданию теории, объясняющей закономерности мартенситных превращений в сплавах на микроскопическом уровне через особенности их электронной структуры [4–9]. Электронная структура сплавов с ЭПФ является предметом интенсивного изучения, поскольку этот вопрос находится на стыке фундаментальной науки и практики.

Основой ЭПФ является термоупругое мартенситное превращение, при котором кристаллическая структура материала меняется бездиффузионным образом. Термоупругие свойства сплавов на основе TiNi существенно зависят от элементного состава. Замещение атомов никеля атомами меди в сплавах Ti(NiCu) приводит к изменению пути мартенситного превращения и понижению характеристических температур мартенситных переходов [2]. Естественным становится вопрос: как связаны особенности кристаллического строения и элементный состав сплавов с ЭПФ с особенностями их электронной структуры? Целью настоящей работы является исследование влияния кристаллической структуры и элементного состава на плотность электронных состояний (ПЭС) валентной зоны сплавов Ti(NiCu) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

2. Особенности эксперимента

Экспериментальные данные были получены в центре синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия)

на российско-германском канале вывода синхротронного излучения с использованием полусферического анализатора Specs Phoibos 150. Базовое давление в исследовательской камере в процессе эксперимента было не выше $1 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Особое внимание было уделено подготовке чистых поверхностей образцов. Сплавы Ti(NiCu) склонны к окислению, так как титан является химически очень активным металлом [10]. Подготовка чистых поверхностей образцов проводилась механическим способом в условиях сверхвысокого вакуума (*in situ*) с помощью алмазного надфиля и щеточки из вольфрамовой проволоки. Чистота поверхности образцов контролировалась по интенсивности линий O 1s и C 1s в обзорном фотоэлектронном спектре при энергии возбуждения $h\nu = 1100$ eV.

Для изучения зависимости ПЭС от кристаллического строения сплавов с ЭПФ были выбраны аморфные и кристаллические образцы сплавов Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅. Для исследования роли элементного состава в ПЭС были выбраны образцы сплавов системы Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x ($x = 10, 15, 25, 30, 38$ at.%), полученные в аморфном состоянии.

Все образцы сплавов Ti(NiCu) были изготовлены в Национальном исследовательском ядерном университете „МИФИ“ (Москва, Россия) [11]. Сплавы были получены в исходно аморфном состоянии сверхбыстрой закалкой из расплава (методом планарного литья) при скорости охлаждения около 10^6 K/s [10,11].

Подвергнутые кристаллизации сплавы Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ обладали способностью к термоупругим мартенситным превращениям. Идентификация кристаллических фаз образцов проводилась с помощью

рентгеновского фазового анализа на порошковом дифрактометре ДРОН-3 с использованием фокусировки по методу Брэгга-Брентано (на отражение). Характеристические температуры мартенситных переходов в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии в лаборатории прочности материалов Санкт-Петербургского государственного университета.

В качестве реперов были взяты образцы сверхчистых металлов (99,99%) — никеля и меди.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Плотность электронных состояний в валентной зоне сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$. Рассмотрим изменения в спектрах XPS валентной зоны чистых металлов никеля и меди при образовании бинарных эквиатомных сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$. Никель и медь имеют гораздо более заполненную d -оболочку, чем титан. Это должно приводить к существенным изменениям электронной структуры d -оболочек никеля и меди при сплавлении с титаном.

Экспериментальные фотоэлектронные спектры валентной зоны сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ и чистых Ni и Cu приведены на рис. 1. Выбор энергии фотонов равной 600 eV обусловлен компромиссом между высокой интенсивностью сигнала и большей чувствительностью к электронной структуре объема, а не поверхности образцов. Спектры Ni и Cu нормированы на концентрацию никеля и меди в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$. Стрелками на рис. 1 отмечено положение главного максимума в спектрах. Основной вклад в XPS-спектры валентной

Основы особенности d -зон никеля и меди в чистых металлах и сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$

Материал	Положение центроида, eV	FWHM главного максимума, eV
Ni	1.4 ± 0.1	2.25
Cu	3.2 ± 0.1	2.3
$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$	1.8 ± 0.1	2.2
$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$	3.72 ± 0.1	1.93

зоны сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ вносят $3d$ -электроны никеля и меди соответственно. Это связано с тем, что сечения фотоионизации оболочек Ni $3d$ и Cu $3d$ значительно превосходят сечения фотоионизации оболочек Ni $4s$, Cu $4s$, Ti $3d$ и Ti $4s$. Соотношение сечений фотоионизации для энергии фотонов 600 eV: $\sigma(\text{Ti } 3d) : \sigma(\text{Ti } 4s) : \sigma(\text{Ni } 3d) : \sigma(\text{Ni } 4s) : \sigma(\text{Cu } 3d) : \sigma(\text{Cu } 4s) = 0.005 : 0.003 : 0.115 : 0.004 : 0.164 : 0.0015$ [12]. Поэтому положение главного максимума в спектрах валентной зоны сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ отражает положение d -зон никеля и меди соответственно. Спектры валентной зоны чистых металлов Ni и Cu в отличие от спектров сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ имеют несимметричный вид, поэтому в данном случае корректнее говорить не о положении максимумов, отражающих плотность d -состояний никеля и меди в валентной зоне, а о положении центров тяжести (центроидов) d -зон никеля и меди. В таблице приведены основные характеристики d -зон никеля и меди в чистых элементах и сплавах: положение центроида валентной зоны и ширина на половине высоты главного максимума (FWHM). Положение центроида валентной зоны вычис-

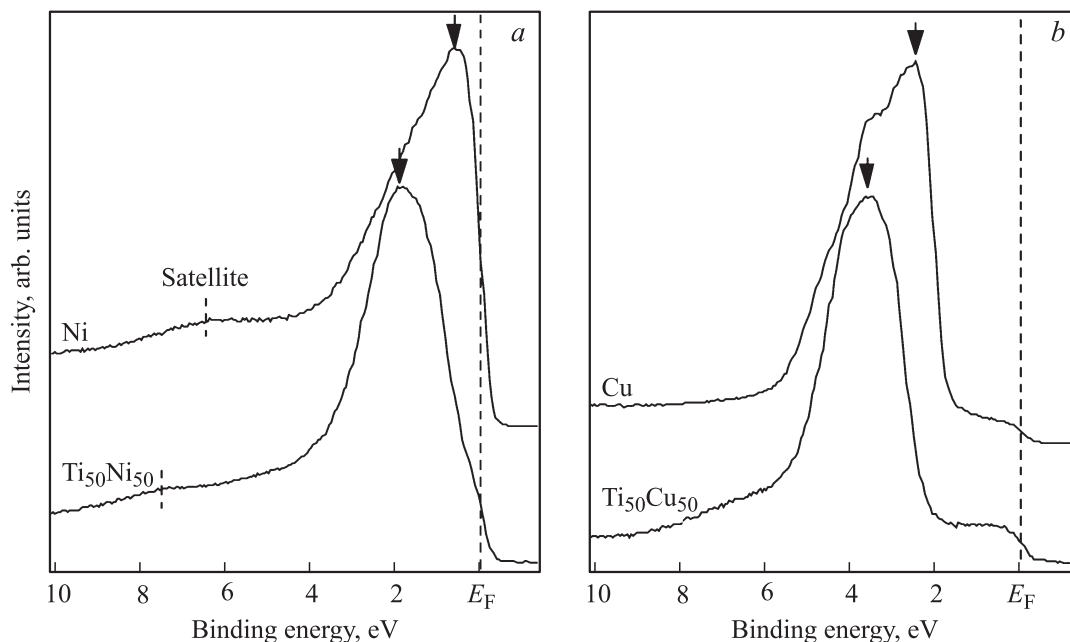


Рис. 1. Спектры XPS валентной зоны чистого никеля и сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ (a) и чистой меди и сплава $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ (b). Спектры чистых металлов нормированы на концентрацию Ni и Cu в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$, $h\nu = 600$ eV.

лялось по площади под спектром, оставшейся после вычитания фона. Фон экстраполировался линейно. В чистой меди 3*d*-зона заметно шире, чем в сплаве Ti₅₀Cu₅₀, тогда как в чистом никеле 3*d*-зона лишь немного шире, чем в сплаве Ti₅₀Ni₅₀. Чем уже энергетическая зона, тем более локализованы электроны в пространстве. Поэтому значительное сужение *d*-зоны меди при сплавлении с титаном свидетельствует о большей локализации *d*-электронов меди в сплаве Ti₅₀Cu₅₀ по сравнению с чистым металлом. Центроиды *d*-зон (см. таблицу) меди и никеля смещаются в сторону больших энергий связи при образовании сплавов Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Cu₅₀ на 0.4 и 0.5 eV соответственно.

Описанное поведение 3*d*-зон никеля и меди при образовании сплавов с титаном в целом согласуется с результатами, полученными в работах [7,8,13]. В настоящей работе особое внимание уделено такому важному параметру, определяющему физические свойства материала, как электронная плотность в окрестности уровня Ферми (обозначенного на рис. 1 как *E_F*). Интенсивность в спектрах XPS напрямую зависит от распределения электронной плотности. В сплаве Ti₅₀Ni₅₀ интенсивность спектра XPS на уровне Ферми ниже, чем в чистом никеле, тогда как в сплаве Ti₅₀Cu₅₀ интенсивность спектра на уровне Ферми выше, чем в чистой меди. Это объясняется тем, что в чистом никеле электронная плотность валентной зоны сосредоточена в окрестности уровня Ферми, при сплавлении с титаном смещение 3*d*-зоны никеля приводит к уменьшению электронной плотности никелевых состояний в окрестности уровня Ферми. В чистой меди 3*d*-зона энергетически отдалена от уровня Ферми, и вклад *d*-электронов меди на уровне Ферми незначителен. При образовании сплава Ti₅₀Ni₅₀ в окрестности уровня Ферми появляется вклад титановых *d*-состояний, что приводит к увеличению интенсивности спектра на уровне Ферми. Анализ ПЭС на уровне Ферми в сплавах Ti(NiCu) приведен далее.

В спектрах XPS валентной зоны никеля и сплава Ti₅₀Ni₅₀ присутствует сателлит, отмеченный на рис. 1. Данный сателлит отвечает конечному состоянию с двумя вакансиями в никелевой *d*-зоне после фотоэмиссии — состоянию с электронной конфигурацией 3*d*⁸4*s*² [14]. При образовании сплава Ti₅₀Ni₅₀ никелевый сателлит сдвигается в сторону больших энергий связи примерно на 1 eV. Это указывает на увеличение энергии конечного состояния 3*d*⁸4*s*² в сплаве по сравнению с чистым никелем.

3.2. Плотность электронных состояний в валентной зоне сплавов Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Cu₅₀ с различным кристаллическим строением. Рассмотрим, какую роль играет кристаллическое состояние сплавов Ti(NiCu) в распределении электронной плотности в валентной зоне. Сплавы Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Cu₅₀ обладают способностью к термоупругим мартенситным превращениям, т.е. эти сплавы могут иметь различную кристаллическую структуру при разных температурах. Это подходящие объекты для анализа влияния различной кристаллической структуры на ПЭС валентной зоны.

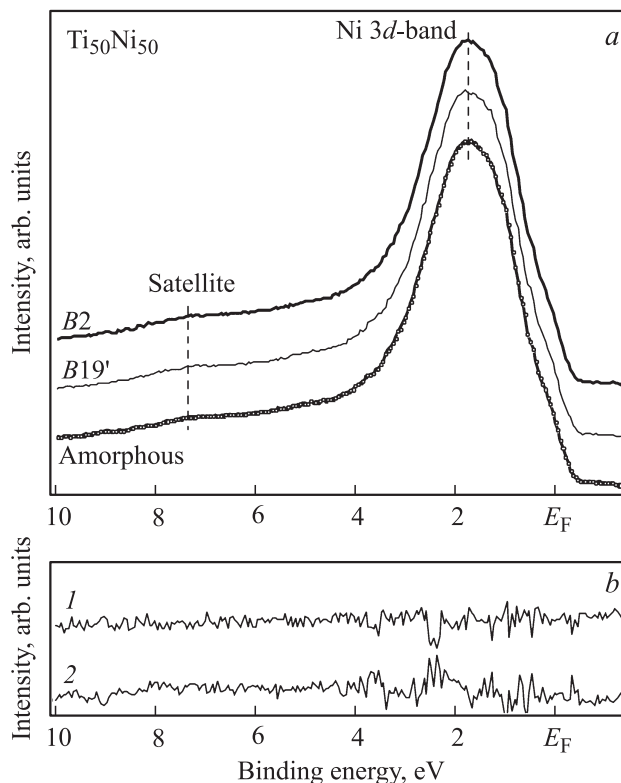


Рис. 2. а) Спектры XPS образца сплава Ti₅₀Ni₅₀ в аморфном состоянии и образца кристаллизованного сплава Ti₅₀Ni₅₀ в аустенитной (B2) и мартенситной (B19') фазах, *hν* = 600 eV. Разности приведенных спектров XPS для фаз B2 и B19' (1) и для фазы B2 и аморфной фазы (2).

Спектры XPS валентной зоны образцов сплава Ti₅₀Ni₅₀ в аморфном и кристаллическом состояниях приведены на рис. 2, а. Аморфное состояние сплава означает отсутствие упорядоченной кристаллической структуры. Кристаллическому сплаву Ti₅₀Ni₅₀ на рис. 2, а отвечают два спектра в разных кристаллических состояниях: с кубической решеткой типа B2 (высокотемпературная фаза — аустенит) и с моноклинной решеткой типа B19' (низкотемпературная фаза — мартенсит). На рис. 2, б приведены разности спектров XPS сплава Ti₅₀Ni₅₀ в различных фазах (B2 и B19'; B2 и аморфной фазе).

Спектр кристаллического образца Ti₅₀Ni₅₀ в мартенситной фазе B19' был получен при комнатной температуре. Обратный мартенситный переход в Ti₅₀Ni₅₀ осуществлялся непосредственно в измерительной камере (*in situ*) нагреванием образца выше температуры конца перехода B19'–B2, равной 54°C, после чего был измерен спектр XPS образца Ti₅₀Ni₅₀ в аустенитной фазе B2. Разность спектров сплава Ti₅₀Ni₅₀ с различными кристаллическими состояниями незначительна — практически на уровне шума (рис. 2, б). Это свидетельствует о том, что структура XPS спектров, отражающая ПЭС валентной зоны, для сплава Ti₅₀Ni₅₀ не зависит от его кристаллического состояния.

На рис. 3, а представлены спектры XPS валентной зоны двух образцов сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ в аморфном и кри-

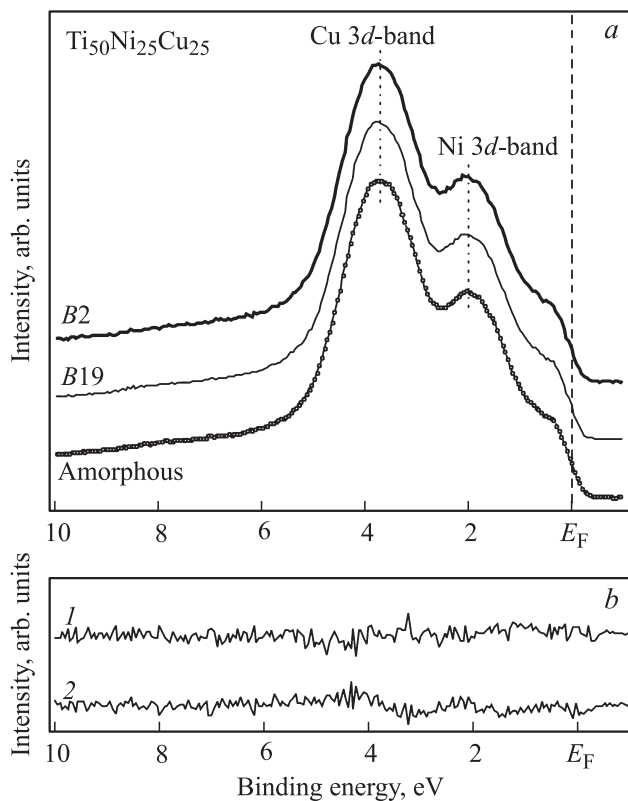


Рис. 3. *a)* Спектры XPS образца сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в аморфном состоянии и образца кристаллизованного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в аустенитной ($B2$) и мартенситной ($B19$) фазах, $h\nu = 600$ eV. *b)* Разности приведенных спектров XPS для фаз $B2$ и $B19$ (1) и для фаз $B2$ и аморфной фазы (2).

сталлическом состоянии. Образцу сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в кристаллическом состоянии отвечают два спектра: в аустенитной фазе $B2$ и мартенситной фазе $B19$. Исходно при комнатной температуре кристаллический образец $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ находился в низкотемпературном состоянии с орторомбической решеткой $B19$, перевод в высокотемпературную фазу $B2$ осуществлялся путем нагревания образца в измерительной камере до температуры выше температуры конца обратного мартенситного перехода, равной 50°C .

В спектре тройного сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ присутствуют два пика, отмеченные пунктирными линиями на рис. 3, *a*, которые генетически связаны с d -зонами никеля и меди. Поскольку в XPS-спектрах двойных сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ главный максимум, определяющий положение d -зон никеля и меди, имеет симметричный вид, положение главного максимума практически совпадает с центроидом d -зон никеля и меди. В сплавах $\text{Ti}(\text{NiCu})$ положения d -зон никеля и меди также можно определять по положению соответствующих максимумов. Энергетическое положение d -зон никеля и меди не зависит от кристаллического состояния сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$. Разности спектров XPS сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ в фазах $B2$ и $B19$, а также в фазе $B2$ и аморфной фазе, приведенные на рис. 3, *b*, малы (практически на уровне

шума). Это указывает на то, что структура XPS-спектров валентной зоны сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ также не зависит от кристаллического состояния. Можно заключить, что перераспределение электронной плотности в валентной зоне сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ при смене кристаллического состояния настолько незначительно, что его невозможно обнаружить с помощью метода XPS.

3.3. Плотность электронных состояний в валентной зоне сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ различного состава. Далее изложены результаты исследования спектров XPS валентной зоны сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ с различным соотношением меди и никеля, полученные с целью выяснения влияния элементного состава на ПЭС валентной зоны тройных сплавов $\text{Ti}(\text{NiCu})$.

На рис. 4 приведены спектры XPS сплавов системы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ ($x = 10, 15, 25, 30, 38$ at.%). Концентрация титана в сплавах одинакова (50 at.%), меняется только соотношение Ni и Cu. Все образцы тройных сплавов были взяты в аморфном состоянии. Спектры нормированы на концентрацию титана по пику $\text{Ti } 2p_{3/2}$. Вертикальными метками на рис. 4 отмечены положения максимумов, генетически связанных с $3d$ -зонами никеля и меди. По мере увеличения концентрации меди растет интенсивность пика, связанного с d -зоной меди, и уменьшается интенсивность пика, связанного с d -зоной никеля. Как обсуждалось выше, положение максимумов в спектрах валентной зоны сплавов $\text{Ti}(\text{NiCu})$ совпадает с положениями центроидов d -зон никеля и меди, поэтому можно отождествлять эти максимумы с энергетическим положением d -зон никеля и меди в тройных сплавах с титаном. На рис. 5 представлено энергетическое положение d -зон никеля и меди в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ в зависимости от состава. В рассмотрение включены и двойные сплавы $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ и $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$. Видно, что по

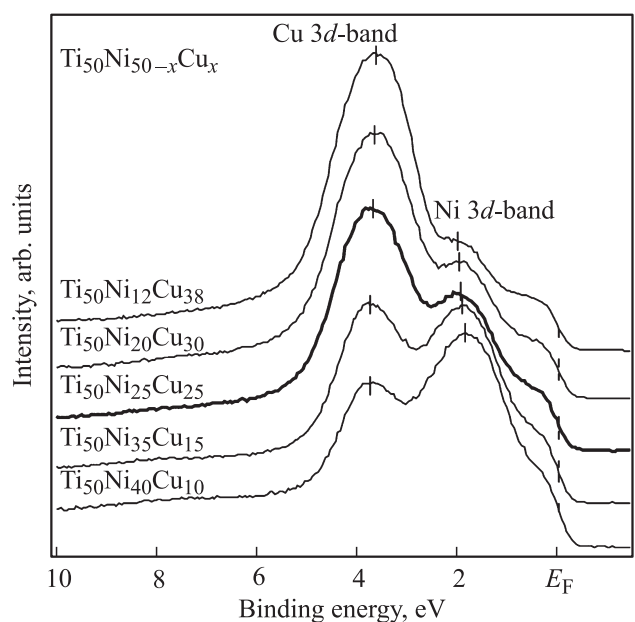


Рис. 4. Спектры XPS образцов сплавов $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ ($x = 10, 15, 25, 30, 38$ at.%), $h\nu = 600$ eV.

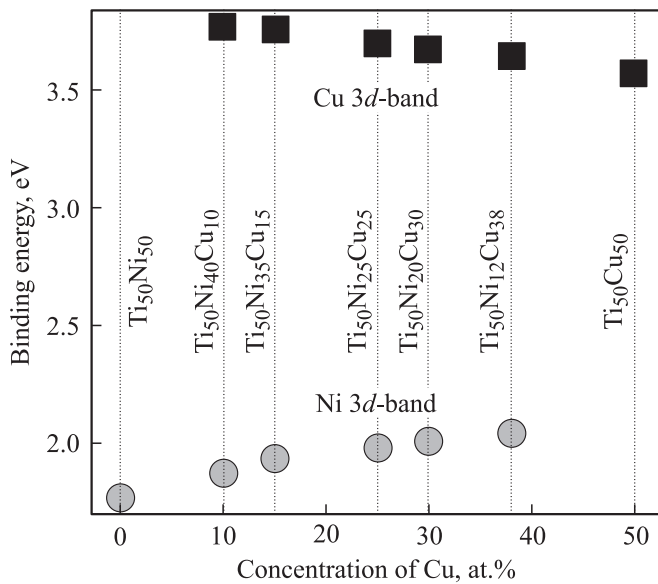


Рис. 5. Энергетическое положение 3d-зон никеля и меди в зависимости от состава сплава системы Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x (x = 0, 10, 15, 25, 30, 38, 50 at.%).

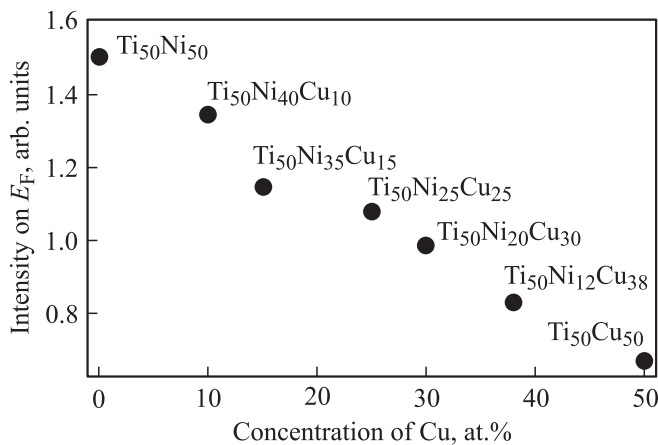


Рис. 6. Интенсивность сигнала в спектрах XPS валентной зоны на уровне Ферми в сплавах системы Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x (x = 0, 10, 15, 25, 30, 38, 50 at.%).

мере увеличения концентрации меди *x* *d*-зона никеля все больше смещается в сторону больших энергий связи, отдаляясь от уровня Ферми, а *d*-зона меди — в сторону меньших энергий связи.

Рассмотрим, как меняется электронная плотность на уровне Ферми в сплавах Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x в зависимости от концентрации никеля и меди. На рис. 6 представлена интенсивность сигнала в спектрах XPS исследуемых сплавов на уровне Ферми, которая убывает при уменьшении концентрации никеля. Поскольку концентрация титана в сплавах одинакова, снижение интенсивности на уровне Ферми в спектрах по мере уменьшения концентрации никеля может быть связано только с убыванием вклада никелевых *d*-состояний в окрестности уровня Ферми. Вкладом *sp*-состояний меди на уровне Ферми можно

пренебречь ввиду малого значения сечения фотоионизации $\sigma(\text{Cu}4s)$.

Это свидетельствует о том, что, несмотря на смещение *d*-зоны Ni в сторону больших энергий связи при сплавлении с титаном, вклад *d*-электронов никеля в электронную плотность в окрестности уровня Ферми остается существенным. Вклад *d*-состояний никеля на уровне Ферми постепенно уменьшается при уменьшении концентрации никеля и увеличении концентрации меди в сплавах Ti(NiCu).

4. Заключение

Формирование плотности электронных состояний валентной зоны в сплавах Ti(NiCu) происходит в основном за счет *d*-состояний меди и никеля. Сравнение спектров XPS сплавов Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Cu₅₀ со спектрами чистых Ni и Cu показало, что распределение электронной плотности *d*-состояний никеля и меди претерпевает значительные изменения при образовании сплавов с титаном (см. таблицу). Присутствие в окрестности уровня Ферми *d*-состояний титана в сплаве Ti₅₀Cu₅₀ приводит к увеличению интенсивности сигнала в спектре XPS на уровне Ферми по сравнению с Cu. В сплаве Ti₅₀Ni₅₀ смещение *d*-зоны никеля в сторону больших энергий связи по сравнению с чистым металлом приводит к уменьшению электронной плотности никелевых *d*-состояний на уровне Ферми и соответственно к уменьшению интенсивности сигнала в спектре XPS на уровне Ферми.

Изменение кристаллической структуры при мартенситном переходе и при переходе из аморфного состояния в кристаллическое не приводит к перераспределению электронной плотности валентной зоны сплавов Ti₅₀Ni₅₀ и Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅.

В спектрах XPS валентной зоны тройных сплавов Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x различного состава (x = 10, 15, 25, 30, 38 at.%) присутствуют два максимума, генетически связанные с *d*-состояниями никеля и меди. Энергетическое положение *d*-зон никеля и меди монотонно зависит от концентрации этих элементов в сплаве. С увеличением концентрации меди *d*-зона никеля все больше смещается в сторону больших энергий связи, а *d*-зона меди — в сторону меньших энергий связи. Вклад никелевых *d*-состояний в спектр XPS и электронную плотность на уровне Ферми падает при увеличении концентрации меди в сплавах Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x. Поэтому при больших концентрациях меди в сплавах Ti(NiCu) за интенсивность в окрестности уровня Ферми отвечают в основном *d*-состояния титана и *sp*-состояния меди.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что элементный состав играет большую роль в распределении электронной плотности валентной зоны сплавов Ti(NiCu). В частности, это проявляется в изменении ПЭС на уровне Ферми. При изменении кристаллической структуры в сплавах Ti(NiCu) электронная плотность на уровне Ферми не меняется.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Ресниной и сотрудникам лаборатории прочности материалов СПбГУ за помощь в идентификации кристаллических фаз образцов и определении температур мартенситных переходов.

Список литературы

- [1] K. Otsuka, C.V. Wayman, Shape memory materials. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1998). 248 p.
- [2] K. Otsuka, X. Ren. *Progr. Mater. Sci.* **50**, 511 (2005).
- [3] В.Э. Гюнтер, В.Н. Ходоренко, Ю.Ф. Ясенчук, Т.Л. Чекалкин. *Никелид титана: медицинский материал нового поколения*. Изд-во МИЦ, Томск (2006). 296 с.
- [4] J.M. Zhang, G.Y. Guo. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4789 (1997).
- [5] J. Cai, D.S. Wang, S.J. Liu, S.Q. Duan, B.K. Ma. *Phys. Rev. B* **60**, 15 691 (1999).
- [6] J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierek, P.A. Bennett, Ch. Freiburg. *Phys. Rev. B* **27**, 2145 (1983).
- [7] S. Shabalovskaya, A. Narmonev, O. Ivanova, A. Dementjev. *Phys. Rev. B* **48**, 13 296 (1993).
- [8] S.E. Kulkova, D.V. Valujskiy, J.S. Kim, G. Lee, Y.M. Koo. *Solid State Commun.* **119**, 619 (2001).
- [9] P.L. Potapov, S.E. Kulkova, D. Schryvers, J. Verbeeck. *Phys. Rev. B* **64**, 184 110 (2001).
- [10] Б.В. Сеньковский, Д.Ю. Усачёв, А.В. Фёдоров, П.Г. Ульянов, А.А. Ярославцев, О.В. Гришина, А.В. Шеляков, Н.Н. Ситников, А.П. Менушенков, В.К. Адамчук. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **6**. 83 (2011).
- [11] A.V. Shelyakov, N.M. Matveeva, S.G. Larin. *Shape memory alloys: Fundamentals, modeling and industrial applications*. Canadian Inst. of Mining, Metallurgy and Petroleum, Quebec (1999). P. 295.
- [12] J.J. Yeh. *Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters*. Gordon and Breach Sci. Publ., Langhorne, PE, USA (1993); J.J. Yeh, I. Lindau. *Atom. Data Nucl. Tabl.* **32**, 1 (1985).
- [13] A.A. Chularis, O.V. Kolpacheva, A.B. Kolpachev, U. Gelius, I.Y. Nikiforov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137–140**, 475 (2004).
- [14] S. Hüfner. *Photoelectron spectroscopy: Principles and applications*. Springer, N.Y., USA (2003). 684 p.