

13,12

Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO₂ методами XANES и XPS

© О.А. Чувенкова¹, Э.П. Домашевская¹, С.В. Рябцев¹, Ю.А. Юраков¹, А.Е. Попов¹, Д.А. Коюда¹, Д.Н. Нестеров¹, Д.Е. Спирин¹, Р.Ю. Овсянников², С.Ю. Турищев¹

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

² Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin, Germany

E-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2014 г.
В окончательной редакции 4 июля 2014 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения исследованы нитевидные микро- и нанокристаллы SnO₂, полученные газотранспортным синтезом. Установлено влияние термообработки в сверхвысоком вакууме на состояние поверхности и образование вакансий в поверхностных слоях нитевидных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-02-31617. Часть работы выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проекты № 1606 и 757), а также программы стратегического развития Воронежского государственного университета.

1. Введение

Ранее нами был проведен ряд исследований слоев SnO₂ нанометровой толщины, полученных магнетронным распылением металлического олова с последующим окислением на воздухе в различных технологических условиях. Исследования локального окружения атомов олова и кислорода методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) и спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (*X-ray absorption near edge structure*, XANES) с использованием синхротронного излучения позволили нам определить изменение степени окисления нанослоев олова с повышением температуры отжига и сорбционной способности поверхностных слоев в пленочных образцах оксидов олова [1–3].

В настоящее время ведется поиск новых перспективных газочувствительных материалов для производства резистивных сенсоров с повышенными чувствительностью и надежностью, сочетающимися с малым энергопотреблением и временем отклика. В связи с этим квазиодномерные металлооксидные наноструктуры являются перспективными для применения их в качестве газочувствительных элементов из-за исключительно высокого отношения величины поверхности к величине объема нитевидных нанокристаллов [4–6]. Перейдя к изучению атомного и электронного строения нитевидных кристаллов (НК) SnO₂, мы показали перспективность изучения этих объектов синхротронными методами XPS и XANES [7].

В настоящей работе методом газотранспортного синтеза получены нитевидные микро- и нанокристаллы

SnO₂. Исследования методами XPS и XANES позволяют определить влияние термообработки в сверхвысоком вакууме на состояние поверхности массива нитевидных микро- и нанокристаллов диоксида олова, что отражается в положении остовных состояний Sn 3*d*, O 1*s* и *p*-состояний зоны проводимости олова и кислорода.

2. Методика эксперимента

Исследуемые объекты в виде НК SnO₂ были получены методом газотранспортного синтеза. Синтез НК происходил в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Металлическое олово чистоты 99.999% испарялось при температуре 1050–1150°C из корундовой (Al₂O₃) лодочки в течение 30 мин. Газотранспортной и реакционной средой служил аргон при атмосферном давлении, насыщенный парами воды при температуре 20°C. Пары воды в данном случае служат мягким окислителем металлического олова в соответствии с реакцией $\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2$, протекающей только при высоких температурах. Расход газа носителя не превышал $(1-3) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. НК осаждались на самой лодочке, на стенках кварцевой трубки и на кварцевых пластинах, размещенных по ходу газопарового потока. Рост НК происходил по механизму пар-жидкость-кристалл. В результате синтеза были получены НК олова с различными толщинами от ~1000 до 20 nm согласно данным метода растровой электронной микроскопии (рис. 1). Известно, что прикладные свойства оксида олова определяются наличием в нем дефектов, прежде всего вакансий кислорода [8]. Задача получения оксидного материала с управляемой концентрацией

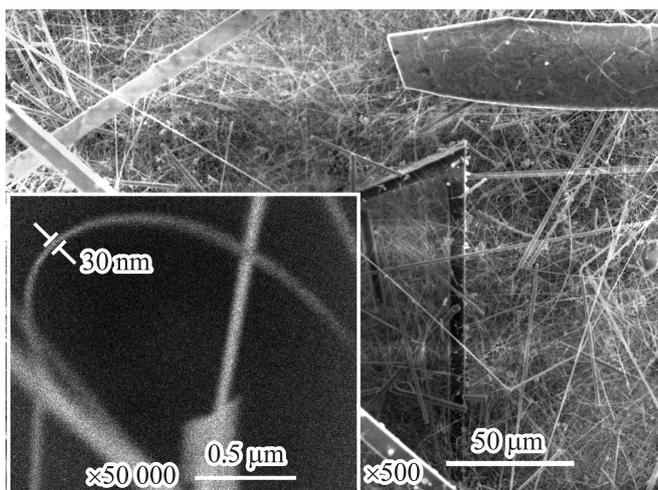


Рис. 1. Растровая электронная микроскопия НК диоксида олова.

вакансий кислорода может быть решена путем отжига SnO_2 в сверхвысоком вакууме (Ultra high vacuum, UHV). С этой целью НК отжигались в UHV 10^{-10} Torr в течение 30 min при температурах 100, 200, 300, 400°C. В этих условиях возможно активное образование вакансий кислорода.

Для более точного сравнительного анализа нами исследованы в тех же условиях эталонные коммерческие образцы производства Alfa Aesar [9]: оловянная фольга (Sn foil initial), порошок оксида олова (SnO powder) и спрессованный диоксид олова (SnO_2 lumps). Исходная фольга химически чистого металлического олова, как и все остальные образцы, находилась на воздухе в лабораторных условиях длительное время (больше года). Поэтому для уточнения значений энергий связи остовных уровней и ряда других деталей, приведенных далее, поверхность одного кусочка исходной металлической фольги олова была механически очищена в подготовительной камере при давлении 10^{-10} Torr, вплоть до приобретения фольгой светло-серого цвета и исчезновения желтоватого оттенка. Назовем этот образец „Sn foil refresh“. Также с целью увеличить дефектность слоя естественного оксида, покрывающего металлическую фольгу олова, один из образцов исходной фольги был нагрет до температуры 240°C. В дальнейшем будем называть этот образец „Sn foil fused“.

XPS- и XANES-исследования были выполнены на российско-германском канале (RGLB) синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин (Германия). Использовались станции MUSTANG и HIREs, оснащенные анализаторами SPECS PHOIBOS 150, подготовительными и экспериментальными сверхвысоковакуумными камерами. Измерения проводились спустя три месяца после получения НК. При получении XPS-данных энергия фотонов составляла 800 eV, поток фотонов 10^{12} photons/s [10], ток накопителя 150–300 mA, аппаратное уширение порядка 0.1 eV. Вакуум в каме-

рах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Torr. В случае метода XPS глубина анализа при энергиях квантов синхротронного излучения $h\nu \sim 800$ eV составляла ~ 1 nm [11]. В случае метода XANES глубина информативного слоя при регистрации Sn $M_{4,5}$ и O K-краев увеличивается до ~ 10 nm. Калибровка и нормировка спектров проводились с использованием сигнала пленки чистого золота и положения ее остовного 4f-уровня и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров массивы нитей исследуемых образцов закреплялись в конвертах из тонкой фольги чистого металлического золота. При XPS-измерениях положение остовных уровней также контролировалось по положению C1s-уровня остатков углеводородных загрязнений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 eV согласно [12].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. XPS-спектры эталонных образцов. Для подтверждения результатов механической очистки эталонного образца фольги олова приведем на рис. 2 обзорные XPS-спектры образцов: фольги олова с естественным оксидом (Sn foil initial), фольги олова с механически удаленным оксидом (Sn foil refresh).

Видно, что спектр образца очищенной фольги отличается отсутствием линии кислорода O 1s, существенным снижением интенсивности линии углерода C 1s и появлением линий материалов напильника в результате механической обработки фольги в UHV. Основные же линии очищенной металлической фольги увеличивают интенсивность. Это линии Sn 3d, Sn 4d и Оже-переходы $M_{5N_{4,5}N_{4,5}}$ и $M_{4N_{4,5}N_{4,5}}$ [13,14].

На рис. 3 представлены XPS-спектры остовных уровней олова Sn 3d и кислорода O 1s для эталонных об-

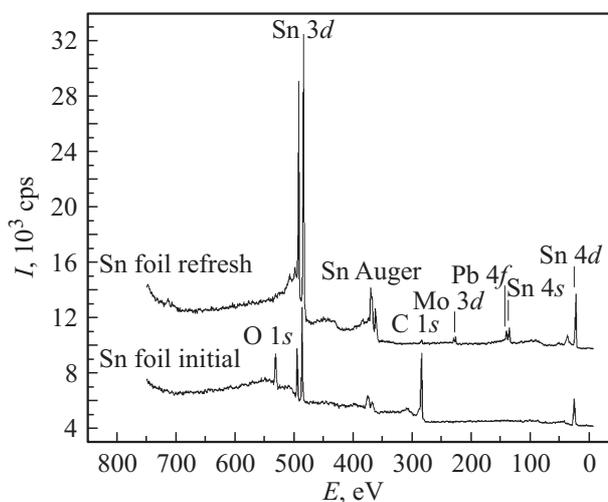


Рис. 2. Обзорные XPS-спектры эталонных образцов фольги олова. Внизу: исходная неочищенная фольга (Sn foil initial). Вверху: *in situ* механически очищенная фольга (Sn foil refresh).

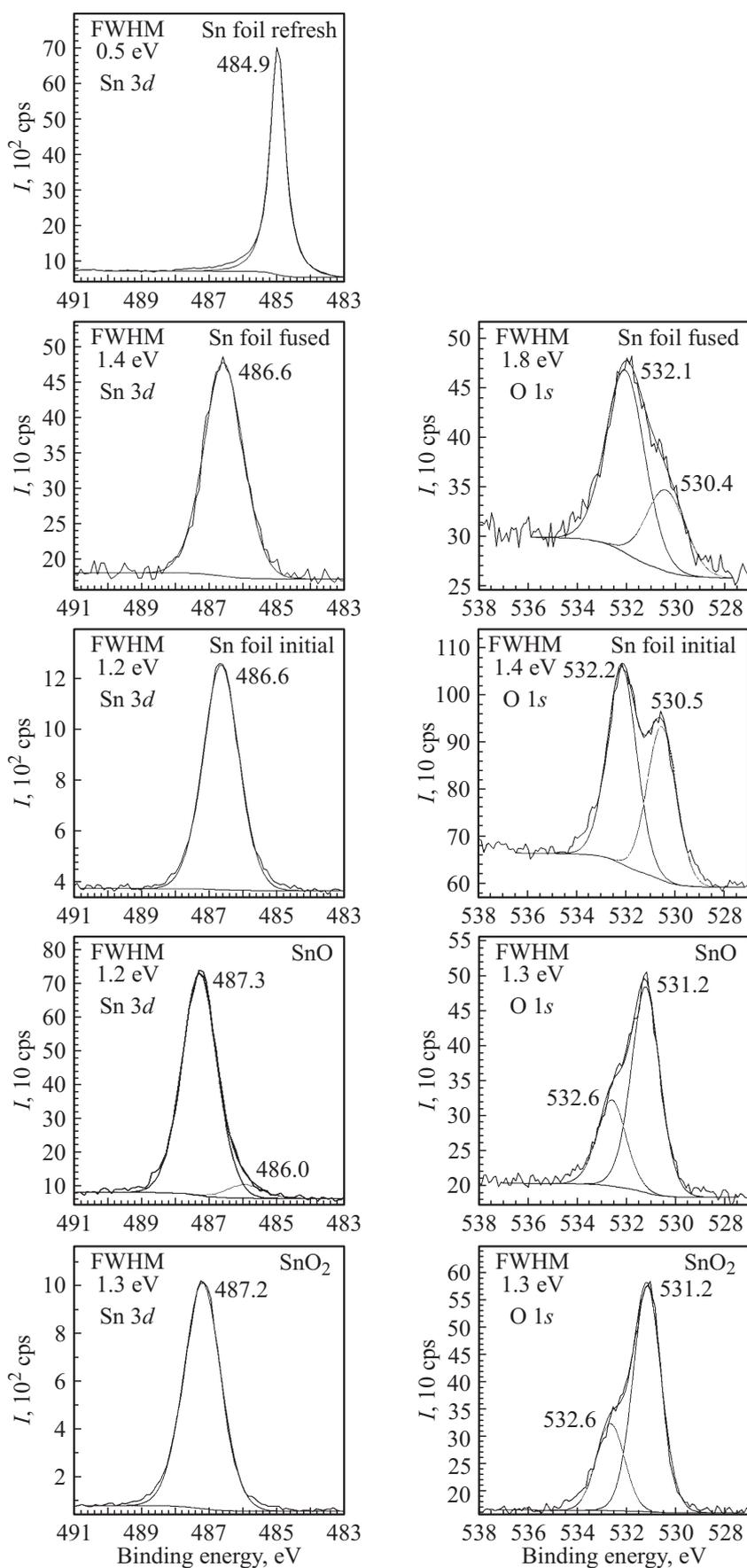


Рис. 3. XPS-спектры островных уровней олова Sn 3d и кислорода O 1s для эталонных образцов.

разцов и результаты их разложения. В таблице приведены энергии связи соответствующих уровней и их компонент.

Анализ Sn 3*d*-линий эталонных образцов (рис. 3) показал, что энергия связи чистого металлического олова в очищенной фольге олова имеет значение 484.9 eV, тогда как в исходной фольге олова это значение больше, а именно 486.6 eV (см. таблицу). Последнее значение относится к тонкому слою дефектного естественного оксида SnO_{2-x} на поверхности исходной металлической фольги Sn. Это значение совпадает со значением энергии связи Sn 3*d* в поверхностном слое фольги, расплавленной в UHV (см. таблицу). В образце монооксида олова линия Sn 3*d* имеет две компоненты. Одна из них с очень низкой интенсивностью имеет наименьшую из наблюдаемых нами для оксидов олова энергию связи 486.0 eV. Энергия связи второй (главной) компоненты 487.3 eV практически совпадает в пределах точности метода со значением Sn 3*d* для диоксида олова согласно литературным данным (см. таблицу). Это значит, что поверхность „эталонного“ монооксида покрыта слоем SnO₂. В механически очищенном образце, имеющем наименьшее значение энергии связи линии Sn 3*d* (см. таблицу), не наблюдалось линии кислорода. Это свидетельствует о полном механическом удалении естественного оксида с поверхности оловянной фольги.

Значения энергий связи кислорода O 1*s*, связанного с оловом во всех остальных образцах, лежат в пределах 530.4–531.2 eV (см. таблицу). При этом компоненты связанного с оловом кислорода соответствуют либо промежуточному оксиду SnO_{2-x}, либо диоксиду SnO₂. Отсутствие компоненты, соответствующей монооксиду, связано с малым содержанием этой фазы в поверхностном слое толщиной ~ 1 nm исследуемого образца. Другие компоненты разложения спектра O 1*s* имеют энергии связи в интервале 532.1–532.6 eV, соответствующие адсорбированным видам кислорода, входящего в состав групп OH или воды.

3.2. XPS-спектры НК SnO₂. На рис. 4 представлены XPS Sn 3*d* и O 1*s* спектры исходных и отожженных в UHV 10⁻¹⁰ Torr при различных температурах НК SnO₂.

Рассмотрим подробнее линию олова Sn 3*d*. Видно, что значение энергии связи этой линии в исходных (необработанных) нитях составляет 486.6 eV, что совпадает с соответствующим значением в образцах расплавленной и исходной оловянной фольги, покрытой естественным оксидом. Однако полуширина этой линии в нитях меньше, что свидетельствует об однородности или более совершенной кристаллической структуре оксида по сравнению с объемным прототипом. Отжиг в вакууме при 100°C приводит к формированию второй фазы на поверхности образцов с энергией связи 487.5 eV, значение которой соответствует диоксиду (см. таблицу). Помимо небольшого уширения линии наблюдается и сдвиг обеих компонент в сторону больших энергий связи по сравнению с эталонными образцами. Отжиг при 200°C не меняет ситуации, и в образце по-прежнему

наблюдаются две фазы. А отжиг при 300°C приводит к тому, что линия становится однокомпонентной, как в необработанных нитях, и значение энергии связи и полуширина соответствуют данным для исходных нитей. Дальнейший отжиг при 400°C не меняет ситуации для линии олова.

Рассмотрим теперь линию O 1*s* кислорода, компоненты которой в интервале энергий 530.4–530.8 eV соответствуют кислороду, связанному с оловом, тогда как остальные компоненты в интервале энергий 531.7–533.4 eV соответствуют адсорбированным видам кислорода в составе групп OH или воды (см. таблицу). В исходных нитях значение 530.4 eV соответствует значениям в расплавленной и неочищенной оловянной фольге. При отжиге 100°C наблюдается сдвиг в сторону больших энергий связи, однако не наблюдается компонента диоксида олова, которая была зафиксирована нами при анализе Sn 3*d*-линии олова этого образца. Отжиг при 200°C вновь показывает значение 530.4 eV характерное для необработанных нитей. Однако присутствие второй фазы диоксида олова, зафиксированное по линии Sn 3*d*, скорее всего, проявляется в уширении главной низкоэнергетической компоненты до 1.4 eV по сравнению с более узкой линией исходных нитей (1.2 eV). Отжиг при 300°C не меняет ситуации в энергиях связи линий кислорода. Однако полуширина линий становится заметно уже (1.1 eV), кроме того, интенсивность компонент кислорода снижается (рис. 4), что свидетельствует об удалении адсорбированного кислорода с поверхностей нитей. При дальнейшем повышении температуры отжига до 400°C происходит практически полное удаление адсорбированного кислорода с поверхности нитей. Значение энергии связи O 1*s*-линии близко к соответствующему значению для неочищенной фольги с естественным оксидом. Однако дальнейшее уменьшение полуширины линий до 1.0 eV свидетельствует об увеличении однородности фазового состава или кристаллического совершенства нитей.

Таким образом, исходные необработанные НК на поверхности покрыты естественным оксидом, содержащим фазы переменного состава. Отжиг при 100°C приводит к образованию диоксида олова наряду с естественным оксидом. Увеличивающаяся полуширина линий свидетельствует о неоднородности состава этих оксидов на поверхности нитей. Повышение температуры отжига приводит сначала к уменьшению количества диоксида (при 200°C), а затем к его полному исчезновению при 300°C и значительному уменьшению количества адсорбированного кислорода. Отжиг при 400°C приводит практически к полной десорбции кислорода и увеличению однородности естественного оксида нитей, приводящей к минимальному значению полуширины линии O 1*s* (1 eV).

3.3. XANES-спектры поглощения металла и кислорода эталонных образцов. Согласно дипольным правилам отбора спектры поглощения XANES

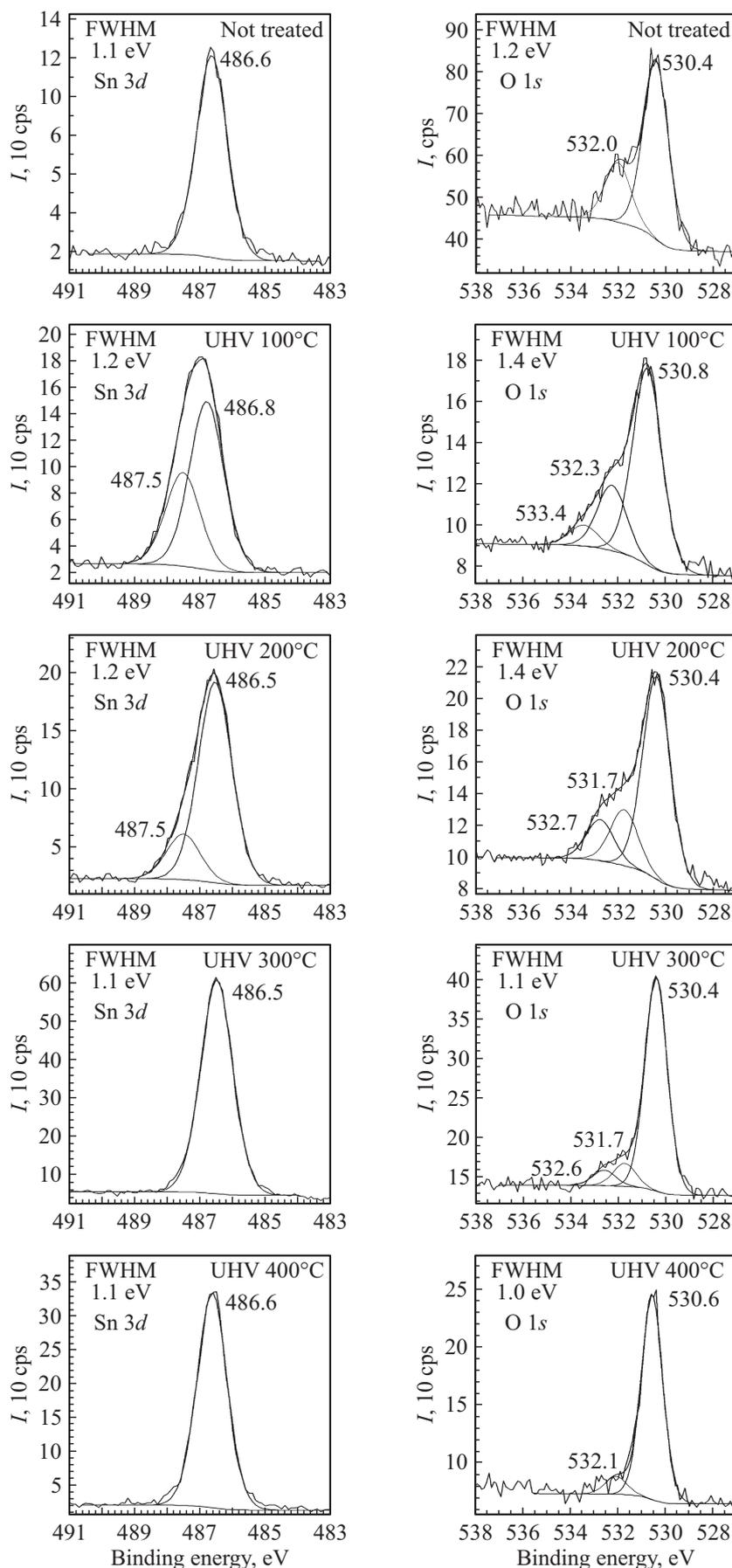


Рис. 4. XPS-спектры основных уровней олова Sn 3d и кислорода O 1s для исходных НК SnO_2 и отожженных в UHV НК SnO_2 .

Энергии связей основных линий (в eV)

Линия	Sn foil initial	Sn foil fused	Sn foil refresh	SnO	SnO ₂	Нити SnO ₂				Фазовый состав по данным XPS	Литературные данные	
						Необработанные	UHV, 100°C	UHV, 200°C	UHV, 300°C			UHV, 400°C
Sn 3d			484.9									
	486.6	486.6		486.0								Sn 484.5, 484.7, 484.9 [15] SnO 486.3 [15], 486.5 [16], 486.8 [17]
				487.3	487.2	486.6	486.8	486.5	486.5	486.5	486.6	SnO _{2-x} SnO ₂ SnO ₂ 487.3 [12], 487.5 [16]
O 1s	530.5	530.4	—			530.4	530.8	530.4	530.4	530.6		
				531.2	531.2							SnO _{2-x} SnO SnO ₂ SnO 530.4 [16] SnO ₂ 531.4 [16] O ⁻ и OH ⁻ 531.3 [18]
	532.2	532.1		532.6	532.6	532.0	532.3	531.7	531.7	532.6	532.1	O ⁻ , OH ⁻ , O ₂ ²⁻ H ₂ O 531.8 [19], O ₂ ²⁻ 532.7 [18] H ₂ O 533.7, 533.4 [12]

$M_{4,5}$ (Sn 3d) отражают переходы с основных 3d-состояний олова на свободные p - и f -состояния в зоне проводимости, XANES K (O 1s) спектры поглощения отражают переходы с основных s -состояний кислорода на свободные p -состояния в зоне проводимости [20].

На рис. 5 представлены Sn $M_{4,5}$ -спектры эталонных образцов металлической фольги (Sn foil initial), механически очищенной фольги олова (Sn foil refresh), расплавленного образца фольги (Sn foil fused), порошкообразного монооксида олова SnO и спрессованного диоксида олова SnO₂, для которых были получены XPS-спектры (рис. 3). Результаты показывают, что M_5 ($3d_{5/2}$)-край поглощения металлического олова механически очищенной *in-situ* фольги Sn находится при энергии 484.6 eV. Положение второго края поглощения Sn M_4 ($3d_{3/2}$) при 493.4 eV соответствует величине спин-орбитального расщепления уровней M_4 и M_5 ме-

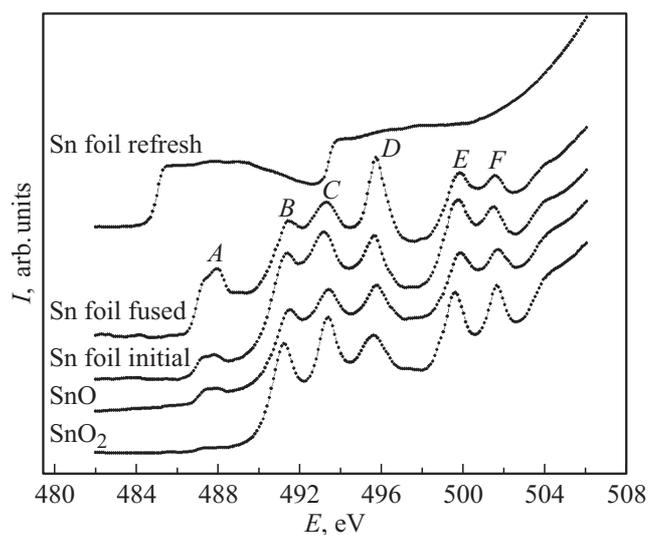


Рис. 5. XANES $M_{4,5}$ -спектры поглощения олова эталонных образцов.

таллического Sn (8.4 eV). В работе [21] авторы приводят двухступенчатые XANES-спектры β -Sn, значительно отличающиеся по энергетическому положению Sn $M_{4,5}$ от спектров зарегистрированных нами для металлического олова (рис. 5). При этом второй максимум спектров, полученных этими авторами, совпадает с положением пика в оксидах. Во всех остальных спектрах эталонных образцов, зарегистрированных нами, распределение интенсивности кардинальным образом отличается от спектров XANES очищенной металлической фольги ярко выраженной тонкой структурой, относящейся к оксидам олова. Для полноты картины на рис. 5 приведены спектры XANES обоих краев поглощения M_5 ($3d_{5/2}$) и M_4 ($3d_{3/2}$). Однако ввиду наибольшей интенсивности, контрастности и надежности информации интерпретация полученных результатов проводится нами по краям Sn M_5 , тонкая структура которых, принадлежащая оксидам олова, обозначается латинскими буквами. На рис. 5 пики B, C, D соответствуют M_5 -краю поглощения олова в оксидах, пики E, F — M_4 -краю поглощения оксида олова [1–6, 21, 22]. Главный край поглощения в эталонных образцах оксидов сдвинут на ~ 5 eV в сторону больших энергий связи по сравнению с краем поглощения металлической фольги, с которой механически удален оксид. Кроме того, в спектрах оксидов наблюдается заметный двухкомпонентный пик A при энергии ~ 486.6 eV. В дальнейшем будем называть этот пик вакансионной полосой, так как подобная спектральная особенность уже наблюдалась в литературе на аналогичных спектрах XANES в аэрогелях на основе SnO₂ и объяснялась присутствием кислородных вакансий в [23]. Отметим, что на спектрах XANES неочищенной фольги, покрытой естественным оксидом, не наблюдается края поглощения от чистого металла, что свидетельствует о толщине естественного оксида на фольге более 5 nm.

На рис. 6 представлены XANES K -спектры поглощения кислорода эталонных образцов. Все спектры имеют общие черты, за исключением фольги с механически

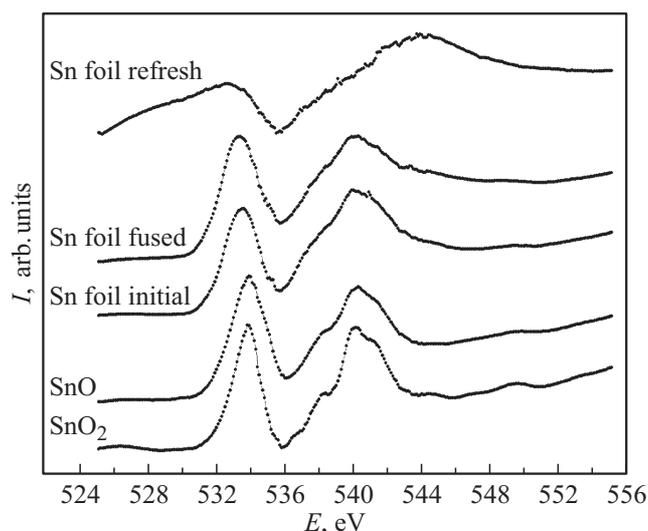


Рис. 6. XANES K -спектры поглощения кислорода эталонных образцов.

удаленным естественным оксидом. Этот спектр представляет собой наложение спектра остаточного атомарного и молекулярного кислорода, адсорбированного на рентгенооптических элементах канала. Следует отметить, что с увеличением степени окисления олова до SnO_2 тонкая структура спектров становится более выраженной. В тоже время размытость спектров может указывать на неоднозначность стехиометрического состава образцов.

3.4. XANES-спектры поглощения металла и кислорода НК SnO_2 . На рис. 7 представлены XANES M_{5-} и M_{4-} спектры поглощения олова исследуемых нитевидных образцов. Латинские буквы соответствуют обозначениям в эталонных спектрах (рис. 5). В спектре XANES необработанного исходного нитевидного образца наблюдается небольшой, но заметный пик *A*, расположенный при той же энергии ~ 486.6 eV, что и в эталонных образцах. С отжигом нитей в сверхвысоком вакууме уже начиная со 100°C происходит увеличение интенсивности этого вакансионного пика при небольшом перераспределении интенсивности в случае M_{5-} края поглощения. Увеличивается интенсивность пика *D* и немного снижается интенсивность пика *B*. Аналогичное явление наблюдалось в расплавленной фольге олова, где вакансионный пик *A* был максимальным.

Кроме того, следует отметить более ярко выраженную структуру спектров НК по сравнению со спектрами эталонов. При этом спектры исходных нитей по форме пиков и провалов между ними в большей степени соответствуют эталонному диоксиду олова. Отжиг в вакууме до 200°C не меняет их структуру, а лишь увеличивает интенсивность вакансионного пика, обусловленного увеличением количества вакансий кислорода. Отжиг нитей при 300°C приводит к дальнейшему возрастанию интенсивности вакансионного пика, и наконец, при от-

жиге 400°C в нитях наблюдается максимальный пик *A* соответствующий кислородным вакансиям.

На рис. 8 представлены XANES-спектры поглощения кислорода исследуемых НК, отожженных в UHV при различных температурах. По сравнению со спектрами эталонных образцов, которые представляли собой порошки или фольгу, спектры образцов кристаллов более контрастны, тонкая структура в них более выражена. Заметим, что по форме спектральных особенностей все спектры нитевидных образцов подобны спектрам эталонного диоксида олова SnO_2 (рис. 6). Отжиг НК в сверхвысоком вакууме не вносит заметных изменений в XANES K -спектр кислорода.

Таким образом, из анализа спектров поглощения XANES олова и кислорода следует, что наиболее ин-

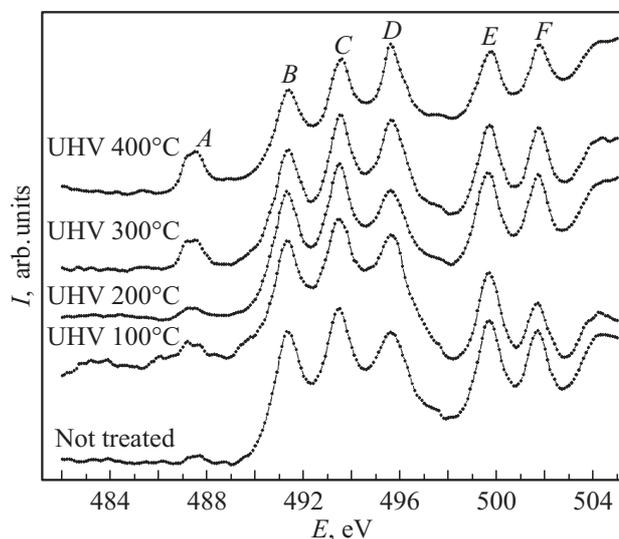


Рис. 7. XANES $M_{4,5}$ -спектры поглощения олова исходного и отожженных в UHV массивов НК.

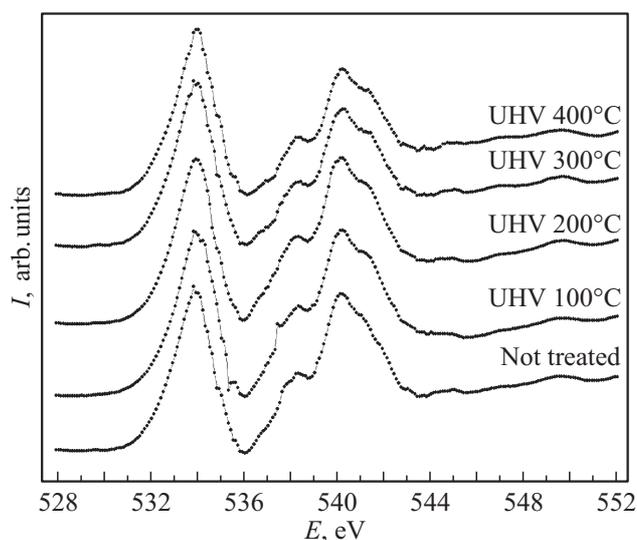


Рис. 8. XANES K -спектры поглощения кислорода исходного и отожженных в UHV массивов НК.

формативными и чувствительными к локальному окружению являются спектры поглощения олова. В процессе увеличения температуры отжига в сверхвысоком вакууме возрастает плотность вакансионных состояний. В то же время тонкая структура спектров поглощения кислорода НК гораздо менее чувствительна к изменению стехиометрического состава диоксида олова.

4. Заключение

Исследование атомной и электронной структуры методами XPS и XANES показало, что исходные образцы НК представляют собой диоксид олова, покрытый слоем естественного дефектного оксида SnO_{2-x} толщиной ~ 1 nm. Этот слой содержит заметное количество вакансий кислорода, судя по наличию пика *A* спектрах $M_{4,5}$ олова. Отжиг образцов в UHV при 100 и 200°C приводит к активации взаимодействия олова и кислорода из адсорбированных на поверхности оксида различных кислородсодержащих групп, что ведет к доокислению поверхностного слоя (данные XPS). Отжиг при 300°C приводит к активной десорбции адсорбированных групп атомов и испарению решеточного кислорода с поверхности оксида, в результате чего заметно увеличивается интенсивность вакансионной полосы *A* в спектрах XANES $\text{Sn } M_5$. Отжиг при 400°C практически завершает процесс десорбции и вызывает дальнейшее удаление решеточного кислорода, что выражается в заметном росте интенсивности вакансионной полосы *A*, а также структуры *D*, которая увеличивается вследствие наложения пика вакансионной полосы, отражаемой $\text{Sn } M_4$ -спектром.

Край поглощения вакансионной полосы, наблюдаемой нами в НК и эталонных образцах, расположен при энергии 486.6 eV на расстоянии 3.4 eV от основного $\text{Sn } M_5$ -края поглощения оксидов олова. Следует отметить, что UHV-отжиг НК при 400°C не изменяет основного фазового состава образцов, а влияет лишь на стехиометрический состав фазы диоксида олова и поверхностного слоя ~ 1 nm.

Авторы выражают благодарность директору и администрации Гельмгольц-центра Берлин, а также координаторам российско-германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин.

Список литературы

- [1] E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, Yu.A. Yurakov, O.A. Chuvenkova, V.M. Kashkarov, S.Yu. Turishchev, S.B. Kushev, A.N. Lukin. *Thin Solid Films* **515**, 6350 (2007).
- [2] E.P. Domashevskaya, Yu.A. Yurakov, S.V. Ryabtsev, O.A. Chuvenkova, V.M. Kashkarov, S.Yu. Turishchev. *J. Electron Spectrosc. Related Phenomena* **156–158**, 340 (2007).
- [3] E.P. Domashevskaya, O.A. Chuvenkova, S.V. Ryabtsev, Yu.A. Yurakov, V.M. Kashkarov, A.V. Shchukarev, S.Yu. Turishchev. *Thin Solid Films* **537**, 137 (2013).
- [4] Y. Zhang, A. Kolmakov, Y. Lilach, M. Moskovits. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1923 (2005).
- [5] Z. Ying, Q. Wan, H. Cao, Z.T. Song, S.L. Feng. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 113 108 (2005).
- [6] С.В. Рябцев, Э.П. Домашевская, Д.А. Шапошник, Ф. Эрнандес-Рамирес, Х. Моранте, С.Н. Корчагина, А.В. Шапошник. *Конденсированные среды и межфазные границы* **14**, 239 (2012).
- [7] О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Д.В. Высоцкий, А.Е. Попов, Ю.А. Юраков, О.Ю. Вилков, Р. Овсянников, Н. Аппатурай, С.Ю. Турицев. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **2**, 1 (2014).
- [8] С.В. Рябцев. Докт. дис. Воронеж (2012). 273 с. <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
- [9] Russian-German beamline at BESSY II. General Layout, etc.; http://www.bessy.de/bit/upload/D_16_1A.pdf
- [10] В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. *Физические методы исследования поверхности твердых тел*. Наука, М. (1983). 296 с.
- [11] B.V. Crist. XPS International, Inc. (1999). V. 1; www.xpsdata.com.
- [12] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.* **79**, 47 (2005).
- [13] L. Kover, G. Moretti, Z. Kovacs, R. Sanjines, I. Csery, G. Margaritondo, J. Palinkas, H. Adachi. *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1382 (1995).
- [14] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [15] V.M. Jimenez, J.A. Mejias, J.P. Espinds, A.R. Gonzfilez-Elipe. *Surf. Sci.* **366**, 545 (1996).
- [16] D. Barreca, S. Garon, E. Tondello, P. Zanella. *Surf. Sci. Spectra* **7**, 81 (2000).
- [17] Y. Nagasawa, T. Choso, T. Karasuda, S. Shimomura, F. Outang, K. Tabata, Y. Yamaguchi. *Surf. Sci.* **433–435**, 226 (1999).
- [18] D.I. Jerdev, B.E. Koel. *Surf. Sci.* **492**, 106 (2001).
- [19] J. Stohr. *NEXAFS spectroscopy*. Springer, Berlin (1996). 403 p.
- [20] T.F. Baumann, S.O. Kucheyev, A.E. Gash, J.H. Satcher. *J. Adv. Mater.* **17**, 1546 (2005).
- [21] H. Thakur, R. Kumar, K.K. Sharma, P. Thakur. *AIP Conf. Proc.* **1349**, 613 (2011).
- [22] S.O. Kucheyev, T.F. Baumann, P.A. Sterne, Y.M. Wang, T. van Buuren, A.V. Hamza, L.J. Terminello, T.M. Willey. *Phys. Rev. B* **72**, 035 404 (2005).
- [23]