

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В АРГОН-ВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnO₂

© 2013 О. А. Чувенкова¹, Э. П. Домашевская¹, С. В. Рябцев¹, Ю. А. Юраков¹,
Д. В. Высоцкий¹, О. Ю. Вилков², Р. Ю. Овсянников³, С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская площадь, 1, 394006 Россия, Воронеж

²Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, Ульяновская ул., д. 1, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия,

³Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Germany

Поступила в редакцию 30.01.2013 г.

Аннотация. 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 дополнительной термообработки в газовой смеси аргона с водородом на состояние поверхности и образование вакансий в поверхностных слоях нитевидных кристаллов.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами был проведен ряд многочисленных 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 и химических сдвигов их остовных уровней 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—6].

В настоящее время ведется поиск новых перспективных газочувствительных материалов для производства резистивных сенсоров с повышенной чувствительностью, надежностью, энергопотреблением и временем отклика. В связи с этим, квазиодномерные металл-оксидные наноструктуры являются перспективными для применения их в качестве газочувствительных элементов из-за ис-

ключительно высокого отношения величины поверхности к величине объема нитевидных нанокристаллов [7—9].

В настоящей работе методом газотранспортного синтеза нами были получены нитевидные микро- и нанокристаллы SnO₂. Исследование их методами XPS и XANES позволит определить влияние дополнительной термообработки в газовой смеси аргона с водородом на состояние поверхности и образование вакансий в поверхностных слоях нитевидных кристаллов и положение остовных уровней Sn 3d и O 1s.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И СПЕКТРОВ XPS И XANES

Исследуемые объекты — нитевидные кристаллы (НК) SnO₂ были получены методом газотранспортного синтеза. Синтез НК происходил в высокотемпературной печи при атмосферном давлении. Испаряемым материалом служило металлическое олово чистоты 99,999%, которое испарялось при температуре 1050—1150 °С из корундовой (Al₂O₃) лодочки. Газотранспортной и реакционной средой служил аргон при атмосферном давлении, насыщенный парами воды при температуре 20 °С. Пары воды в данном случае служат мягким окислителем металлического олова в соответствии с реакцией

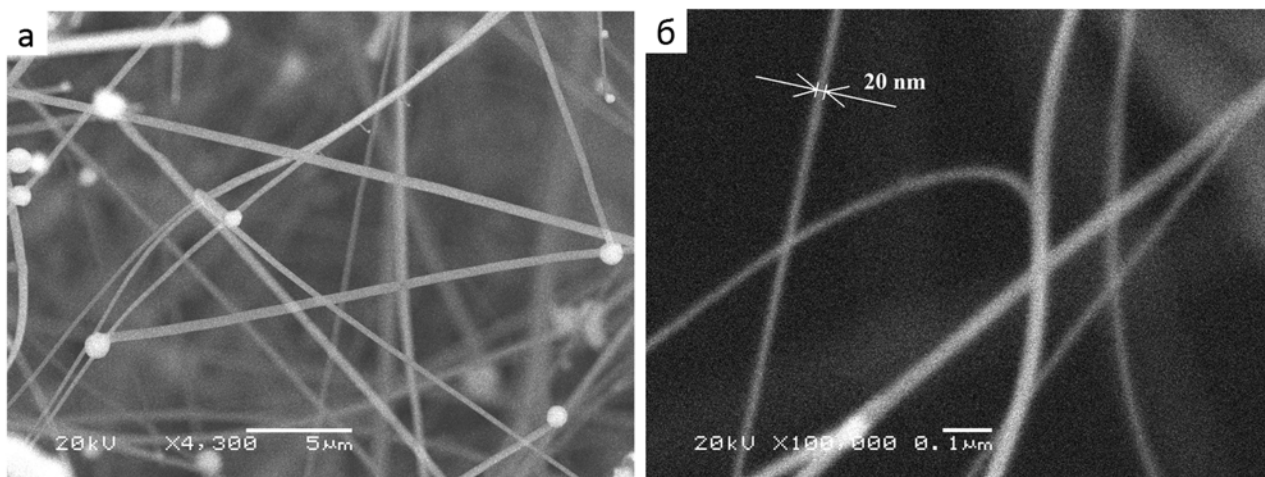


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия нитей оксида олова

$\text{Sn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2$, протекающей только при высоких температурах. Расход газа носителя не превышал $(1-3) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. НК осаждались на самой лодочке, на стенках кварцевой трубы и на кварцевых пластинах, размещенных по ходу газо-парового потока. В результате синтеза были получены нитевидные кристаллы олова с различным диаметром от ~ 1000 до 20 нм , согласно данным метода растровой электронной микроскопии (рис. 1).

Наличие металлических капель на концах нитей свидетельствует об обычном для нитевидных кристаллов механизме роста «пар-жидкость-кристалл» [10]. Проведенный непосредственно после синтеза дифрактометрический анализ показал сложный фазовый состав нитевидного материала. Кроме SnO_2 , в его составе были обнаружены металлическое олово и ещё две оксидные фазы — Sn_2O_3 и SnO . Вероятно, при температуре синтеза эти оксидные фазы существуют в виде раствора в расплавленном металлическом олове и служат материалом для роста нити SnO_2 в соответствии с реакцией диспропорционирования $2\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$. В результате металлический раствор пересыщается SnO_2 , и последний достраивает торцевую часть кристалла на границе расплав-твёрдое тело.

После дополнительного отжига НК на воздухе металлические глобулы были окислены, состав нитевидного материала стал однофазным SnO_2 (рис. 2). Известно, что прикладные свойства оксида олова определяются наличием в нем дефектов по стехиометрии, а именно, вакансий кислорода [11]. Задача получения оксидного материала с управляемой концентрацией вакансий кислорода может быть решена путем его выдержки в восстановительной атмосфере. С этой целью часть ните-

видных кристаллов была обработана в смеси аргона и водорода ($10\% \text{ H}_2 + \text{Ar}$) в течение 30 минут при температурах 500 и $600 \text{ }^\circ\text{C}$. В этих условиях возможно активное образование вакансий кислорода и даже частичное восстановление диоксида олова до металлического олова. В дальнейшем будем называть такие образцы обработанными.

Для более точного сравнительного анализа нами были также исследованы эталонные коммерческие образцы производства Alfa Aesar [12]: оловянная фольга (Sn foil), 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 атмосфере в лабораторных условиях длительное время (больше года). Поэтому для уточнения значений энергий связи основных уровней и ряда других деталей, приведенных ниже, поверхность одного

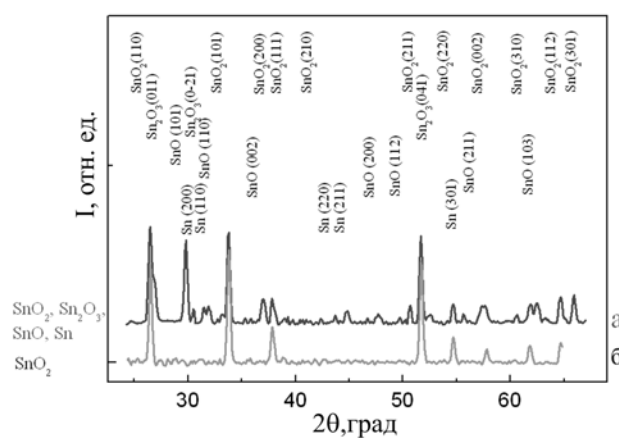


Рис. 2. Дифрактограммы нитевидных кристаллов: а) непосредственно после синтеза; б) после отжига в атмосфере воздуха при $750 \text{ }^\circ\text{C}$

кусочка исходной металлической фольги олова была механически очищена в подготовительной камере при давлении 10^{-10} Торр, вплоть до приобретения фольгой светло серого цвета и исчезновения желтоватого оттенка. Механически очищенный в предварительной камере образец был исследован методами XPS и XANES in-situ.

XPS и XANES исследования были выполнены на Российско-Германском канале RGBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Использовались станции MUSTANG и HIREC, оснащенные анализаторами SPECS PHOIBOS 150, подготовительными и экспериментальными сверхвысоковакуумными камерами. Эффективность использования синхротронного излучения продиктована его высокой интенсивностью, что было продемонстрировано нами в пленочных образцах системы олово-кислород ранее [1—6]. Измерения проводились спустя 3 месяца после получения нитевидных кристаллов. Поток фотонов составил 10^{12} — 10^{13} фот/сек [13], ток накопителя 150—300 мА. Аппаратурное уширение порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Торр. В случае метода XPS глубина анализа при энергиях квантов синхротронного излучения $h\nu \sim 800$ эВ составляла ~ 1 нм. В случае метода XANES глубина информативного слоя увеличивается до ~ 10 нм. Калибровка и нормировка спектров проводились с использованием сигнала пленки чистого золота и положения ее основного 4f уровня и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров, массивы нитевидных образцов закреплялись в конвертах из тонкой фольги чистого металлического золота. При XPS измерениях положение основных уровней также контролировалось по положению C1s уровня углеводородных соединений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 эВ согласно [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДАННЫЕ МЕТОДА XPS

На рис. 3 приведены обзорные XPS спектры исследуемых образцов, на которых помимо интенсивных линий O 1s, Sn 3d, C 1s, Sn 4d присутствуют линии, соответствующие Оже переходам SnO_2 $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ и $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ [15, 16]. На рис. 4 представлены XPS-спектры основных уровней олова Sn 3d и кислорода O 1s для эталонных образцов и результаты их разложения. При разложении всех линий

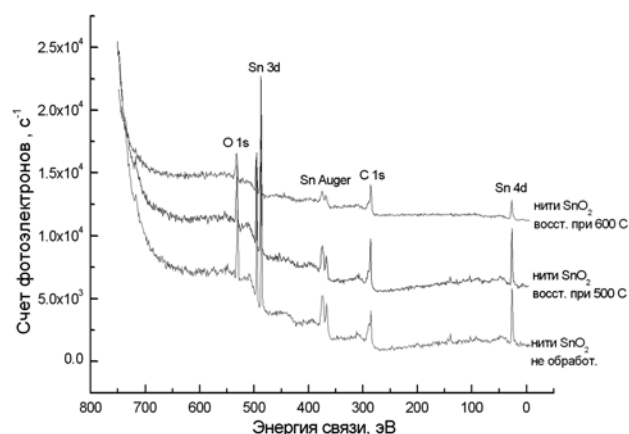


Рис. 3. Обзорные XPS спектры образцов нитевидных кристаллов оксидов олова

применялся метод вычитания фона по Ширли (Shirley) [17], учитывающий неупруго рассеянные электроны при нелинейно возрастающем фоне с увеличением энергии налетающих квантов. В табл. 1 приведены энергии связей соответствующих уровней и их компонент.

Анализ Sn 3d линий эталонных образцов в виде исходной фольги Sn, очищенной механически фольги Sn, порошка SnO и спрессованного порошка SnO_2 показал (рис. 4), что энергия связи чистого металлического олова в освеженном образце олова имеет значение 484.9 эВ, тогда как в исходной фольге олова это значение больше, а именно 486.6 эВ (табл. 1). Последнее значение относится к тонкому слою естественного оксида SnO_x на поверхности исходной металлической фольги Sn. Это значение совпадает со значением энергии связи Sn 3d в SnO (см. табл. 1). В образцах порошка монооксида и спрессованного диоксида олова линии Sn 3d имеют одинаковые значения энергий связи 487.2 эВ. Это значит, что поверхность эталонного монооксида покрыта слоем SnO_2 .

В механически очищенном образце, имеющем наименьшее значение энергии связи линии Sn 3d (табл. 1), не наблюдалось линии кислорода. Это свидетельствует о полном механическом удалении естественного оксида с поверхности оловянной фольги.

Значения энергий связи O 1s кислорода, связанного с оловом во всех остальных образцах, лежат в пределах 530.5—531.2 эВ, (табл. 1). Другие компоненты разложения спектра O 1s имеют энергии связи в интервале 532.2—532.6 эВ, соответствующие оксидным загрязнениям, причем их наибольшая интенсивность наблюдается на неочищенной фольге олова.

Таблица 1. Энергии связей остовных линий

Линия	Sn фольга, покрытая естественным оксидом	Sn фольга очищенная механически	SnO порошок	SnO ₂ спесцованный порошок	SnO ₂ нити необр.	SnO ₂ нити восст. в Ar + H ₂ при 500 °С	SnO ₂ нити восст. в Ar + H ₂ при 600 °С	Фазовый состав по данным XPS	Литературные данные
	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ	E, эВ		
Sn 3d		484.9						Sn	Sn 484.5, 484.7, 484.9 [20] SnO 486.3 [14], 486.5[21], 486.8[22] SnO ₂ , 487.3[14], 487.5[21]
	486.6				486.7	486.8		SnO _x	
								SnO	
			487.2	487.2			487.2	SnO ₂	
O 1s	530.5	-			530.7			SnO _x	SnO 530.4 [21] SnO ₂ 531.4 [21] O ⁻ and OH ⁻ 531.3 [18], 531.8 [19] O ₂ ²⁻ 532.7 [18] H ₂ O 533.7; 533.4 [14]
								SnO	
			531.2	531.2		531.1	531.6	SnO ₂	
	532.2		532.6	532.6	532.0	532.5		O ⁻ , OH ⁻ , O ₂ ²⁻	
					532.9	533.5	533.3	H ₂ O	

На рис. 5 а представлены фотоэлектронные Sn 3d линии нитевидных кристаллов оксида олова как исходных необработанных, так и обработанных, восстановленных в газовой смеси Ar + H₂. Линии Sn 3d в исходных и восстановленных при 500 °С имеют близкие по энергии значения 486.7 и 486.8 эВ, соответствующее естественному оксиду SnO_x (см. табл. 1). В образцах, обработанных при 600 °С, Sn 3d линии имеет значение 487.2 эВ, соответствующее диоксиду SnO₂. Однако ее полуширина почти в два раза превосходит соответствующие значения других образцов. Это может быть связано с наличием близких по энергии состояний олова, связанного с кислородом в образце, обработанном при 600 °С.

Все линии кислорода O 1s тех же образцов, представленные на рис.5б являются многокомпонентными (табл. 1). При этом компоненты, соответствующие связям кислорода с оловом, имеют наибольшую интенсивность во всех образцах, за исключением неочищенной фольги, и отмечены жирным шрифтом в табл. 1. Заметим, что при увеличении температуры обработки энергия связи O

1s увеличивается. O 1s линии в нитевидных кристаллах, обработанных в среде аргона-водорода при 600 °С, также сильно уширены, как и Sn 3d линии, что свидетельствует о наличие близких по энергии состояний, соответствующих различным по стехиометрии оксидам.

В соответствии с литературными данными, высокоэнергетические компоненты разложения линий кислорода всех исследуемых образцов и эталонов в интервале больших энергий связи 532.0—533.5 эВ, относятся к кислородсодержащим адсорбатам, таким, как гидроксильные группы, заряженный атомарный и молекулярный кислород и молекулы воды [14, 18, 19].

Таким образом, можно заключить, что поверхность необработанных и отожженных при 500 °С нитей покрыта естественным оксидом SnO_x. Увеличение температуры обработки до 600 °С приводит к образованию на поверхности нитевидных кристаллов диоксида олова с дефектами в его структуре, о чем свидетельствует значительная ширина остовных состояний Sn 3d и O 1s в этих образцах.

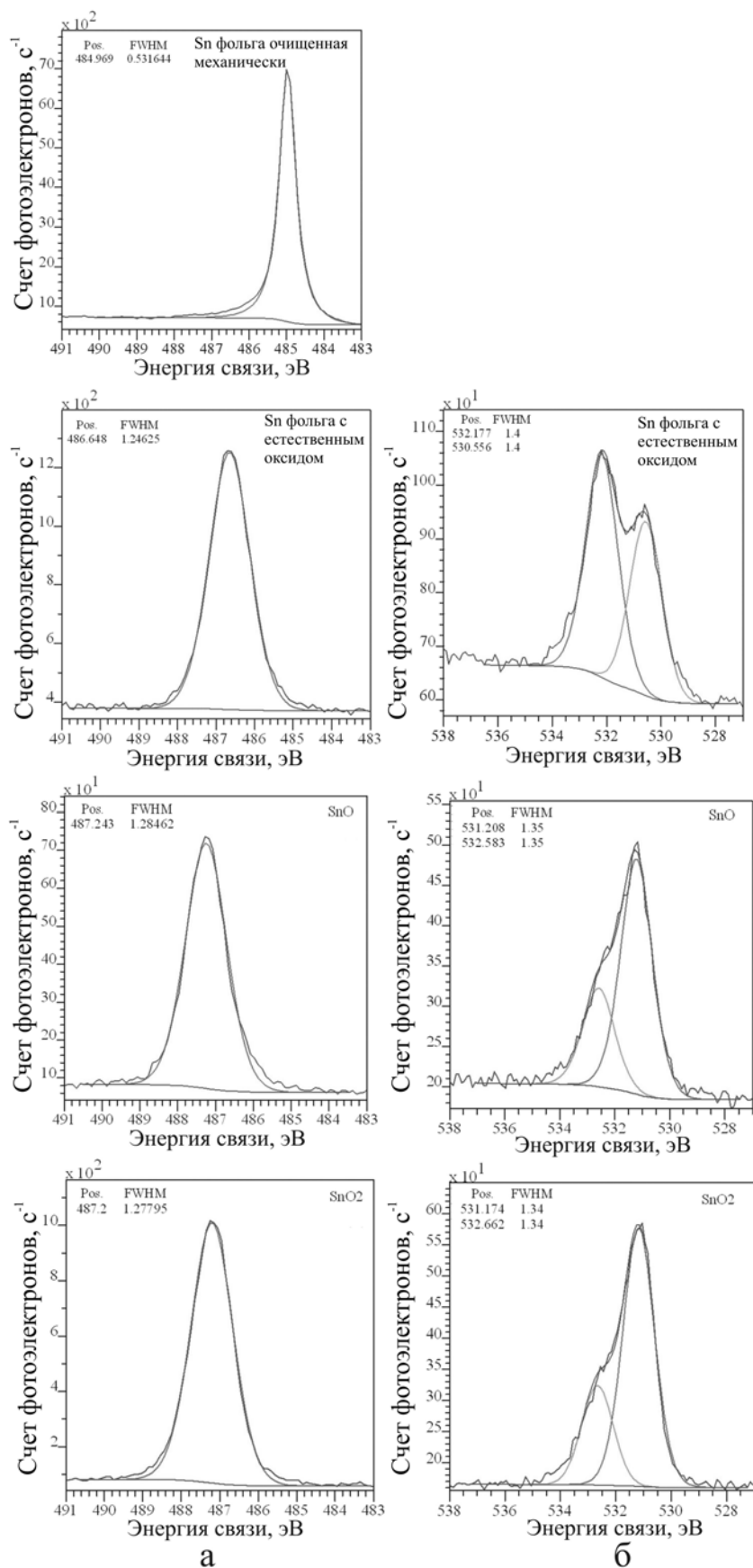


Рис. 4. XPS-спектры эталонных образцов: а) Sn 3d, б) O 1s

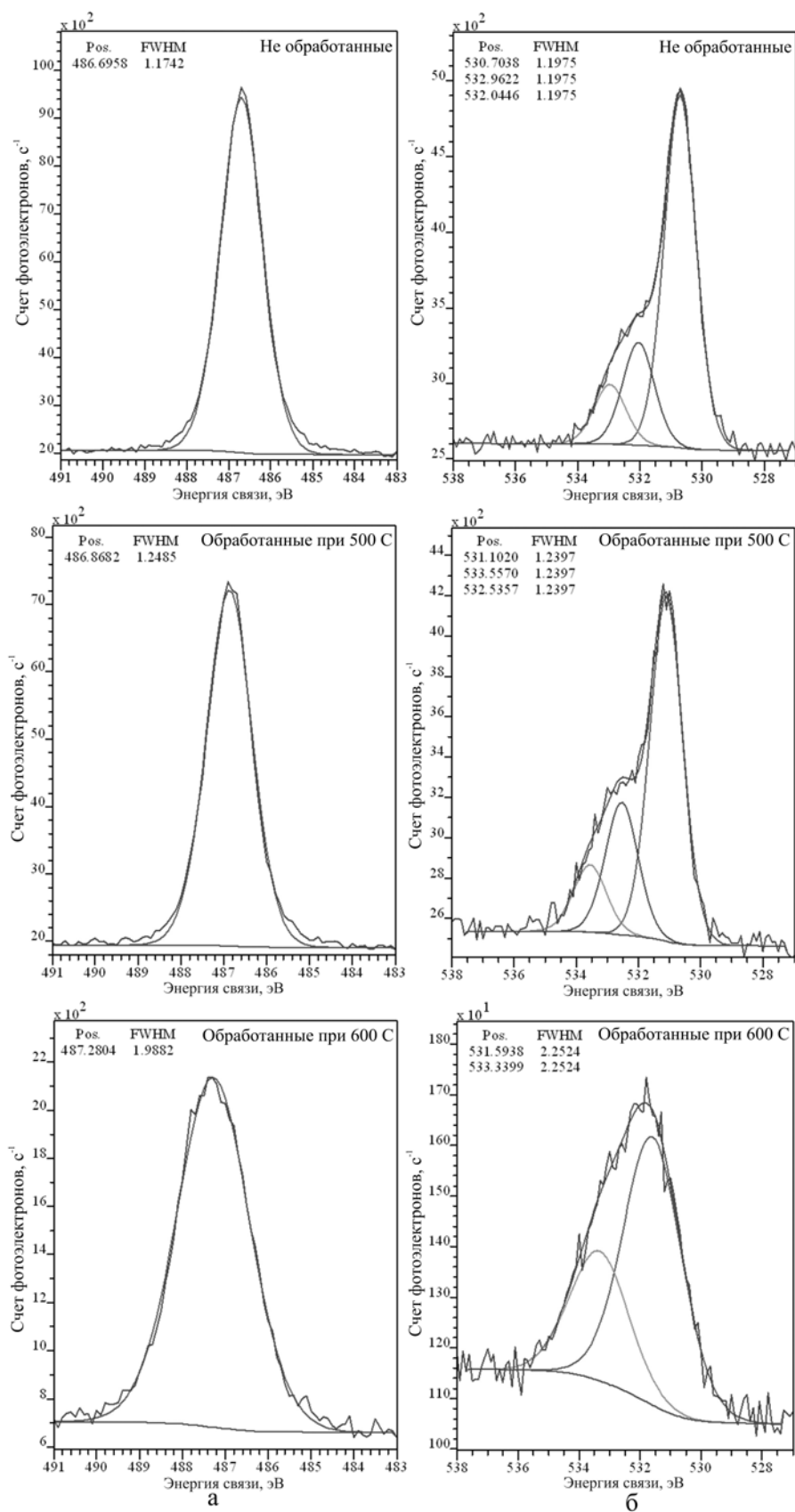


Рис. 5. XPS-спектры образцов нитевидных кристаллов диоксида олова: а) Sn 3d; б) O 1s

ДАННЫЕ МЕТОДА XANES

Согласно дипольным правилам отбора, $M_{4,5}$ (Sn 3d) спектры поглощения XANES отражают переходы с остовных 3d состояний олова на свободные p или f состояния в зоне проводимости. О К (O 1s) спектры поглощения XANES отражают переходы с остовных s состояний кислорода на свободные p состояния в зоне проводимости [23].

На рисунке 6 представлены Sn $M_{4,5}$ спектры тех же эталонных образцов металлической фольги Sn, исходной и механически очищенной, порошкообразного монооксида олова SnO и спрессованного диоксида олова SnO₂, для которых были получены XPS спектры.

В табл. 2 приведены энергетические положения основных особенностей зарегистрированных спектров. Результаты показывают, что M_5 ($3d_{5/2}$) край поглощения металлического олова механически очищенной in-situ фольги Sn находится при энергии 485.0 эВ. Положение второго края поглощения Sn M_4 ($3d_{3/2}$) при 493.4 эВ соответствует величине спин-орбитального расщепления уровней M_4 и M_5 металлического Sn 8.4 эВ. В работе [24] авторы приводят двухступенчатые XANES спектры β -Sn значительно отличающиеся по энергетическому положению Sn $M_{4,5}$ от наших спектров. При этом второй максимум спектров этих авторов совпадает

с положением префика в оксидах. Во всех остальных спектрах эталонных образцов распределение интенсивности в спектрах поглощения кардинальным образом отличается от спектров XANES очищенной металлической фольги ярко выраженной тонкой структурой, относящейся к оксидам олова. Для полноты картины на всех рисунках 6 и 7 нами приведены спектры XANES обоих краев поглощения M_5 (Sn $3d_{5/2}$) и M_4 ($3d_{3/2}$), однако ввиду наибольшей интенсивности, контрастности и надежности информации интерпретация полученных результатов проводится нами по краям Sn M_5 , тонкую структуру которых, принадлежащую оксидам олова, обозначили латинскими буквами. На рис. 6 и 7 пики В, С, D соответствуют M_5 краю поглощения олова в оксидах, пики Е, F — M_4 краю поглощения оксида олова [24, 25, 1—6]. Главный край поглощения в эталонных образцах оксидов сдвинут на ~ 5 эВ в сторону больших энергий связи по сравнению с краем поглощения металлической фольги, на которой механически удален оксид. Кроме того, в спектрах оксидов наблюдается заметный двухкомпонентный префик А при энергии ~ 486 эВ. В дальнейшем будем называть этот префик вакансионной полосой, так как подобная спектральная особенность уже наблюдалась в литературе на аналогичных спектрах XANES аэрогелях

Таблица 2. Основные характеристики спектров поглощения Sn $M_{4,5}$

Образец	Энергия пиков полосы		Энергия структурных пиков M_5 края		
	А	А'	В	С	Д
Sn с механически удаленным оксидом	-	-	-	-	-
Sn с естественным оксидом	487.38	487.82	491.38	493.18	495.66
SnO	487.54	487.96	491.50	493.44	495.74
SnO ₂	-	-	491.23	493.39	495.61
Не обработанные			491.25	493.47	495.73
Обработанные при 500 С			491.25	493.58	495.57
Обработанные при 600 С			491.40	493.42	495.64

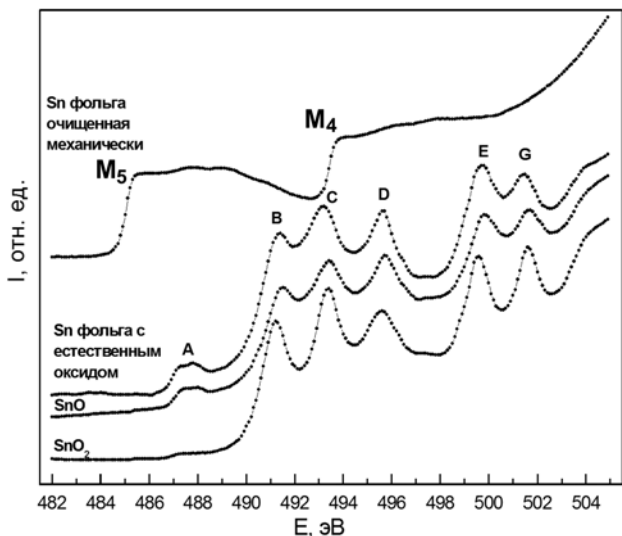


Рис. 6. XANES Sn $M_{4,5}$ спектры эталонных образцов

на основе SnO_2 и объяснялась присутствием кислородных вакансий в [26]. Отметим, что на спектрах XANES фольги покрытой естественным оксидом не наблюдается края поглощения от чистого металла, что свидетельствует о толщине естественного оксида более 5 нм.

На рис. 7 представлены XANES M_5 и M_4 спектры поглощения олова исследуемых нитевидных образцов. Основные их спектральные характеристики приведены в табл. 2. Здесь необходимо отметить, что $M_{4,5}$ края поглощения олова этих образцов характеризуются достаточно низкой интенсивностью. Это приводит к некоторой зашумленности фона зарегистрированных спектров XANES и трудностям регистрации преппиков перед основным краем поглощения олова, обусловленных вакансиями по кислороду. Тем не менее, на фоне шумов в спектре XANES необработанного исходного нитевидного образца проявляется преппик А (487.0 эВ), расположенный ближе к главному максимуму В, чем преппики в эталонных образцах рис. 6. В то же время в обработанных нитевидных образцах преппики раздваиваются и немного изменяют энергетическое положение по сравнению с необработанными образцами (табл. 2). Оценивая распределение интенсивностей пиков в спектрах XANES нитевидных образцов SnO_2 , отметим, что пик D в исходных и обработанных при 500 °C образцах имеет более низкую относительную интенсивность по сравнению с пиками В и С эталонных образцов с естественными оксидами. Повышение температуры обработки до 600 °C приводит к увеличению его интенсивности. Кроме того, следует обратить внимание на изменение спектра локали-

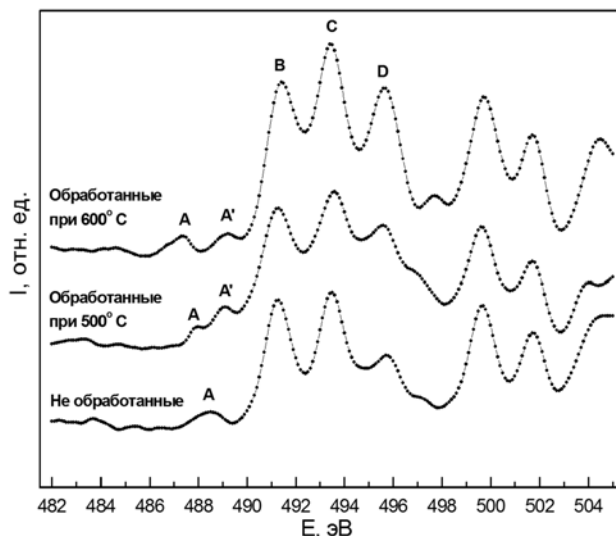


Рис. 7. XANES Sn $M_{4,5}$ спектры образцов нитевидных кристаллов

зованных состояний в запрещенной зоне, выражающегося в появлении дополнительного преппика А' и в изменении энергетического положения обоих преппиков А и А' по сравнению с преппиком А естественных оксидов. Поскольку появление преппика А связывается с наличием вакансий в подрешетке кислорода, то любые изменения этих преппиков отражают изменения состояния дефектов в SnO_2 .

На рис. 8 представлены XANES К-спектры поглощения кислорода эталонных образцов. Все спектры имеют общие черты, за исключением фольги с механически удаленным естественным оксидом. Этот спектр представляет собой наложение спектра остаточного атомарного и молекулярного кислорода, адсорбированного на щелях и дифракционных решетках канала. Основные спек-

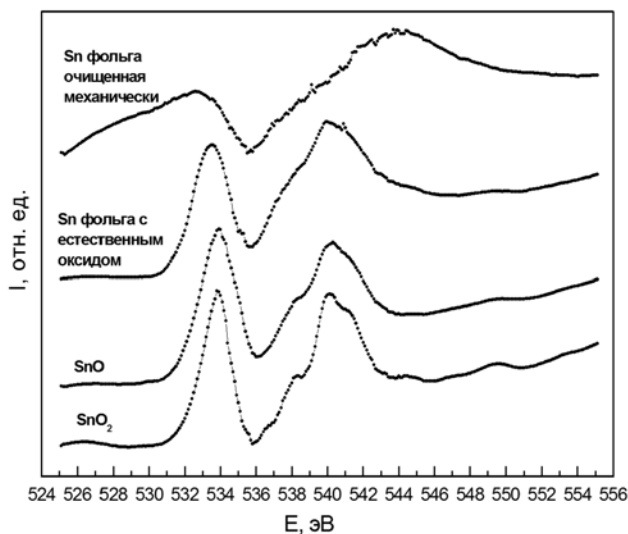


Рис. 8. XANES O-K спектры эталонных образцов

Таблица 3. Основные характеристики спектров поглощения О К краев

Образец	Энергия пиков поглощения, эВ		Ширина пика П1 на середине высоты, эВ
	П1	П2	
Sn с механически удаленным оксидом	-	-	
Sn с естественным оксидом	533.53	539.94	2.59
SnO	533.92	540.28	2.43
SnO ₂	533.85	540.12	1.73
Не обработанные	534.02	540.13	2.25
Обработанные при 500 С	534.04	540.20	1.99
Обработанные при 600 С	533.93	540.30	2.15

тральные особенности спектров эталонных образцов приведены в табл. 3. Следует отметить, что с увеличением степени окисления олова до SnO₂ тонкая структура спектров становится более четко выраженной. Размытость спектров в других образцах указывает на неоднозначность стехиометрического состава образцов.

На рис. 9 представлены XANES спектры поглощения кислорода необработанных нитей, и обработанных при различных температурах. По сравнению со спектрами эталонных образцов, которые представляли собой порошки или фольгу, спектры образцов кристаллов более контраст-

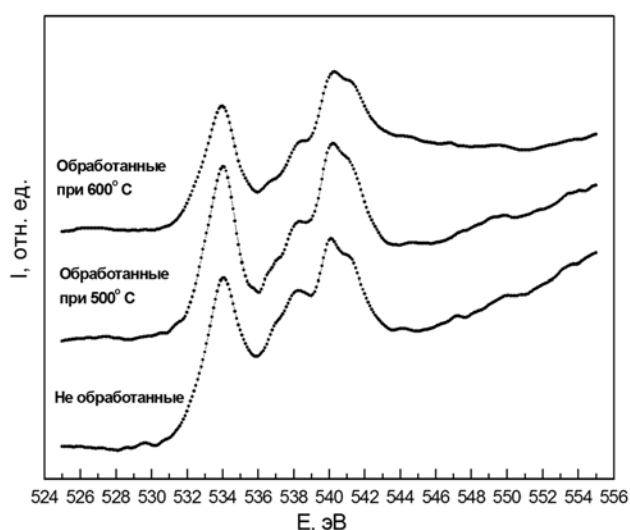


Рис. 9. XANES О-К спектры образцов нитевидных кристаллов

ны, и тонкая структура на них более выражена. Тем не менее, при увеличении температуры обработки в восстановительной аргон-водородной среде наблюдаются небольшое перераспределение интенсивностей между основными пиками, а также незначительное размытие тонкой структуры спектров. Основные спектральные характеристики спектров О К XANES представлены в табл. 3. Заметим, что по форме спектральных особенностей все спектры нитевидных образцов подобны спектрам диоксида олова SnO₂.

Таким образом, из анализа спектров поглощения XANES олова и кислорода следует, что наиболее информативными и чувствительными к локальному окружению являются спектры поглощения олова. Зафиксированные в нитевидных кристаллах локализованные в запрещенной зоне вакансионные состояния изменяются не только интенсивность, но и энергетическое положение относительно эталонных спектров в процессе увеличения температуры восстановления. В то же время, тонкая структура спектров поглощения кислорода нитевидных кристаллов гораздо менее чувствительна к изменению стехиометрического состава диоксида олова.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами впервые получены края поглощения металлического олова от фольги с

механически удаленным оксидом M_5 при 485.0 эВ и M_4 при 493.4 эВ.

Кроме того, комплексное использование двух методов XPS и XANES дало возможность обнаружить изменение стехиометрического состава диоксида олова в нитевидных кристаллах от SnO_x , близкого к SnO по энергии связи в поверхностном слое ~ 1 нм, до SnO_2 с заметным числом вакансий в слое ~ 5 нм, покрывающем нитевидные кристаллы нанометрового и субмикронного диаметров.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1272. Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольца Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольца Центра Берлин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Domashevskaya E. P., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., et al.* // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. № 4. P. 514—517.
2. *Турицев С. Ю., Юраков Ю. А., Рябцев С. В. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. № 1. С. 66—70.
3. *Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 16. P. 6350—6355.
4. *Domashevskaya E. P., Yurakov Yu. A., Ryabtsev S. V., et al.* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 2007. V. 156—158. P. 340—343.
5. *Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Турицев С. Ю. и др.* // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. С. 84—95.
6. *Юраков Ю. А., Рябцев С. В., Чувенкова О. А. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 6. С. 934—941.
7. *Zhang Y., Kolmakov A., Lilach Y., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 1923—1929.
8. *Ying Z., Wan Q., Cao H., et al.* // Applied Physics Letters 87. 2005. V. 113108. P. 113108—1—113108—3.
9. *Рябцев С. В., Домашевская Э. П., Шапошник Д. А. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. Т. 14. № 2. С. 239—242.
10. *Wagner R. S., Ellis W. C.* // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89—90.
11. *Рябцев С. В.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 2012. 273 с.
12. <http://www.alfa.com/ru/gp140w.pgm>
13. Russian-German Beamline at BESSYII. General layout, etc. http://www.bessy.de/bit/upload/D_16_1A.pdf
14. *Crist B. V.* // XPS International Inc., 1999. V.1. www.xpsdata.com
15. *Batzill M., Diebold U.* // Progress in Surface Science. 2005. Vol. 79. P. 47—154.
16. *Kover L., Moretti G., Kovacs Z., et al.* // J. Vac. Sci. Technol. 1995. V. 13. № 3. P. 1382—1388.
17. *Shirley D. A.* // Physical Review. 1972. V. 55. P. 4709.
18. *Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., et al.* // Surf. Sci. 1999. V. 433—435. P. 226—229.
19. *Jerdev D. I., Koel B. E.* // Surf. Sci. 2001. V. 492. P. 106—114.
20. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
21. *Jimenez V. M., Mejias J. A., Espinds J. P., et al.* // Surf. Sci. 1996. V. 366. P. 545—555.
22. *Barreca D., Garon S., Tondello E., et al.* // Surf. Sci. Spectra. 2000. V. 7. P. 81—85.
23. *Stohr J.* NEXAFS Spectroscopy. Springer. Berlin, 1996. P. 403.
24. *Baumann T. F., Kucheyev S. O., Gash A. E., et al.* // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 1546—1548.
25. *Thakur H., Kumar R., Sharma K. K., et al.* // AIP Conf. Proc. 2011. V. 1349. P. 613—614.
26. *Kucheyev S. O., Baumann T. F., Sterne P. A., et al.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 035404—1—035404—5.

Чувенкова Ольга Александровна — к.ф.-м.н., научный сотрудник каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Рябцев Станислав Викторович — д.ф.-м.н., зав. лаб. каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Chuvenkova Olga A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of the Laboratory, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Юраков Юрий Алексеевич — д.ф.-м.н., профессор, ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

Yurakov Yurii A. — Dr. Sci. (Phys.- Math.), Professor of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: Yurakov@phys.vsu.ru

Высоцкий Денис Владимирович — магистрант 1 курса каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Vysocky Denis V. — undergraduate student of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Вилков Олег Юрьевич — аспирант, Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет; e-mail: ol.vilkov@gmail.de

Vilkov Oleg Yu. — postgraduate student, V. A. Fock Institute of Physics, Saint-Petersburg State University; e-mail: ol.vilkov@gmail.de

Овсянников Руслан — PhD, научный сотрудник, Гельмгольц Центр Берлин; тел.: (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

Ovsyannikov Ruslan — PhD, Researcher of the Helmholtz Zentrum Berlin; tel: (473) 2208363, e-mail: ovyannikov@helmholtz-berlin.de

Турищев Сергей Юрьевич — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник каф. ФТТНС, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Cand. Sci. (Phys.— Math.), Senior Researcher of the Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru