

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО  
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 538.915

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ И РЕНТГЕНОВСКАЯ  
ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РУТИЛОПОДОБНЫХ  
ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  $\text{TiO}_2$  И  $\text{MoO}_2$ © 2024 г. М. Д. Манякин<sup>1,\*</sup>, С. И. Курганский<sup>1</sup>, Н. И. Бойков<sup>1</sup>, Ю. С. Какулия<sup>1</sup>,  
С. В. Канникин<sup>1</sup>, О. А. Чувенкова<sup>1</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>2</sup>, А. М. Лебедев<sup>2</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: manyakin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 23.12.2023 г.

Принята к публикации 23.12.2023 г.

Представлены результаты исследований электронного строения оксидов переходных металлов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  с кристаллической структурой типа рутила. Электронная структура исследована теоретически в рамках метода линейаризованных присоединенных плоских волн с помощью программного пакета Wien2k. Вычислены зонная структура, полная и парциальные плотности электронных состояний. На основе заполнения энергетических зон электронами дано объяснение разного типа электропроводности  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование валентной зоны и субвалентных состояний коммерческих образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  в виде порошков при двух различных значениях энергии возбуждения 120 и 1486.6 эВ. На основе расчетов интерпретированы наблюдаемые особенности структуры экспериментально зарегистрированных спектров.

DOI: 10.56304/S1992722323601076

## ВВЕДЕНИЕ

Рутилоподобные оксиды — большая группа материалов, состоящая из оксидов переходных металлов и оксидов элементов 14 группы Периодической таблицы с общей формулой  $\text{MO}_2$ , где  $M$  — атом металла или элемента 14 группы [1]. Интерес к рутилоподобным оксидам переходных металлов связан с широким разнообразием проявляемых ими физических свойств:  $\text{TiO}_2$  — широкозонный полупроводник [2],  $\text{VO}_2$  и  $\text{NbO}_2$  — соединения с переходом металл–изолятор [3, 4],  $\text{CrO}_2$  — полуметаллический ферромагнетик [5],  $\text{MnO}_2$  — антиферромагнитный полупроводник [6]. В [7] представлены результаты теоретических расчетов, показывающие возможный антиферромагнетизм в  $\text{RuO}_2$ . Остальные рутилоподобные оксиды переходных металлов, как считается, проявляют металлические свойства. Такая широкая вариативность свойств рутилоподобных оксидов связана с различиями в заполнении электронами  $d$ -подоболочек атомов переходных металлов, что влияет на заполнение энергетических зон в кристалле и положение уровня Ферми в рассматриваемых соединениях.

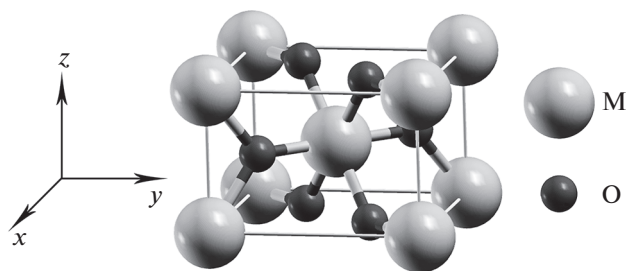
В данной работе в качестве исследуемых соединений выбраны диоксид титана  $\text{TiO}_2$  и диоксид молибдена  $\text{MoO}_2$ . Это обусловлено тем, что  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  являются яркими представителями семейства рутилов, при этом обладают заметными различиями проявляемых ими свойств. Проведение одновременного комплексного исследования этих двух материалов с применением одинаковых теоретических и экспериментальных методов позволит нагляднее понять причины различий в их электронном строении и проявляемых ими физических свойствах. Здесь необходимо отметить несколько важных моментов. Диоксид титана, как и многие другие оксиды переходных металлов, обладает классической пространственной структурой рутила (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ). В то же время у оксидов переходных металлов часто встречается полиморфизм кристаллической структуры [1]. В частности, это касается диоксида молибдена.  $\text{MoO}_2$  наряду с  $\text{WO}_2$ ,  $\text{TcO}_2$ ,  $\alpha\text{-ReO}_2$  и низкотемпературной модификацией  $\text{VO}_2$  имеет кристаллическую структуру с моноклинной пр. гр.  $P2_1/c$  [1, 6], которая может рассматриваться как слабоискаженная структура классического рутила. Согласно [8] при температуре 1533 К должен наблюдаться переход моноклинной фазы  $\text{MoO}_2$  в тетраго-

**Таблица 1.** Параметры кристаллической структуры исследуемых материалов

| Материал              | Параметры элементарной ячейки |           |           |
|-----------------------|-------------------------------|-----------|-----------|
|                       | $a$ , Å                       | $c$ , Å   | $u$       |
| TiO <sub>2</sub> [20] | 4.59373                       | 2.95812   | 0.3053    |
| MoO <sub>2</sub> [9]  | 4.8473(3)                     | 2.8136(3) | 0.3018(7) |

нальную с параметрами решетки  $a = 4.850$ ,  $c = 2.812$  Å. Эти параметры очень близки к параметрам тетрагональной фазы, экспериментально определенным в [9]:  $a = 4.8473(3)$ ,  $c = 2.8136(3)$  Å,  $u = 0.3018$ , где  $u$  – параметр, определяющий положение атома кислорода внутри элементарной ячейки. Тем не менее нам не удалось обнаружить в литературе результатов расчетов электронного строения MoO<sub>2</sub> для тетрагональной фазы с указанными выше параметрами. В большинстве известных работ проводилось моделирование для моноклинной фазы [10–12]. Отметим работы, где наряду с моделированием моноклинной структуры было проведено вычисление для тетрагональной структуры с гипотетическими параметрами решетки  $a = 4.8562$ ,  $c = 2.80545$  Å,  $u = 0.2847$  [6, 13]. Эти параметры, хотя и схожи с определенными экспериментально [9], все же имеют заметные различия, особенно в величине внутреннего параметра  $u$ . Вероятно, выполненное исследование будет одним из первых, в которых проведен расчет электронной структуры MoO<sub>2</sub> со структурой классического рутила и экспериментально определенными параметрами элементарной ячейки [9].

Еще одна причина провести совместное рассмотрение электронного строения оксидов титана и молибдена заключается в активных исследованиях, направленных на поиск новых материалов, имеющих в своем составе оба обсуждаемых соединения. В [8] представлена фазовая диаграмма системы TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>2</sub> и продемонстрирована возможность формирования однофазных твердых растворов композитного состава TiO<sub>2</sub>–MoO<sub>2</sub>.

**Рис. 1.** Элементарная ячейка кристалла со структурой рутила; M — атом металла, O — атом кислорода.

с пространственной группой классического рутила. В последние годы была показана возможность создания новых функциональных композитных наноматериалов и наногетероструктур, имеющих в своем составе одновременно TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> и обладающих подходящими характеристиками для использования их в роли материала анода в литий-ионных [14, 15] и натрий-ионных [16] аккумуляторах, а также для создания коррозионно-стойких покрытий [17].

Хотя диоксид титана ранее неоднократно становился объектом теоретического моделирования [18, 19], считаем, что по указанным выше причинам проведение комплексного теоретического и экспериментального изучения TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> в рамках одной работы и с применением одинаковых методов исследований является актуальной задачей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведено компьютерное моделирование электронного строения объемных кристаллов TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> с пр. гр.  $P4_2/mnm$ . В качестве параметров элементарной ячейки в расчете использовали экспериментальные значения TiO<sub>2</sub> из [20], MoO<sub>2</sub> из [9] (табл. 1). Позиции атомов в элементарной ячейке заданы выражениями [21]: для металла  $(0, 0, 0)$  и  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , для кислорода  $\pm(u, u, 0)$  и  $\pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$ . Внешний вид элементарной ячейки рутила приведен на рис. 1.

Расчеты электронной структуры проводили с использованием программного пакета Wien2k [22], в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн. В рамках теории функционала плотности для учета обменно-корреляционной энергии использовали обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation). Радиусы muffin-tin сфер атомов, выраженные в атомных единицах длины (численно равных Боровскому радиусу  $a_0$ ), были равны 1.92 а.е.д. для атома Ti, 1.93 а.е.д. для атома Mo, 1.74 и 1.75 а.е.д. для атома O при расчете TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> соответственно. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовали 5000  $k$ -точек.

Для сопоставления с результатами расчетов провели экспериментальные исследования электронного строения коммерческих образцов TiO<sub>2</sub> и MoO<sub>2</sub> в виде порошка производства Sigma-Aldrich [23]. Приобретенные реактивы прошли предварительную аттестацию методом порошковой рентгеновской дифракции. Было установлено, что образец диоксида титана обладает про-

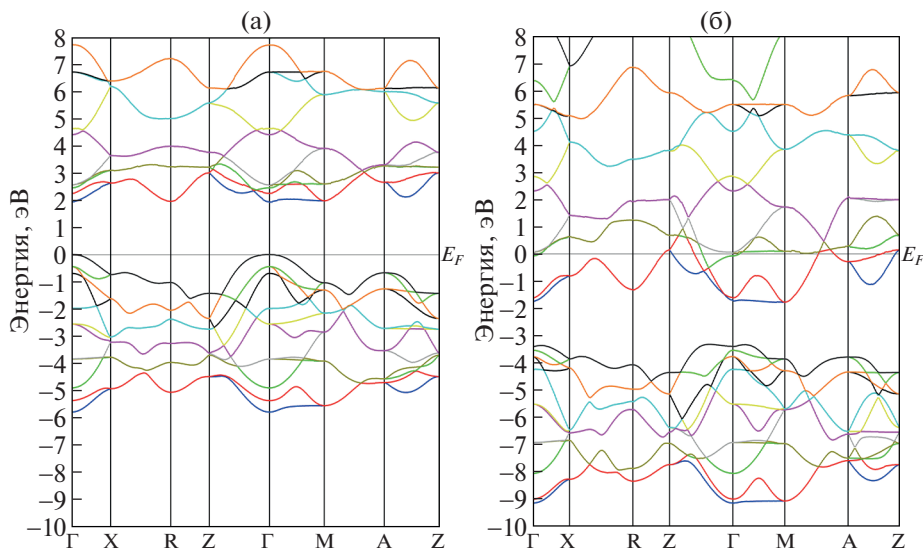


Рис. 2. Зонные структуры исследованных материалов: а –  $\text{TiO}_2$ , б –  $\text{MoO}_2$ .

странственной структурой классического рутила (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ), а образец диоксида молибдена – моноклинной структурой искаженного рутила (пр. гр.  $P2_1/c$ ).

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) образцов проводили в НИЦ “Курчатовский институт” на станции синхротронного излучения НАНОФЭС [24], включая модуль ЭСХА. Давление в аналитических камерах спектрометров рабочей станции НАНОФЭС составляло  $\sim 10^{-10}$  торр, использовали анализаторы энергий электронов Specs Phoibos 250 и Phoibos 150. Энергия возбуждения составила 120 эВ при использовании синхротронного излучения и 1486.6 эВ при использовании лабораторного монокроматизированного источника.

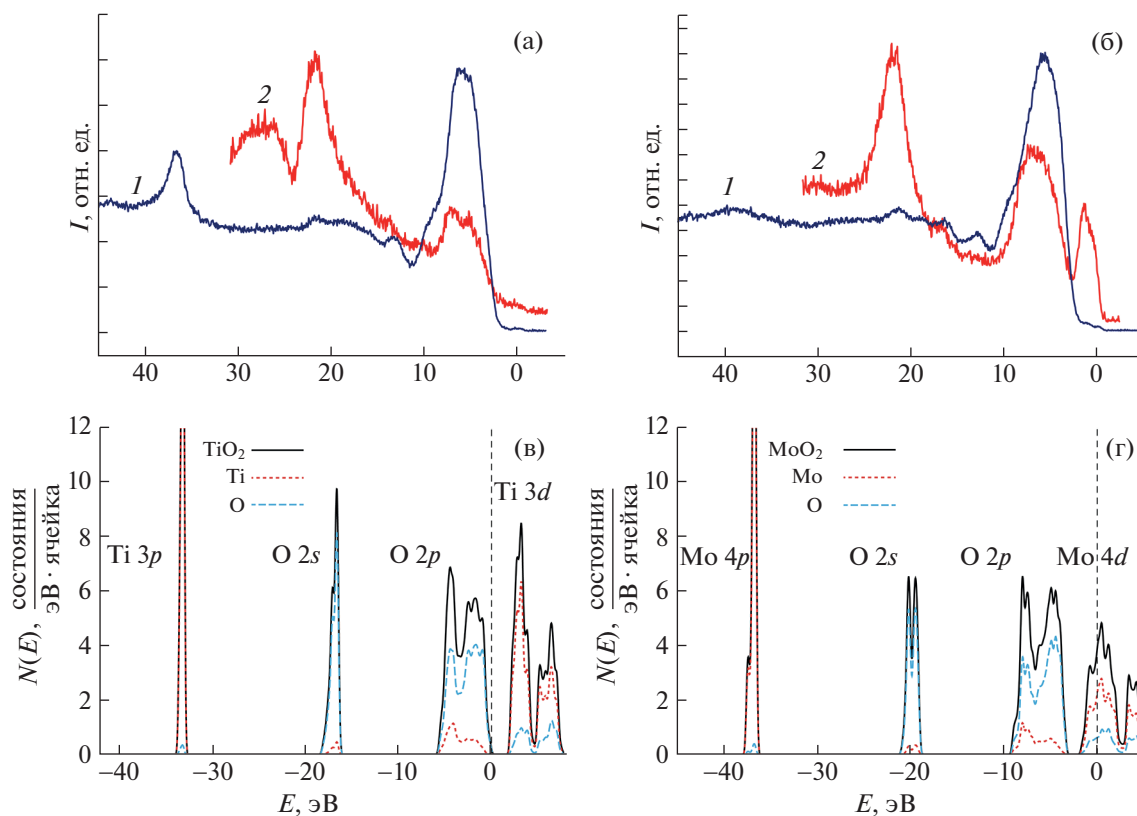
Использовали стандартный подход к калибровке данных, основанный на регистрации сигнала C 1s-линии углеводородных загрязнений [25]. Для сопоставления и анализа основных особенностей спектров использовали известные базы данных, из которых были выбраны наиболее актуальные данные [25, 26].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зонные структуры, полученные в результате расчета. Для обоих исследованных материалов наблюдается схожая картина энергетической дисперсии. Нижняя группа из 12 зон, происходящих преимущественно из  $2p$ -состояний кислорода, имеет ширину  $\sim 5.8$  эВ. Выше потолка этой группы зон присутствует щель запрещенных энергий шириной  $\sim 1.95$  эВ для  $\text{TiO}_2$  и  $\sim 1.5$  эВ для  $\text{MoO}_2$ . Далее расположена группа из

10 зон, происходящих от  $d$ -состояний атомов переходных металлов. Схожая картина зонной структуры рассматриваемых материалов связана с близостью параметров кристаллической решетки и тем фактом, что в роли катионов в обоих случаях выступают атомы переходных металлов. Когда катионом выступает атом элемента 14 группы Периодической таблицы, зонная картина имеет существенно другой вид [27, 28].

Важнейшим различием в зонных структурах  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  является положение уровня Ферми, которое можно объяснить следующими соображениями. У атома титана на валентной оболочке имеются четыре электрона, занимающие  $4s^2 3d^2$ -состояния. При кристаллизации в структуру рутила электроны из валентной оболочки титана переходят к более электроотрицательным атомам кислорода. Формально атом титана в  $\text{TiO}_2$  имеет степень окисления  $\text{Ti}^{+4}$ , заполнение  $d$ -подоболочки составляет  $3d^0$  [29]. В результате энергетические зоны, образованные из  $d$ -состояний атомов титана, оказываются не занятыми электронами и локализуются в зоне проводимости, а  $\text{TiO}_2$  оказывается полупроводником. У атома молибдена на валентной оболочке имеются шесть электронов с конфигурацией  $5s^1 4d^5$ . В структуре рутила у атома молибдена при той же степени окисления  $\text{Mo}^{+4}$  остаются два  $d$ -электрона ( $4d^2$ ). В результате уровень Ферми пересекает группу зон, образованную  $d$ -состояниями атома молибдена, которая выступает в роли зоны проводимости (рис. 2б), а  $\text{MoO}_2$  проявляет металлический тип электропроводности. Таким



**Рис. 3.** Сравнение данных фотоэлектронной спектроскопии и результатов моделирования ПЭС для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ : а – РФЭС  $\text{TiO}_2$ , б – РФЭС  $\text{MoO}_2$ , 1 –  $h\nu = 120$  эВ, 2 –  $h\nu = 1486.6$  эВ; в – ПЭС  $\text{TiO}_2$ , г – ПЭС  $\text{MoO}_2$ .

образом, разница в степени заполнения  $d$ -подоболочки атомов катионов напрямую определяет свойства образующихся кристаллов.

Сравнение результатов выполненных расчетов с данными [6, 18] показывает достаточно высокое согласие, что свидетельствует в пользу их достоверности.

Наряду с теоретическими расчетами провели экспериментальные исследования особенностей электронного строения реальных образцов рутилов. На рис. 3 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной полосы и субвалентных состояний для образцов  $\text{TiO}_2$  (рис. 3а) и  $\text{MoO}_2$  (рис. 3б) при двух значениях энергии возбуждающего пучка: 120 эВ (1) и 1486.6 эВ (2). Для обоих материалов хорошо различимы валентная область, занимающая диапазон  $-10$ – $0$  эВ, и пики субвалентных состояний, локализованные в энергетических диапазонах  $-40$ ... $-35$  и  $-25$ ... $-18$  эВ. При этом наблюдается значительная разница в интенсивностях спектральных особенностей спектров, зарегистрированных при двух различных значениях энергии возбуждения. Так, в спектрах, полученных при энергии 1486.6 эВ, домини-

рующими особенностями являются пики субвалентных состояний, локализованные в интервале  $-25$ ... $-18$  эВ. В противоположность этому в спектрах, снятых при энергии 120 эВ, интенсивность субвалентных пиков относительно мала, а наиболее ярко проявляется валентная полоса. Полученная экспериментально картина согласуется с известными данными для  $\text{TiO}_2$  [30, 31] и  $\text{MoO}_2$  [32–34].

Природа наблюдаемых спектральных особенностей и различия в их интенсивностях могут быть объяснены при сопоставлении экспериментальных спектров с расчетом из первых принципов плотности электронных состояний (ПЭС). Спектры ПЭС, рассчитанные для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ , приведены на рис. 3в и 3г. Теоретические спектры сопоставляли с экспериментальными таким образом, чтобы наблюдалось лучшее соответствие по ширине и положению валентной полосы на энергетической шкале. В случае диоксида молибдена начала расчетной и экспериментальной шкал фактически совпали. В случае диоксида титана расчетную шкалу пришлось сдвинуть на  $\sim 2.6$  эВ влево относительно начала экспериментальной шкалы. Далее для упрощения описания результа-

тов положение спектральных особенностей будет приведено относительно нуля расчетной шкалы энергий.

Рассчитанные ПЭС (рис. 3в, 3г) в целом достаточно хорошо согласуются с экспериментальными фотоэлектронными спектрами по количеству структурных особенностей, их относительной ширине и взаимному расположению на энергетической шкале. На рисунках обозначена симметрия электронных состояний, вносящих основной вклад в каждую из рассматриваемых областей ПЭС. Валентная полоса в  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  образована преимущественно  $2p$ -состояниями атома кислорода. Ниже по энергии в диапазоне  $-18.2...-16.3$  эВ для  $\text{TiO}_2$  и  $-21.0...-19.0$  эВ для  $\text{MoO}_2$  находится узкий пик  $2s$ -состояний кислорода. Положение этого пика в расчете отличается от его экспериментального значения для обоих исследованных материалов примерно на 2.5 эВ в случае  $\text{TiO}_2$  и 2.1 эВ в случае  $\text{MoO}_2$ . Еще ниже по энергии находятся пики субвалентных состояний металлов:  $\text{Ti } 3p$  в области  $-33.5...-33.0$  эВ и  $\text{Mo } 4p$  в области  $-37.5...-36.5$  эВ. Положение всех рассматриваемых субвалентных пиков в расчете оказывается сдвинутым в сторону дна валентной зоны по сравнению с их экспериментально определенным положением.

Расчетная плотность состояний валентной области для обоих материалов имеет схожую структуру. Хорошо различимы два максимума, локализованные у дна и потолка валентной полосы и разделенные локальным минимумом, находящимся примерно в центральной части полосы. Такое же распределение структурных особенностей наблюдается в экспериментальном спектре  $\text{TiO}_2$ , снятом при энергии 1486.6 эВ. В фотоэлектронных спектрах  $\text{MoO}_2$  подобная структура валентной полосы не просматривается. В фотоэлектронном спектре диоксида молибдена, зарегистрированном при энергии возбуждения 1486.6 эВ, присутствует еще один хорошо различимый пик, расположенный у самого потолка валентной полосы и соответствующий зонам  $\text{Mo } 4d$ -состояний. В спектре, снятом при энергии 120 эВ, этот пик не просматривается.

Отметим, что рассчитанный спектр ПЭС тетрагональной фазы  $\text{MoO}_2$  с экспериментальными параметрами решетки в целом хорошо согласуется с расчетом с гипотетически определенными параметрами решетки [6]. В частности, в обоих расчетах наблюдается одиночный пик  $\text{Mo } 4d$ -состояний вблизи уровня Ферми в отличие от структуры с двумя пиками, получаемой при моделировании моноклинной фазы [6, 10–12].

Как было отмечено выше, форма экспериментально регистрируемого фотоэлектронного спектра зависит от энергии падающего на образец рентгеновского излучения. В спектрах, зарегистрированных при 120 и 1486.6 эВ, наблюдается

инверсное соотношение интенсивностей валентных и субвалентных состояний. Объяснить это можно из следующих рассуждений [35]. Интенсивность тока фотоэлектронов с точностью до постоянного множителя дается как сумма локальных парциальных плотностей состояний  $n_{sl}$  с весами, определяемыми сечениями фотоионизации  $\sigma_{sl}$ :

$$I(E, hv) \sim \sum_{s,l} \sigma_{sl}(E, hv) n_{sl}(E), \quad (1)$$

где  $hv$  — энергия возбуждающих фотонов,  $s$  — сорт атома,  $l$  — орбитальное квантовое число,  $\sigma_{sl}$  — сечение фотоионизации:

$$\sigma_{sl}(E, hv) \sim \left| \int \psi_{cs}^* \hat{r} \psi_{vsl} dV \right|^2, \quad (2)$$

где  $\psi_{vsl}$  — волновая функция начального связанного состояния в валентной зоне, соответствующего энергии  $E$  и симметрии  $l$ ,  $\psi_{cs}$  — волновая функция конечного свободного состояния фотоэлектрона, соответствующего энергии  $E + hv$ . Видно, что сечение фотоионизации зависит от симметрии начального состояния электрона  $l$ . При изменении энергии рентгеновского излучения сечения фотоионизации для состояний различной симметрии изменяются по-разному, что и приводит к различиям в форме спектров, регистрируемых при различных энергиях. Наглядное представление об этом процессе можно получить из работы [36], содержащей данные о величине сечений фотоионизации. Дадим объяснения различиям, наблюдаемым в спектрах  $\text{MoO}_2$ . Интенсивности расчетных плотностей  $O \ 2s$ - и  $O \ 2p$ -состояний примерно равны. Согласно [36] величина сечения фотоионизации  $\sigma_{O2s}$  примерно на порядок больше, чем  $\sigma_{O2p}$  при энергии 1486.6 эВ, и напротив,  $\sigma_{O2s}$  примерно в 2 раза меньше  $\sigma_{O2p}$  при 120 эВ, что качественно согласуется с наблюдаемым изменением интенсивностей  $O \ 2s$ - и  $O \ 2p$ -пиков фотоэлектронных спектров. Для  $\text{Mo } 4d$ -состояний величина  $\sigma_{\text{Mo}4d}$  более чем на порядок превосходит  $\sigma_{O2p}$  при 1486.6 эВ и, напротив,  $\sigma_{\text{Mo}4d} < \sigma_{O2p}$  при 120 эВ. Поскольку в области  $\sim 100 \pm 30$  эВ для  $\sigma_{\text{Mo}4d}$  наблюдается локальный минимум [36], указать точное значение сечения фотоионизации затруднительно. Отметим лишь, что из приведенных в [36] значений  $\sigma$  следует, что  $\sigma_{O2p}$  превосходит  $\sigma_{\text{Mo}4d}$  в 13.5 раза при энергии 80 эВ и в 2.6 раза при энергии 132 эВ. По этим причинам пик  $\text{Mo } 4d$ -состояний дает заметный вклад в спектр, полученный при 1486.6 эВ, и, напротив, едва различим в спектре, полученном при 120 эВ.

## ВЫВОДЫ

Методом линеаризованных присоединенных плоских волн исследована электронная структура тетрагональной кристаллической модификации оксидов переходных металлов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$ . Результаты расчетов для  $\text{MoO}_2$  с экспериментально определенными параметрами решетки представлены впервые. Показано, что разница в числе электронов на  $d$ -подоболочке атомов Ti и Mo приводит к различному типу электропроводности при образовании оксидов: полупроводниковому у  $\text{TiO}_2$  и металлическому у  $\text{MoO}_2$ . Представлены результаты рентгеновских фотоэлектронных исследований образцов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MoO}_2$  в виде порошков при двух различных величинах энергии возбуждения. Из-за разницы в величинах сечений фотоионизации электронных состояний при энергии возбуждения 120 эВ основной вклад в спектр вносят O  $2p$ -состояния. При энергии 1486.6 эВ наиболее интенсивно проявляются O  $2s$ -состояния. При этом в случае  $\text{MoO}_2$  в спектре также проявляется интенсивный пик Mo  $4d$ -состояний.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-72-00145, <https://rscf.ru/project/22-72-00145/>). Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования России (соглашение № 075-15-2021-1351) в части применения методологии использования синхротронного излучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романов Д.П., Скробот В.Н. // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 685.
2. Перепелица А.С., Асланов С.В., Овчинников О.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2023. Т. 25. № 2. С. 215. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11103>
3. Кастро Р.А., Ильинский А.В., Смирнова Л.М. и др. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 12. С. 2210. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51686.184a>
4. Music D., Krause A.M., Olsson P.A.T. // Crystals. 2021. V. 11. P. 217. <https://doi.org/10.3390/cryst11020217>
5. Николаев А.В., Андреев Б.В. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 5. С. 1185.
6. Eyert V., Horny R., Hock K.-H., Horn S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 4923. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/23/303>
7. Ahn K.-H., Hariki A., Lee K.-W., Kuneš J. // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 184432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.184432>
8. Jacob K.T., Shekhar C., Waseda Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 563. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02165.x>
9. Seisenbaeva G.A., Sundberg M., Nygren M. et al. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 87. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.025>
10. Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 4636. <https://doi.org/10.1021/jp9093172>
11. Tokarz-Sobieraj R., Grybos R., Witko M. // Appl. Catal. A. Gen. 2011. V. 391. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.041>
12. Pavoni E., Modreanu M.G., Mohebbi E. et al. // Nano-materials. 2023. V. 13. P. 1319. <https://doi.org/10.3390/nano13081319>
13. Jiang N., Spence J.C.H. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 245117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245117>
14. Bauer D., Roberts A.J., Starkey C.L. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. P. 5120. <https://doi.org/10.20964/2018.05.37>
15. Wang L., Liu N., Zhao Y. // Solid State Sci. 2019. V. 95. P. 105930. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105930>
16. Yin J., Hai P., Gao Y. et al. // Nano Res. 2023. V. 16. P. 4941. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5120-x>
17. Zehra T., Kaseem M., Hossain S., Ko Y.-G. // Metals. 2021. V. 11. P. 1182. <https://doi.org/10.3390/met11081182>
18. Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 195503. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/19/195503>
19. Cai X., Zhang P., Wei S.-H. // J. Semicond. 2019. V. 40. P. 092101. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/9/092101>
20. Ekuma C.E., Bagayoko D. // Jpn. J. Appl. Phys. 2011. V. 50. P. 101103. <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.101103>
21. Baur W.H. // Crystallogr. Rev. 2007. V. 13. P. 65. <https://doi.org/10.1080/08893110701433435>
22. Blaha P., Schwarz K., Tran F. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>
23. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en>
24. Лебедев А.М., Меньшиков К.А., Назин В.Г. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2021. № 10. С. 44.
25. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics Division. Eden Prairie, Minnesota, Perkin-Elmer Corporation, 1992. 261 p.
26. Crist B.V. // Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements of Native Oxides. Mountain View, Wiley, 2000. 500 p.
27. Manyakin M.D., Kurganskii S.I. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1352. P. 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1352/1/012032>
28. Курганский С.И., Манякин М.Д., Дубровский О.И. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 9. С. 1690.

29. *Frati F., Hunault M.O.J.Y., de Groot F.M.F.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 4056.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00439>
30. *Kowalczyk S.P., McFeely F.R., Ley L. et al.* // Solid State Commun. 1977. V. 23. P. 161.
31. *Chambers S.A., Gao Y., Kim Y.J.* // Surf. Sci. Spectra. 1998. V. 5. P. 211.  
<https://doi.org/10.1116/1.1247841>
32. *Beatham N., Orchard A.F.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1979. V. 16. P. 77.
33. *Fujiwara K., Tsukazak A.* // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 085301.  
<https://doi.org/10.1063/1.5079719>
34. *Stoeberl V., Guedes E.B., Abud F. et al.* // EPL. 2020. V. 132. P. 47004.  
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/132/47004>
35. *Лухачев Е.Р., Курганский С.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 5. С. 996.
36. *Yeh J.J., Lindau I.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/0092-640X\(85\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6)