

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 538.915

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РУТИЛОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ TiO_2 И MoO_2

© 2024 г. М. Д. Манякин^{1,*}, С. И. Курганский¹, Н. И. Бойков¹, Ю. С. Какулия¹,
С. В. Каныкин¹, О. А. Чувенкова¹, Р. Г. Чумаков², А. М. Лебедев², С. Ю. Турищев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Национальный 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 TiO_2 и MoO_2 с кристаллической структурой типа рутила. Электронная структура исследована теоретически в рамках метода линеаризованных 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 TiO_2 и MoO_2 . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование валентной зоны и субвалентных состояний коммерческих образцов TiO_2 и 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 $M\text{O}_2$, где M – атом металла или элемента 14 группы [1]. Интерес к рутилоподобным оксидам переходных металлов связан с широким разнообразием проявляемых ими физических свойств: TiO_2 – широкозонный полупроводник [2], VO_2 и NbO_2 – соединения с переходом металл–изолятор [3, 4], CrO_2 – полуметаллический ферромагнетик [5], MnO_2 – антиферромагнитный полупроводник [6]. В [7] представлены результаты теоретических расчетов, показывающие возможный антиферромагнетизм в 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 TiO_2 и диоксид молибдена MoO_2 . Это обусловлено тем, что TiO_2 и 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. MoO_2 наряду с WO_2 , TcO_2 , $\alpha\text{-ReO}_2$ и низкотемпературной модификацией 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 MoO_2 в тетраго-

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры исследуемых материалов

Материал	Параметры элементарной ячейки		
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	u
TiO ₂ [20]	4.59373	2.95812	0.3053
MoO ₂ [9]	4.8473(3)	2.8136(3)	0.3018(7)

нальную с параметрами решетки $a = 4.850$, $c = 2.812 \text{ \AA}$. Эти параметры очень близки к параметрам тетрагональной фазы, экспериментально определенным в [9]: $a = 4.8473(3)$, $c = 2.8136(3) \text{ \AA}$, $u = 0.3018$, где u – параметр, определяющий положение атома кислорода внутри элементарной ячейки. Тем не менее нам не удалось обнаружить в литературе результатов расчетов электронного строения MoO₂ 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 $a = 4.8562$, $c = 2.80545 \text{ \AA}$, $u = 0.2847$ [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 MoO₂ 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 TiO₂–MoO₂ и продемонстрирована возможность формирования однофазных твердых растворов композитного состава TiO₂–MoO₂.

с пространственной группой классического рутила. В последние годы была показана возможность создания новых функциональных композитных наноматериалов и наногетероструктур, имеющих в своем составе одновременно TiO₂ и MoO₂ 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 коррозионностойких 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 TiO₂ и MoO₂ в рамках одной работы и с применением одинаковых методов исследований является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведено компьютерное моделирование электронного строения объемных кристаллов TiO₂ и MoO₂ с пр. гр. $P4_2/mnm$. В качестве параметров элементарной ячейки в расчете использовали экспериментальные значения TiO₂ из [20], MoO₂ 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 линеаризованных 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 TiO₂ и MoO₂ соответственно. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовали 5000 k -точек.

Для сопоставления с результатами расчетов провели экспериментальные исследования электронного строения коммерческих образцов TiO₂ и MoO₂ в виде порошка производства Sigma-Aldrich [23]. Приобретенные реактивы прошли предварительную аттестацию методом порошковой рентгеновской дифракции. Было установлено, что образец диоксида титана обладает про-

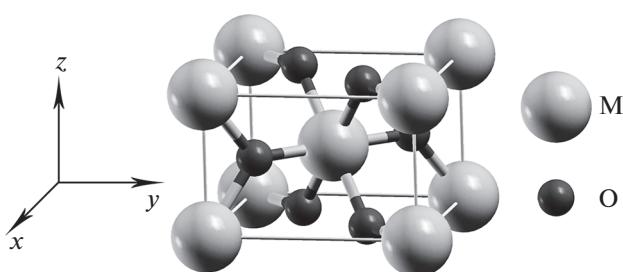


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла со структурой рутила; M – атом металла, O – атом кислорода.

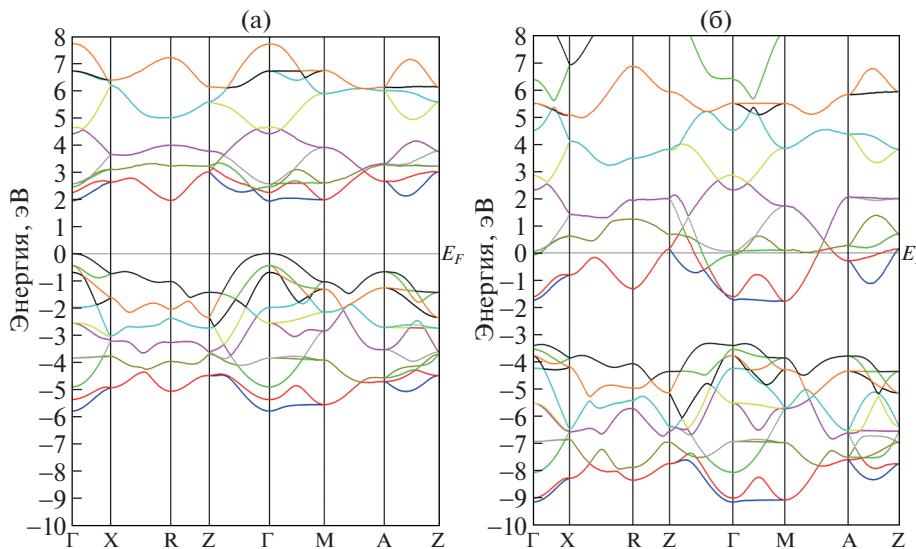


Рис. 2. Зонные структуры исследованных материалов: а – TiO_2 , б – MoO_2 .

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 монохроматизированного источника.

Использовали стандартный подход к калибровке данных, основанный на регистрации сигнала С 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 ~ 5.8 эВ. Выше потолка этой группы зон присутствует щель запрещенных энергий шириной ~ 1.95 эВ для TiO_2 и ~ 1.5 эВ для 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 TiO_2 и MoO_2 является положение уровня Ферми, которое можно объяснить следующими соображениями. У атома титана на валентной оболочке имеются четыре электрона, занимающие $4s^23d^2$ -состояния. При кристаллизации в структуру рутила электроны из валентной оболочки титана переходят к более электроотрицательным атомам кислорода. Формально атом титана в TiO_2 имеет степень окисления Ti^{+4} , заполнение d-подоболочки составляет $3d^0$ [29]. В результате энергетические зоны, образованные из d-состояний атомов титана, оказываются не занятymi электронами и локализуются в зоне проводимости, а TiO_2 оказывается полупроводником. У атома молибдена на валентной оболочке имеются шесть электронов с конфигурацией $5s^14d^5$. В структуре рутила у атома молибдена при той же степени окисления 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 MoO_2 проявляет металлический тип электропроводности. Таким

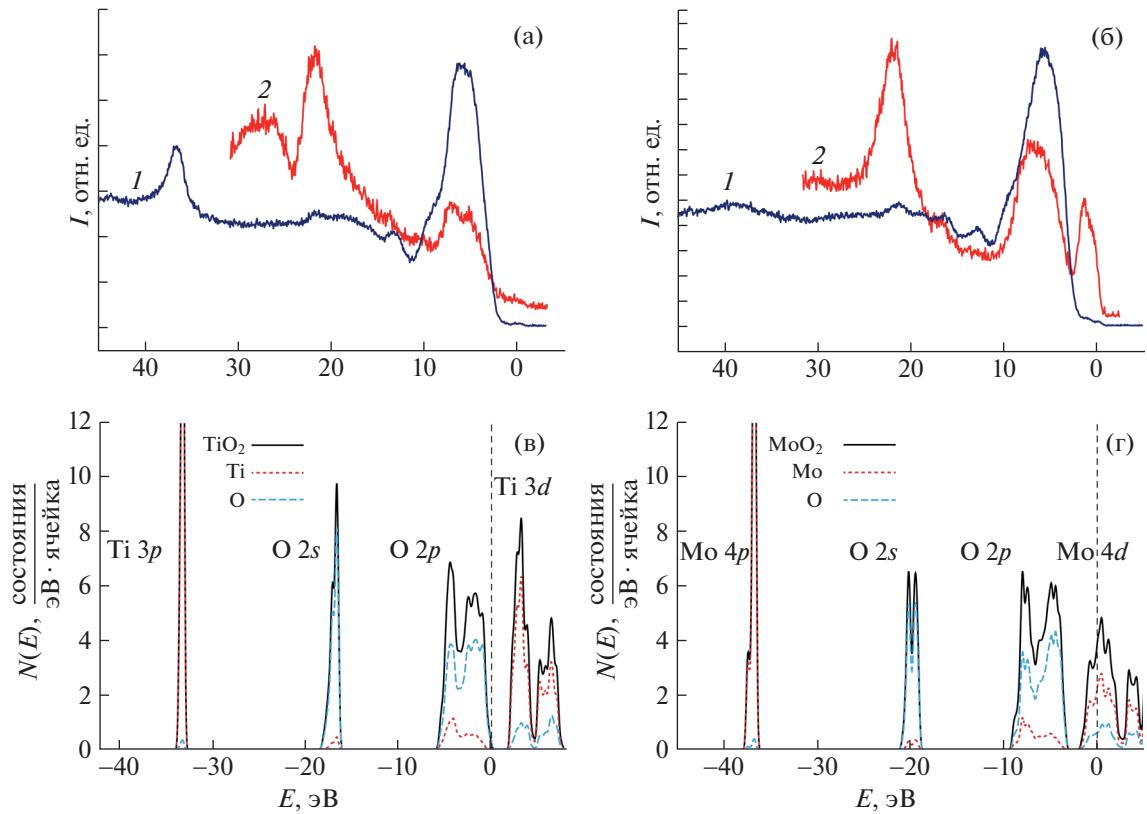


Рис. 3. Сравнение данных фотоэлектронной спектроскопии и результатов моделирования ПЭС для TiO_2 и MoO_2 : а – РФЭС TiO_2 , б – РФЭС MoO_2 , 1 – $h\nu = 120$ эВ, 2 – $h\nu = 1486.6$ эВ; в – ПЭС TiO_2 , г – ПЭС MoO_2 .

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 TiO_2 (рис. 3а) и 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 $-10\text{--}0$ эВ, и пики субвалентных состояний, локализованные в энергетических диапазонах $-40\text{--}-35$ и $-25\text{--}-18$ 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 $-25\text{--}-18$ 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 TiO_2 [30, 31] и MoO_2 [32–34].

Природа наблюдавших 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 TiO_2 и 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 ~ 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 TiO_2 и MoO_2 образована преимущественно $2p$ -состояниями атома кислорода. Ниже по энергии в диапазоне $-18.2\ldots-16.3$ эВ для TiO_2 и $-21.0\ldots-19.0$ эВ для 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 TiO_2 и 2.1 эВ в случае MoO_2 . Еще ниже по энергии находятся пики субвалентных состояний металлов: Ti $3p$ в области $-33.5\ldots-33.0$ эВ и Mo $4p$ в области $-37.5\ldots-36.5$ 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 TiO_2 , снятом при энергии 1486.6 эВ. В фотоэлектронных спектрах 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 Mo $4d$ -состояний. В спектре, снятом при энергии 120 эВ, этот пик не просматривается.

Отметим, что рассчитанный спектр ПЭС тетрагональной фазы 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 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, зареги-

стрированных 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 σ_{sl} :

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

где $h\nu$ – энергия возбуждающих фотонов, s – сорт атома, l – орбитальное квантовое число, σ_{sl} – сечение фотоионизации:

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

где Ψ_{vsl} – волновая функция начального связанных состояния в валентной зоне, соответствующего энергии E и симметрии l , ψ_{cs} – волновая функция конечного свободного состояния фотоэлектрона, соответствующего энергии $E + h\nu$. Видно, что сечение фотоионизации зависит от симметрии начального состояния электрона l . При изменении энергии рентгеновского излучения сечение 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 MoO_2 . Интенсивности расчетных плотностей O $2s$ - и O $2p$ -состояний примерно равны. Согласно [36] величина сечения фотоионизации σ_{O2s} примерно на порядок больше, чем σ_{O2p} при энергии 1486.6 эВ, и напротив, σ_{O2s} примерно в 2 раза меньше σ_{O2p} при 120 эВ, что качественно согласуется с наблюдаемым изменением интенсивностей O $2s$ - и O $2p$ -пиков фотоэлектронных спектров. Для Mo $4d$ -состояний величина $\sigma_{\text{Mo}4d}$ более чем на порядок превосходит σ_{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 σ следует, что σ_{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 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 TiO_2 и MoO_2 . Результаты расчетов для 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 TiO_2 и металлическому у MoO_2 . Представлены результаты рентгеновских фотоэлектронных исследований образцов TiO_2 и 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 О $2p$ -состояния. При энергии 1486.6 эВ наиболее интенсивно проявляются О $2s$ -состояния. При этом в случае 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. Касстро 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. // Nanomaterials. 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. *Лихачев 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)