

УДК 544.171.44:546.261:546.882

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТА NbC/C МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. Е. Г. Ильин¹*, А. С. Паршаков¹, Ю. А. Тетерин², К. И. Маслаков³, А. Ю. Тетерин²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2019 г.

После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 08.10.2019 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены морфология и состав поверхности композита NbC/C, полученного путем термического разложения продуктов реакции NbCl₅ с ацетиленом [9]. Установлено, что синтезированный этим методом NbC представляет собой наноразмерные кристаллы. В поверхностном слое образца NbC/C на атом Nb приходится 9 атомов углерода. Ниобий присутствует в форме карбида NbC (33%) и оксидов NbO₂ (10%), Nb₂O₅ (57%) с энергиями связи Nb3d_{5/2}-электронов 203.8, 205.0 и 207.2 эВ, которые отнесены к ионам Nb²⁺(NbC), Nb⁴⁺ и Nb⁵⁺ соответственно. Наличие оксидов NbO₂ и Nb₂O₅ на поверхности связано с активным взаимодействием композита NbC/C с кислородом и влагой воздуха в процессе приготовления образца. На основании изучения структуры спектров валентных C1s-электронов высказано предположение, что углерод на поверхности представляет собой графеноподобные углеродные образования. Изученный композит не заряжается под пучком рентгеновского излучения, что характеризует его в качестве слабого диэлектрика.

Ключевые слова: композиты, карбид ниобия, углерод, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X2005005X

ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе карбидов переходных элементов IV–VI групп, наряду с традиционным использованием в производстве специальных сталей и в качестве антикоррозионных, жаропрочных и жаростойких покрытий, в последнее время находят новые области применения. В частности, карбид молибдена широко изучен вследствие его уникального, подобно металлам VIII группы, каталитического поведения в реакциях реформинга метана [1], разложения водяного газа [2], получения водорода [3] и восстановления CO₂ [4]. Композиты на основе наноразмерного карбида молибдена Mo₂C и углеродных нанотрубок (Mo₂C/CNT) [5] эффективно катализируют переработку природных масел в смеси жидких углеводородов с высоким содержанием разветвленных алканов, имеющих высокое октановое число и низкую температуру замерзания, что позволяет использовать их в

качестве добавок для повышения качества обычного дизельного топлива. Что касается карбида ниобия, то наноразмерные нити карбид ниобия/углерод (NbC/C) являются универсальными прекурсорами материалов для высокоэнергетических суперконденсаторов и электродов высокоэнергетических Li-ионных аккумуляторных батарей [6].

Ранее была показана возможность получения композита наноразмерный карбид молибдена Mo₂C в углеродных нанотрубках Mo₂C/CNT путем термического разложения продуктов реакции MoCl₅ с ацетиленом [7, 8]. Недавно [9] нами предложен способ получения стехиометрического карбида ниобия в матрице мелкодисперсного углерода путем термического разложения продуктов реакции NbCl₅ с ацетиленом.

Целью настоящей работы было исследование полученного композита наноразмерный карбид ниобия/мелкодисперсный углерод (NbC/C) ме-

тодами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Ранее метод РФЭС нами был применен для изучения продуктов реакций NbCl_5 [10] и MoCl_5 [11] с ацетиленом, а также наноразмерного MoO_2 [12] и нанокompозита $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ [13]. Этот метод позволяет провести элементный анализ продуктов реакции, а также сделать заключение о природе функциональных групп и строении [10–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композит стехиометрический карбид ниобия (NbC) в углеродной матрице NbC/C был синтезирован путем термического разложения продуктов реакции NbCl_5 с ацетиленом [9]. По данным химического анализа, в составе полученного продукта отсутствовали водород и хлор, он представлял собой черный сыпучий порошок, содержащий 48.3 мас. % Nb, однородный по содержанию углерода. Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА), ниобий в продукте присутствовал в виде карбида NbC кубической модификации, его содержание составляло 51.9%. Остальные 48.1% составлял углерод матрицы. На основании этого можно посчитать, что в композите на атом Nb приходится примерно 8 атомов углерода.

РФЭС были получены на спектрометре ЦКП МГУ KratosAxisUltraDLD (KratosAnalyticalLtd., GreatBritain) с монохроматизированным рентгеновским излучением AlK_α (1486.6 эВ) и низкоэнергетической пушкой для компенсации зарядки образца в вакууме 5×10^{-7} Па при комнатной температуре. Измельченный порошок с использованием шпателя наносили на поверхность двухсторонней адгезионной ленты и придавливали. После этого излишек порошка стряхивали. В результате образовывался плотный относительно толстый слой, что исключало появление линий материала подложки в спектре изучаемого образца. Пребывание образца в камере спектрометра в течение суток не приводило к заметному изменению вида спектров.

Область анализа поверхности составляла около 300×700 мкм². Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии $\text{Au}4f_{7/2}$ -электронов, равно 0.7 эВ. Величины энергий связи электронов E_b (эВ) приведены относительно энергии $\text{C}1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца, принятой равной 285.0 эВ. Погрешность при измерении энергий связи и ширины линий электронов равна ± 0.1 эВ, а при измерении относительных интенсивностей – $\pm 10\%$. Ширины линий на полувысоте Γ (эВ) приведены по отношению к величине $\Gamma(\text{C}1s) = 1.3$ эВ. Спектральный фон, обусловлен-

ный упруго рассеянными электронами, для спектров РФЭС вычитался по методу Ширли [18].

Количественный элементный анализ поверхности (глубина ~ 5 нм [19]), основанный на том, что интенсивность спектральных линий РФЭС пропорциональна концентрации ионов в исследуемом образце, проводился с использованием соотношения: $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$, где n_i/n_j – относительная концентрация изучаемых атомов, S_i/S_j – относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов, k_j/k_i – экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. Для таких коэффициентов по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 ($\text{C}1s$); 2.81 ($\text{O}1s$); 0.12 ($\text{O}2s$); 10.51 ($\text{Nb}3d$), 1.37 ($\text{Nb}4p$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности композита, изученная методом СЭМ, представлена на рис. 1. Композит представляет собой однородное вещество черного цвета, частицы имеют сферическую форму со средним диаметром 30 нм.

Исходный образец не заряжался под действием рентгеновского излучения, что позволяет отнести его к слабым диэлектрикам. В РФЭС поверхности изученного композита NbC/C в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 1250 эВ наблюдались линии электронов ниобия, углерода, кислорода, а также CKVV и OKVV оже-спектры электронов углерода и кислорода (рис. 2). Появление в образце кислорода может быть результатом контакта композита с кислородом и влагой воздуха во время подготовки образца.

Энергетический спектральный диапазон РФЭС от 0 до 1250 эВ может быть условно разделен на две части. В первой области энергий связи электронов – от 0 до ~ 50 эВ – наблюдается структура, связанная с электронами валентных молекулярных орбиталей (МО) исследуемых соединений [16]. Во второй области энергий – от ~ 50 эВ и выше – возникает структура, обусловленная основными ($\text{Nb}3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2$ и $\text{C}1s, \text{O}1s$) и оже-электронами (рис. 2).

Характеристики структуры электронов в диапазоне энергий связи от 0 до ~ 10 эВ отражают полную плотность состояний электронов внешних МО (ВМО) в соединении и могут служить критерием правильности проведения расчетов его электронного строения [11]. В энергетической области – от ~ 10 до ~ 50 эВ – проявляется структура, обусловленная электронами внутренних валентных МО (ВВМО). Практически в этих двух областях возникает структура, обусловленная образованием связей Nb–C карбида и C–C углеродной матрицы, а в результате взаимодействия кислорода с поверхностью образца могут наблюдаться

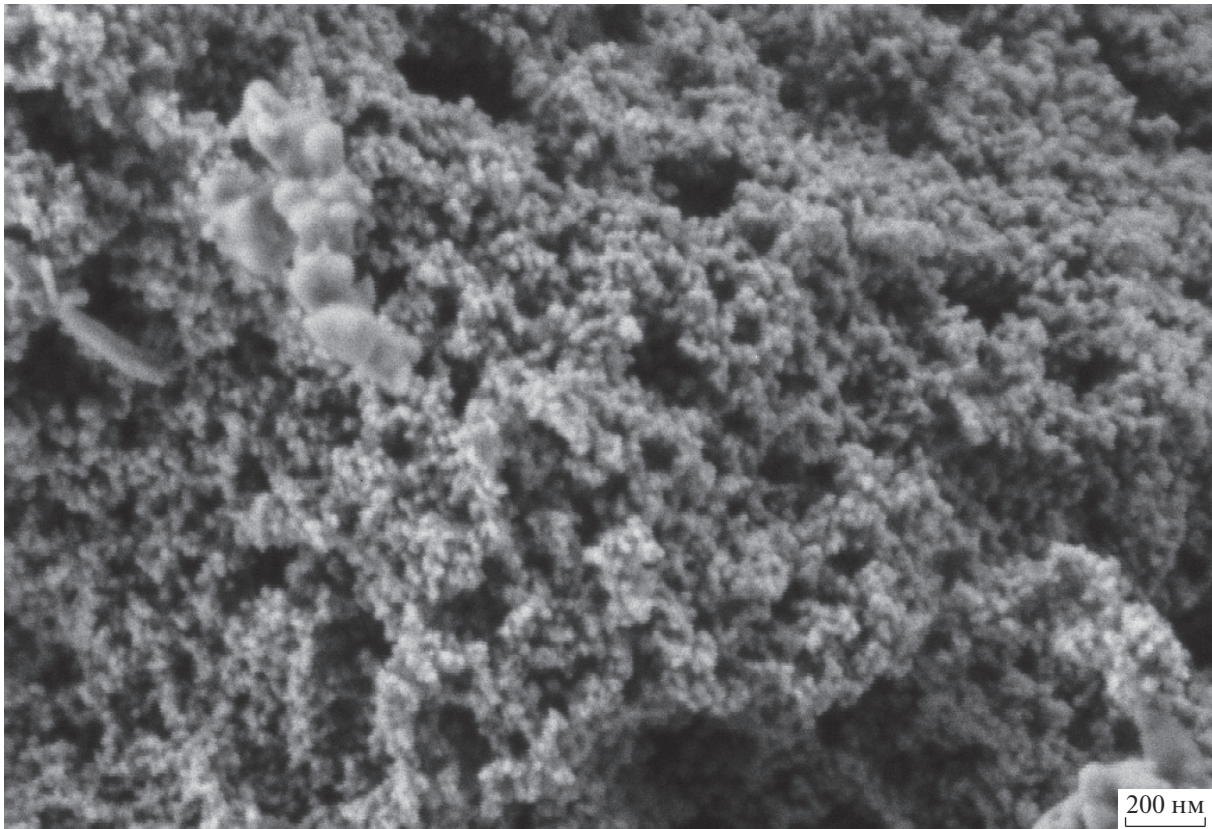


Рис. 1. Морфология поверхности композита NbC/C (СЭМ).

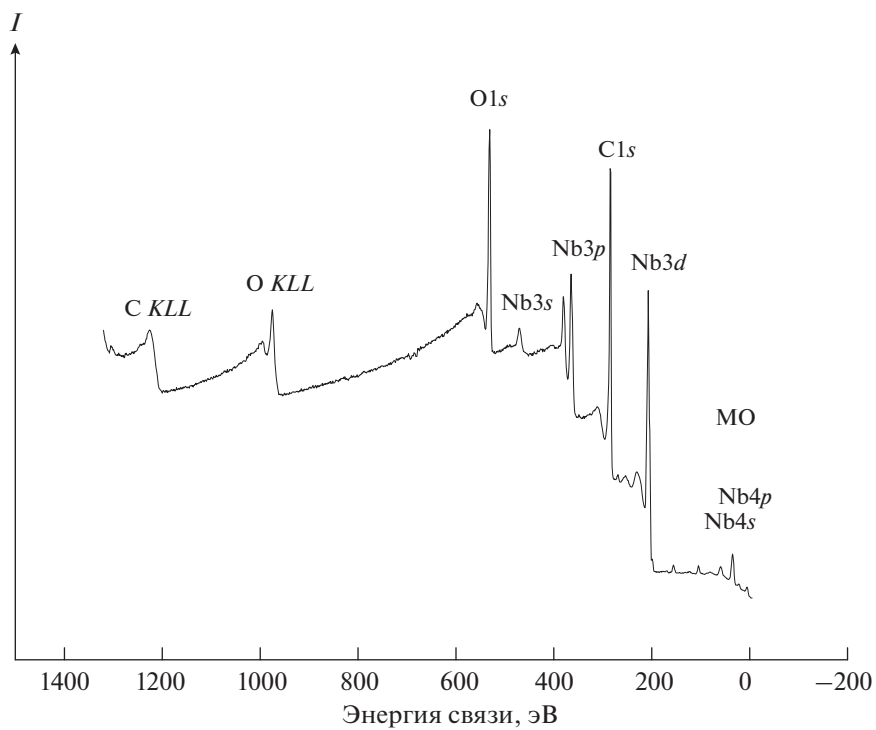


Рис. 2. Обзорный РФЭС поверхности композита NbC/C.

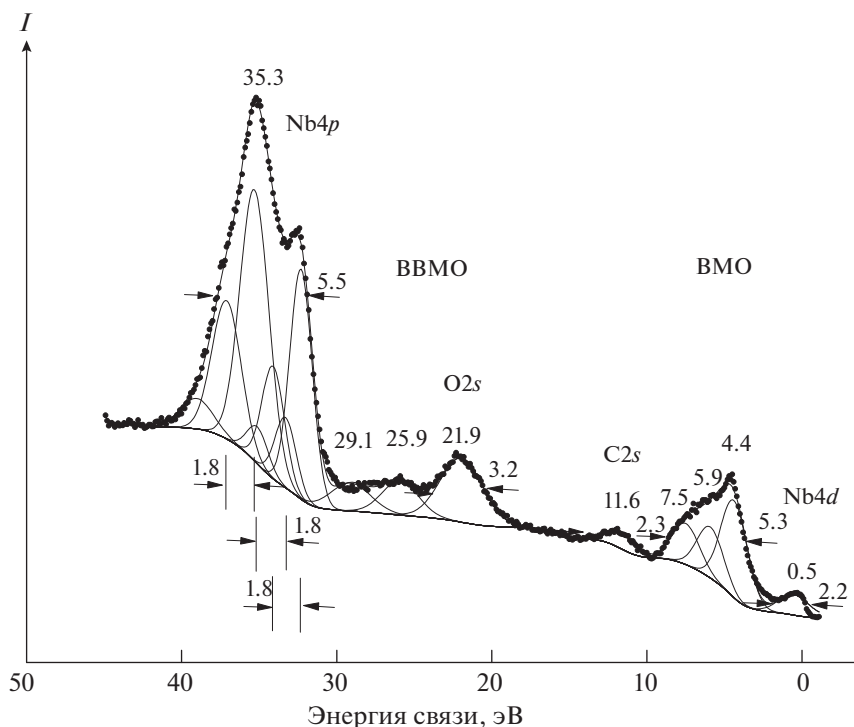


Рис. 3. РФЭС низкоэнергетических электронов поверхности композита NbC/C.

ся линии электронов связей Nb=O и C=O. Участие атомных оболочек (АО) Nb4p в образовании ВВМО может приводить к размыванию структуры спектров Nb4p-электронов (рис. 3). Характеристики этой структуры могут коррелировать с параметрами строения ближайшего окружения ионов в соединениях [16].

РФЭС валентных электронов изученного образца имеет сложную структуру и формально поделен на отдельные линии, которые соответствуют наблюдаемым максимумам, для того чтобы провести его обсуждение (рис. 4). Ранее [10] мы рассмотрели схему образования внешних и внутренних МО в молекуле C₂, которая позволила на качественном уровне обсудить наблюдаемую структуру. Наблюдаемая структура линий электронов в области энергий от 0 до ~10 эВ характеризует образование ВМО с существенным участием электронов внешних валентных орбиталей и АО углерода C2p, ниобия Nb3d,4s и кислорода O2p [20]. Поскольку сечение фотоэффекта АО O2s в 7.3 раза больше соответствующей величины для АО O2p, а O2p-электронов в 2 раза больше, чем O2s-электронов, то вклад O2p-электронов в интенсивность полосы электронов ВМО может быть качественно оценен. Из-за этого вклада полоса электронов ВМО при 7.5 эВ заметно уширяется (рис. 3).

По нашему мнению, максимум при 0.5 эВ (рис. 3, табл. 1) связан с МО со слабо участвующими в химической связи Nb4d-электронами,

площадь линии которых пропорциональна их числу. Наблюдаемый максимум при 11.6 эВ, обусловленный C2s-электронами связывающей ВВМО NbC, по энергии согласуется с данными работы [21] и является важной характеристикой карбида NbC. Максимум при 25.9 эВ, по нашему мнению, связан с O2s-электронами кислорода, включенного в углеродную матрицу [20].

Широкая полоса у дна валентной зоны в диапазоне энергий связи электронов от ~30 до ~40 эВ обусловлена в большей степени электронами АО Nb4p, участвующими в образовании ВВМО. Поскольку их участие не слишком велико и спектры сохраняют атомные черты, удалось качественно разделить суммарный спектр на три дублета, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием с $\Delta E_{s_i}(\text{Nb}4p) = 1.8$ эВ, характеризующих три состояния ионов ниобия в образце с энергиями связи Nb4p_{3/2}-электронов, равными 33.1, 34.1 и 36.1 эВ (табл. 1). Поскольку эти электроны участвуют в образовании химической связи, погрешность в определении интенсивностей (площадей) их линий, а следовательно, результатов количественного анализа может быть увеличенной. Это не позволяет на основании интенсивностей этих линий получить прецизионные результаты о количественном элементном и ионном составе образца (рис. 3). Более надежные результаты могут быть получены, если использовать интенсивности линий основных электронов.

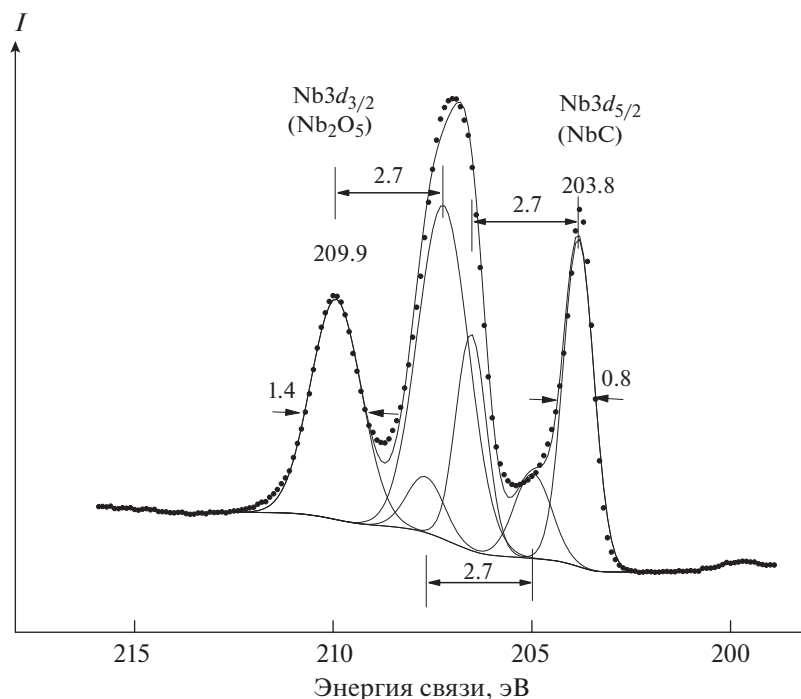


Рис. 4. РФЭС Nb3d-электронов поверхности композита NbC/C.

Структура спектров остовных электронов определяется многими факторами и может быть связана со спин-орбитальным взаимодействием, с величиной расщепления ΔE_{sl} , с мультиплетным расщеплением ΔE_{ms} , с многоэлектронным возбужде-

нием, динамическим эффектом и др. При интерпретации спектров характеристики наблюдаемой структуры могут использоваться в совокупности с величинами энергии связи электронов, химических сдвигов уровней и интенсивностей линий

Таблица 1. Энергии связи электронов E_b и полуширины линий Γ

Образец	E_b , эВ (Γ , эВ)				
	MO	Nb4p _{3/2}	Nb3d _{5/2}	O1s	C1s
NbC	0.5(2.2)	32.3(1.6)	203.8(0.8)	530.3(1.4)	282.8(0.9)
	4.4(1.9)	33.3(1.5)	205.0(1.0)	531.7(1.4)	284.2(1.3)
	5.9(1.9)	35.3(2.1)	207.2(1.4)	533.1(1.4)	280.0(1.3)
	7.5(2.0)			534.4 (1.4)	287.1(1.3)
	11.6(2.2)				288.9(2.3)
Углерод (CH ₃ -) [22]					285.0
Графит [22]					284.0
Графен [22]					284.4
NbC [23]			204.5		283.3
Nb			202.0		285.0
NbO			204.0		285.0
Nb ₂ O ₅			206.9	529.9, 531.3	285.0
α -Nb ₂ O ₅ [17]	6.8	36.1	207.6	530.7	285.0
β -Nb ₂ O ₅ [17]	5.9	35.9	207.3	530.9	285.0

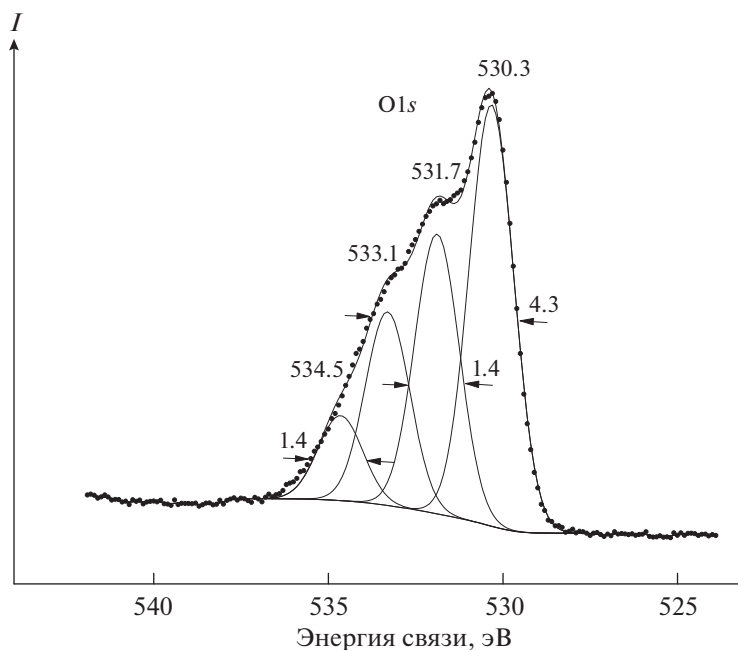


Рис. 5. РФЭС O1s-электронов поверхности композита NbC/C.

[17] для определения степени окисления элементов, стехиометрического и ионного состава соединений.

В табл. 1 приведены энергии связи электронов E_b , полуширины линий Г и литературные данные для изученных ранее соединений.

При проведении методом РФЭС количественного элементного анализа используются наиболее интенсивные линии остовных электронов [15, 17]. В РФЭС остовных электронов наблюдался ряд интенсивных линий Nb3d-, O1s- и C1s-электронов (табл. 1). Поскольку линии дублета Nb3d-электронов, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием с $\Delta E_{sl}(\text{Nb}3d) = 2.7$ эВ, наиболее интенсивные и узкие, количественный анализ образца проводился с их использованием.

Спектр Nb3d-электронов композита состоит из трех дублетов, связанных со спин-орбитальным взаимодействием с $\Delta E_{sl} = 2.7$ эВ, относительной интенсивностью 33, 10 и 57% и энергиями связи Nb3d_{5/2}-электронов 203.8, 205.0 и 207.2 эВ соответственно, которые отнесены к ионам Nb²⁺(NbC), Nb³⁺ и Nb⁵⁺ соответственно (рис. 4, табл. 1). Эти результаты для Nb²⁺ и Nb⁵⁺ находятся в согласии с величинами, полученными ранее [17], для энергий связи Nb3d_{5/2}-электронов: Nb²⁺ – 204.0 и Nb⁵⁺ – 207.6 эВ (табл. 1).

Спектр O1s-электронов (рис. 5) может быть разделен на четыре линии (табл. 1).

Для отнесения линий O1s-электронов были оценены длины связей атомов, связанных с кислородом, с использованием выражения [24]

$$R_{\text{Э-О}} [\text{нм}] = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \quad (1)$$

На основании энергий связи O1s-электронов были рассчитаны межатомные расстояния $R_{\text{Э-О}}$, величины которых составили 0.208, 0.185, 0.166 и 0.151 нм соответственно для 530.3, 531.7, 533.1 и 534.4 эВ (табл. 1). По нашему мнению, первые три отвечают связям с атомами ниобия координированных молекул воды, мостикового и концевых-кратносвязанного атомов кислорода соответственно. Линию O1s-электронов при 534.4 эВ, которой соответствует линия O2s-электронов при 25.9 эВ, можно отнести к кислороду, внедренному в углеродную матрицу [20].

Согласно данным [21, 23], в РФЭС NbC отвечают две характерные линии – при 11.6 и 282.8 эВ, разность энергий которых 271.29 эВ. Линия при 11.6 эВ обусловлена электронами МО с большим вкладом C2s-электронов, а линия при 282.8 эВ связана с C1s-электронами карбида [21, 23]. На рис. 6 представлен спектр C1s-электронов изученного композита.

Линия при 282.8 эВ относится к карбиду NbC, максимум при 284.2 эВ, по нашему мнению, является суперпозицией линий графеноподобной (284.4 эВ, табл. 1) углеродной матрицы, а линия алифатических углеводородов масла, обычно адсорбированного на поверхности исследуемых образцов, наблюдается при 285.0 эВ (табл. 1). Остальные линии относятся к кислородным соединениям углерода.

Результаты количественного элементного анализа поверхности изученного образца, выполнен-

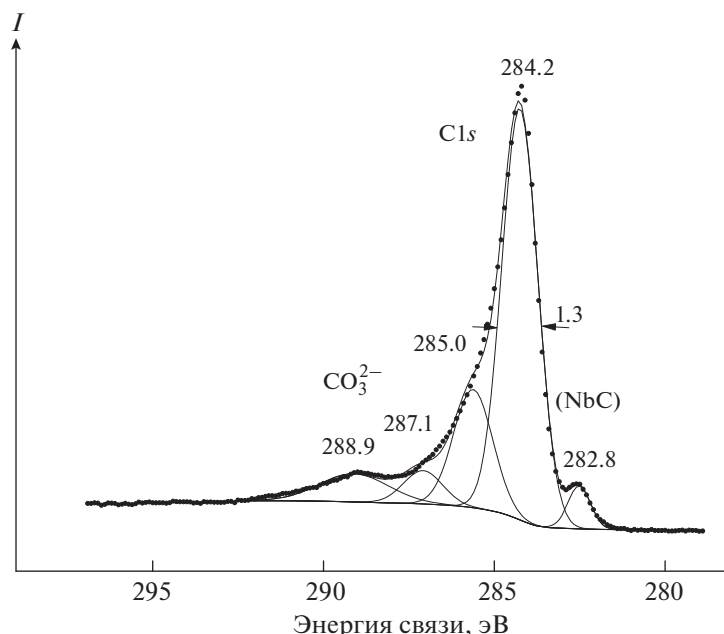


Рис. 6. РФЭС C1s-электронов поверхности композита NbC/C.

ного на основании величин интенсивностей линий элементов относительно ниобия с учетом экспериментальных коэффициентов чувствительности, позволили установить, что относительный состав поверхности композита – $Nb_{1.0}O_{2.9}C_{9.3}$. На основании интенсивностей линий дублета Nb3d-электронов при 203.8 и 206.5 эВ (рис. 4) и линии C1s-электронов при 282.8 эВ (рис. 6) с учетом соответствующих коэффициентов чувствительности найден элементный состав карбида – $NbC_{1.1}$. Это в пределах ошибки измерения находится в удовлетворительном согласии со стехиометрическим составом NbC и является еще одним строгим экспериментальным доказательством правильного отнесения линий структуры в полученных спектрах.

Как следует из результатов анализа, на поверхности образцов на один ион ниобия приходится около девяти атомов углерода и трех ионов кислорода, связанных в основном с атомами металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов количественного элементного анализа изученного композита можно заключить, что в его поверхностном слое на атом Nb приходится 9 атомов углерода, при этом ниобий присутствует в форме карбида NbC (33%) и оксидов Nb_2O_5 (57%), NbO_2 (10%). Наличие оксидов NbO_2 и Nb_2O_5 на поверхности связано с тем, что частицы композита NbC/C имеют большую поверхность и активно взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха в процессе приготовления образца.

На основании изучения структуры спектров валентных C2s-электронов высказано предположение, что углеродная матрица композита представляет собой графеноподобные углеродные образования. Изученный композит не заряжается под пучком рентгеновского излучения, что характеризует его в качестве слабого диэлектрика.

На основании полученных данных можно заключить, что изученный композит содержит карбид NbC в углеродной матрице.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-11083.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oshikawa K., Nagai M., Omi S. Characterization of Molybdenum Carbides for Methane Reforming by TPR, XRD, and XPS // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9124.
2. Schweitzer N.M., Schaidle J.A., Ezekoye O.K., Pan X., Linic S., Thompson L.T. High Activity Carbide Supported Catalysts for Water Gas Shift // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 2378.
3. Wan C., Regmi Y.N., Leonard B.M. Multiple Phases of Molybdenum Carbide as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 6407.
4. Porosoff M.D., Yang X., Boscoboinik J.A., Chen J.G. Molybdenum Carbide as Alternative Catalysts to Precious Metals for Highly Selective Reduction of CO_2 to CO // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 6705.

5. *Qin Yu, Chen Ping, Duan Jinzhao.* Carbon Nanofibers Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 17485–17491.
6. *Tolosa A., Kruner B., Fleischman S., Jackel N., Zeigel M., Asian M., Grobelsek I., Presser V.* Niobium Carbide Nanofibers as a Versatile Precursor for High Power Supercapacitor and High Energy Battery Electrodes // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 16003–16016.
7. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исхакова Л.Д. и др.* Термическая стабильность и продукты разложения композита $\text{MoCl}_{1.9 \pm 0.1}(\text{C}_{30 \pm 1}\text{H}_{30 \pm 1})$ // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 51. № 6. С. 681–685.
8. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К. и др.* Наноразмерные кластеры хлоридов молибдена – активные центры в каталитических процессах олигомеризации ацетилена // *Докл. РАН.* 2009. Т. 427. № 5. С. 641.
9. *I'in E.G., Parshakov A.S., Iskhakova L.D.* The Studies of NbCl_5 with Acetylene Reaction Product as a New Precursor for Simple and Economical Synthesis of Ceramic NbC/C Nanocomposite // *Advances in Synthesis and Complexing, Book of Abstracts the Fifth Int. Scientific Conf. (22–26 april) 2019.* M. V. 2. P. 25.
10. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю. и др.* Исследование катализатора циклотримеризации ацетилена $\text{NbCl}_2(\text{C}_n\text{H}_n)$ ($n = 10–12$) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 11. С. 1871–1876.
11. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю. и др.* Исследование композита $\text{MoCl}_2\text{C}_{30}\text{H}_{30}$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 4. С. 499.
12. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю. и др.* Морфология и состав поверхности нанокристаллического MoO_2 – продукта термического разложения комплекса $\text{MoO}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHO})_2$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 614–625.
13. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю. и др.* Морфология и состав поверхности композиционного материала: Mo_2C в углеродной матрице // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 5. С. 471–478.
14. *Marques M.T., Ferraria A.M., Correia J.B., Botelho do Rego A.M., Vilar R.* XRD, XPS and SEM Characterization of Cu–NbC Nanocomposite Produced by Mechanical Alloying // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 109. P. 174–180.
15. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984.
16. *Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г.* Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 10. С. 895–912.
17. *Тетерин Ю.А., Баев А.С.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений лантаноидов. М.: ЦНИИАтоминформ, 1987. 128 с.
18. *Shirley D.A.* High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 4709–4714.
19. *Немошкаленко В.В., Алешин А.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 335 с.
20. *Баев А.С., Зеленков А.Г., Кулаков В.М., Одинов Б.В., Смилга В.П., Тетерин Ю.А., Туманов Ю.П., Чугунов О.К.* Исследование радиационных поврежденных пирографита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журн. структурной химии.* 1980. Т. 21. № 5. С. 29–33.
21. *Ihara H., Watanabe K.* Electronic Bond Structures of the NbC–NbN Alloy System from the X-Ray Photoelectron Spectroscopic Measurement // *Solid. State Commun.* 1981. V. 38. P. 1211–1213.
22. *Жижин Е.В., Пудиков Д.А., Рыбкин А.Г., Ульянов П.Г., Шикин А.М.* Синтез и электронная структура графена на пленке никеля, адсорбированной на графите // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. № 9. С. 1839–1845.
23. *Алешин В.Г., Харламов А.И., Прокопенко В.М.* Рентгеновские фотоэлектронные спектры металлоподобных карбидов // *Неорган. материалы.* 1981. Т. 17. № 3. С. 550–553.
24. *Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A.* X-ray Photoelectron Studies of Ca, Sr, Ba and Their Oxides and Carbonates // *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena.* 1992. V. 59. P. 111–126.