

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСЛОЕВ ОКСИДОВ ОЛОВА В СТРУКТУРАХ Sn/C/KCl(100) ПОСЛЕ ИХ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

© 2012 г. Ю. А. Юраков, С. В. Рябцев, О. А. Чувенкова, С. Ю. Туришев, Э. П. Домашевская, С. Б. Кушев*, С. В. Канныкин*

Воронежский государственный университет

E-mail: ft@phys.vsu.ru

** Воронежский государственный технический университет*

E-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

Поступила в редакцию 25.01.2011 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с синхротронным возбуждением исследовано формирование оксидов олова в структурах Sn/C/KCl(100) после их годового старения на воздухе. На поверхности слоя металлического олова в структурах, не подвергнутых термообработке, обнаруживается двухслойная пленка, включающая монооксид и диоксид олова, а также адсорбированную воду. При отжиге структур на воздухе в интервале температур 200–250°C металлический слой полностью окисляется с образованием пленочной структуры из тетрагонального монооксида, промежуточного оксида Sn₃O₄, орторомбического диоксида, на поверхности которой наблюдается молекулярная группа OH⁻. Установлено, что продолжительная выдержка структуры на воздухе перед отжигом замедляет процесс окисления, что проявляется в отсутствии в продуктах реакции при указанных условиях стабильного тетрагонального SnO₂(T).

ВВЕДЕНИЕ

Способ получения пленок оксидов олова оказывает определяющее влияние на их свойства: в первую очередь на фазовый состав, структуру, стехиометрию, размер кристаллитов и, как следствие, газочувствительные характеристики. Последние важны для применения этого материала в газовых сенсорах, где оксиды олова используются наиболее часто.

В процессе получения оксидов олова различными методами часто наблюдается несколько фаз одновременно в различных сочетаниях. Это могут быть тетрагональный монооксид олова SnO, тетрагональный диоксид олова SnO₂, промежуточные оксиды и даже нестабильный орторомбический диоксид SnO₂. Известно, что объемный SnO при температуре выше 300°C диспропорционирует с образованием свободного олова, промежуточного оксида и диоксида олова. В литературе нет согласия по поводу формулы промежуточного оксида: это может быть как Sn₂O₃ [1, 2], так и Sn₃O₄ [3]. Образование промежуточного оксида в объемных образцах наблюдалось при атмосферном давлении, но не наблюдалось при повышенном давлении [2].

Известно, что с повышением давления объемный тетрагональный диоксид олова SnO₂ претерпевает превращения в различные полиморфные модификации, в том числе в орторомбическую [3–5]. Орторомбический диоксид олова наблю-

дался и в тонких пленках, полученных методами магнетронного распыления [6], термического испарения [7, 8] и импульсного лазерного осаждения [9, 10] после отжигов при атмосферном давлении.

Отметим, что в доступной литературе отсутствуют данные об одновременном образовании орторомбической фазы SnO₂ и промежуточных оксидных фаз.

В [11] показано, что термический отжиг на воздухе структур Sn/C/KCl(100) при температуре ниже точки плавления олова приводит к структурным изменениям в пленках — уменьшению среднего размера блоков металла в плоскости подложки по сравнению со свежесоажденной пленкой. Тот же отжиг на воздухе при температуре выше точки плавления олова вызывает образование многофазных структур оксидов, содержащих тетрагональный монооксид SnO, орторомбический и тетрагональный диоксиды SnO₂, а также приводит к увеличению среднего размера блоков. Предварительный термический отжиг на воздухе при температуре ниже температуры плавления олова замедляет процесс окисления при последующей термообработке, однако уже на начальных стадиях отжига (240°C) орторомбический диоксид олова сопровождает появление тетрагонального SnO₂ в нанослойном композите.

Цель настоящей работы — определение изменений в закономерностях образования оксидов олова в структурах Sn/C/KCl(100) после их дли-

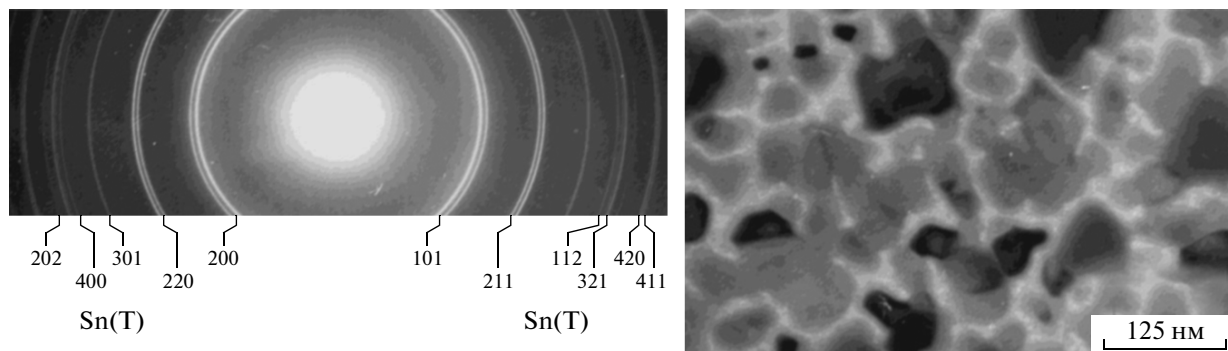


Рис. 1. Электронограмма (слева) и микрофотография (справа) нанослоев олова в структуре Sn/C/KCl(100) после выдержки на воздухе в течение года.

тельного хранения на воздухе в условиях естественного старения в течение года.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Структуры Sn/C/KCl(100) получали последовательным нанесением слоев углерода и металлического олова на ненагреваемую подложку хлористого калия KCl (100) магнетронным распылением в плазме аргона на постоянном токе. В качестве мишеней использовали олово чистотой 99.999% и графит высокой чистоты. Толщины слоев олова и углерода составляли 30–40 нм. Толщину наносимого слоя определяли временем нанесения при постоянном режиме работы установки (напряжение разряда 360 В, рабочее давление – 1×10^{-3} торр). Базовый вакуум в рабочем объеме установки – 1×10^{-6} торр. Скорость осаждения олова составляла 52 нм/мин. После годового хранения на воздухе при нормальных условиях полученные структуры отжигались на воздухе в кварцевой печи в интервале температур 200–250°C в течение 1 ч. При этом температура повышалась с постоянной скоростью от начальной до конечной в течение всего времени отжига. После достижения максимальной температуры (240–250°C) образец извлекали из печи и охлаждали на воздухе.

Фазовый состав и субструктуру пленок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на приборе ЭМВ-100БР в режимах общей дифракции и светлопольного анализа при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для электронно-микроскопических исследований на просвет углеродные пленки вместе с островковыми структурами отделяли от подложек KCl(100) частичным растворением последних в деионизованной воде.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (ФЭС) были получены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY-II (Берлин, Германия) при помощи станции MUSTANG, оснащенной анализатором SPECS PHOIBOS 150. Вакуум в

аналитической камере спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} торр, аппаратурное уширение составляло порядка 0.1 эВ, энергия возбуждающих фотонов – 800 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом ТЕМ. Результаты исследований методом ТЕМ (рис. 1) показали, что исходные нанослои металлического олова, нанесенные на подложки KCl (100) с подслоем углерода, хранившиеся на воздухе в течение года, содержат только фазу тетрагонального олова Sn(T) ($I4/amd$, $a = 5.831$, $c = 3.182$ Å) [12] (табл. 1). Полученные структуры не имели каких-либо преимущественных ориентаций кристаллитов в отличие от пленок, нанесенных непосредственно на поверхности KCl (100), где наблюдалась ярко выраженная текстура [6].

Таблица 1. Фазовый состав структур Sn/C/KCl(100) после выдержки на воздухе в течение одного года по данным ТЕМ

$d, \text{Å}$	Sn(T) [12]		
	$d, \text{Å}$	$I, \%$	hkl
2.914	2.915	100	200
2.777	2.793	90	101
2.056	2.062	34	220
2.01	2.017	74	211
1.654	1.659	17	301
1.478	1.484	23	112
1.452	1.458	13	400
1.438	1.442	20	321
1.394	1.393		202
1.300	1.304	15	420
1.289	1.292	15	411

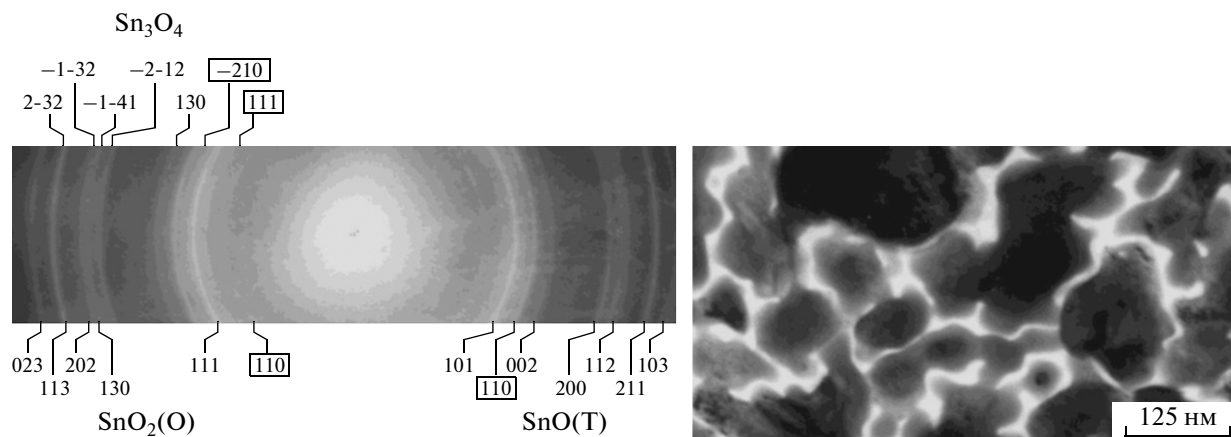


Рис. 2. Электронограмма (слева) и микрофотография (справа) нанослоев олова, представленных на рис. 1, после отжига на воздухе в интервале температур 210–250°C в течение 1 часа. Рамкой выделены индексы дифракционных колец не перекрывающихся с кольцами других фаз.

Исследования показали, что металлические пленки после естественного старения имеют лабиринтную структуру со средним размером блока 70 нм, что приблизительно в 2 раза меньше, чем в аналогичных структурах, исследовавшихся непосредственно после осаждения [11]. В используемой методике исследования размеры определяются в плоскости подложки, уменьшение наблюдаемых размеров элементов лабиринтной структуры, вероятно, связано с увеличением размеров в направлении нормали к подложке. Благодаря этому происходит снижение свободной энергии структуры при слабом взаимодействии пленки с подложкой. Этот эффект наблюдался в предыдущей работе после отжига структур Sn/C/KCl(100) при температурах ниже температуры плавления олова [11]. Полученные результаты согласуются с данными работы [13], в которой проведены исследования структурно-фазовых превращений в пленках олова на фуллерите при естественном старении.

Электронограммы и микрофотографии, характеризующие фазовые и структурные превращения слоев олова, подвергнутых термическому отжигу на воздухе в интервале температур 210–250°C в течение 1 ч, даны на рис. 2.

Анализ электронограмм показал, что после такого отжига в нанослоях наблюдаются тетрагональный монооксид олова SnO(T) ($P4_1/nmm$, $a = 3.802 \text{ \AA}$, $c = 4.836 \text{ \AA}$) [14], промежуточный оксид Sn₃O₄ ($P\bar{1}$ (2), $a = 5.880 \text{ \AA}$, $b = 8.200 \text{ \AA}$, $c = 4.860 \text{ \AA}$, $\alpha = 93.35^\circ$, $\beta = 91.00^\circ$, $\gamma = 93.00^\circ$) [15] и орторомбический диоксид олова SnO₂(O) ($P2_12_12_1$ (19), $a = 4.714 \text{ \AA}$, $b = 5.727 \text{ \AA}$, $c = 5.214 \text{ \AA}$) [16] (табл. 2).

Структурные исследования показывают, что в результате отжига нанослоев олова на воздухе в интервале температур 210–250°C средний размер блоков увеличивается до 112 нм, т.е. практически в 2 раза по сравнению с исходной пленкой металла (рис. 1). Это связано с ростом зерен при фор-

мировании монооксида и диоксида олова за счет увеличения объема по отношению к первоначальному объему металла [17]. Разброс размеров блоков в обоих случаях одинаков и составляет от 43 до 215 нм при точности оценки 3 нм.

Если сравнить полученные данные о начальной стадии окисления для свежесоздаваемых пленок олова на покрытых аморфным углеродом монокристаллах KCl (100) [11] с данными настоящего исследования, то можно отметить, что в дополнение к наблюдавшимся ранее фазам в составе оксидов формируется фаза промежуточного оксида Sn₃O₄, тогда как фазы тетрагонального диоксида олова SnO₂(T) не наблюдается. Такие различия дают основание считать, что процесс окисления в пленках, подвергнутых продолжительной выдержке на воздухе, происходит значительно медленнее по сравнению со свежесоздаваемыми пленками. Это следует из факта отсутствия тетрагонального диоксида олова среди продуктов реакции, поскольку эта фаза, по полученным данным, формируется после образования орторомбического диоксида [6].

Исследования методом ФЭС. Обзорные спектры ФЭС представлены на рис. 3, ФЭС O1s-, Sn3d_{5/2}-, Sn4d- и уровней представлены на рис. 4. В табл. 3 приведены энергии связи перечисленных уровней. Для всех представленных спектров значения энергии связи уровня C1s равны 285.0 эВ (рис. 3, вставка).

В обзорных спектрах наблюдается фотоэмиссия O1s, Sn3d, Sn4d и C1s и Оже-линии Sn MNN. Фотоэмиссия углерода C1s объясняется естественными углеводородными загрязнениями в результате хранения пленок на воздухе. Спектры O1s и Sn3d подверглись детальному анализу.

В спектре O1s (рис. 4а, 4б), полученном после продолжительного хранения структуры на воздухе, наблюдались три компонента: наиболее ин-

Таблица 2. Фазовый состав структур Sn/C/KCl(100) после выдержки на воздухе в течение одного года, отожженных на воздухе при температурах 210–250°C в течение 1 ч по данным ТЕМ

<i>d</i> , Å	SnO(T) [14]			Sn ₃ O ₄ [15]			SnO ₂ (O) [16]		
	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>hkl</i>
3.64							3.64	30	110
3.25				3.29	100	111			
2.97	2.989	100	101				2.984	100	111
2.79				2.818	80	–210			
2.65	2.688	35	110						
2.42	2.418	14	002	2.423	40	130			
1.87				1.845	5	–2–12			
1.79	1.797	25	112	1.806	40	–1–41	1.768	20	130
1.75				1.767	30	–1–32	1.749	25	202
1.59	1.604	25	211	1.587	5	2–32	1.568	15	113
1.48	1.484	12	103	1.463	30	312	1.486	10	023
1.419				1.424	10	0–33	1.455	15	311
1.372				1.391	10	1–33	1.381	5	041
1.325				1.357	5	033			
1.220				1.227	5	–3–42	1.213	5	330
1.158				1.190	30	014	1.141		

тенсивная, соответствующая кислороду воды [18], и две более слабые, относящиеся к кислороду оксидов олова SnO₂ и SnO [19, 20]. После отжига объекта на воздухе в O1s-эмиссии выделено две компоненты: главная – кислорода SnO₂ [19, 20] и

более слабая – кислорода молекулярной группы OH⁻. Очевидно, компоненты O1s-спектра, относящиеся к группе OH⁻ и воде, обусловлены длительным хранением образцов на воздухе, при котором на поверхности пленки олова формиру-

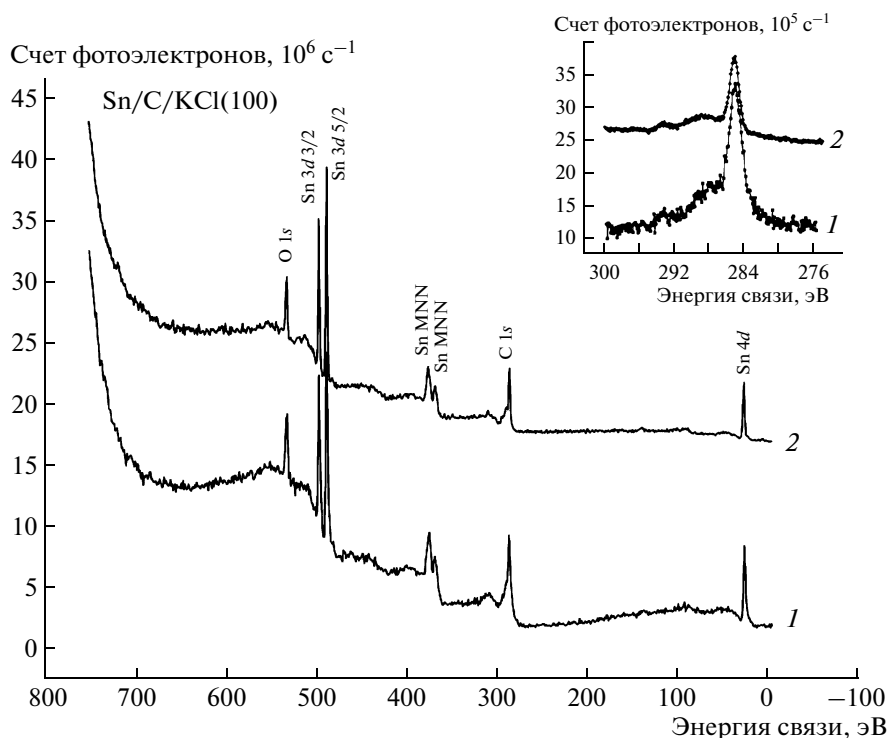


Рис. 3. Обзорные спектры ФЭС в структуре Sn/C/KCl(100) после выдержки на воздухе в течение года (1) и последующего отжига в интервале температур 200–240°C (2).

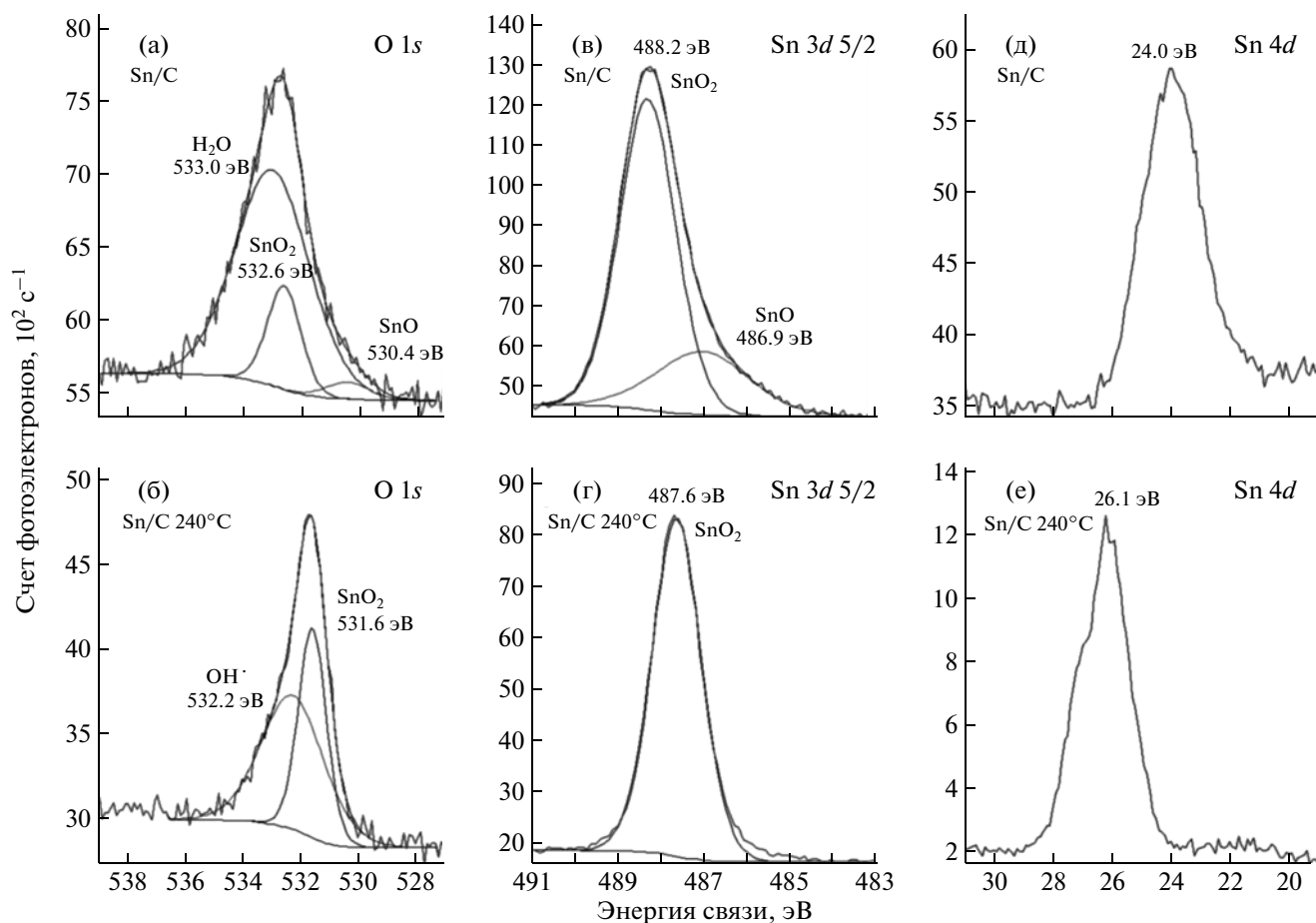


Рис. 4. Спектры ФЭС $O1s$, $Sn3d_{5/2}$, $Sn4d$ после выдержки на воздухе в течение года неотожженных (а, в, д) и отожженных в интервале температур 200–240°C (б, г, е) структур Sn/C/KCl(100).

ются естественные оксиды. При термообработке на воздухе на поверхности пленки толщина слоя диоксида олова увеличивается и за время отжига достигает величины глубины выхода фотоэлектронов или даже превышает ее, так как спектров

других оксидов, лежащих под слоем диоксида, не наблюдается.

В спектре $Sn3d_{5/2}$ (рис. 4в, 4г) в результате длительного хранения структуры на воздухе обнаружены две компоненты: главная, соответствующая

Таблица 3. Энергии связи основных уровней кислорода $O1s$ и олова $Sn3d_{5/2}$, $Sn4d$ (в скобках ширина линии на половине высоты максимума, соответствующая фаза) в тонких пленках олова в структурах Sn/C/KCl(100) и известные литературные данные (эВ)

$O1s$	Без отжига	533.0 (2.97)		532.6 (1.33)	530.4 (1.70)
	После отжига [18] [19, 20] [21]	533.6 (H_2O)	532.2 (2.55)	531.6 (1.13)	530.8 (SnO)
			532.6 (OH^-)	531.8 (SnO_2) 531.3 (SnO_2)	
$Sn3d_{5/2}$	Без отжига	488.2 (1.55)		486.9 (2.50)	
	После отжига [19, 20] [21]	487.6 (1.33)	487.9 (SnO_2)	486.9 (SnO)	
			487.4 (SnO_2)		
$Sn4d$	Без отжига			24.0	
	После отжига [22] [21]	26.1		24.4 (Sn)	
		26.7 (SnO_2)			

SnO_2 , и более слабая — SnO [19, 20]. После отжига объекта на воздухе в фотоэмиссии наблюдается только одна компонента диоксида олова. Такое изменение в структуре спектра объясняется увеличением толщины слоя диоксида олова на поверхности покрытия состава олово–кислород в процессе отжига на воздухе. К моменту завершения отжига толщина слоя диоксида олова становится равной величине глубины выхода фотоэлектронов или превышает ее, так как спектров других фаз оксидов олова, лежащих под слоем диоксида, не наблюдается.

Спектры субвалентных электронов $\text{Sn}4d$ в настоящее время изучены значительно меньше, чем других остовных или валентных электронов оксидов олова (рис. 4д, 4е). Можно отметить, что положение линии $\text{Sn}4d$ в структуре, не подвергнутой термообработке, соответствует элементарному металлу [21]. После отжига в спектре происходит изменение, свидетельствующее о проявлении более слабой $4d_{3/2}$ -компоненты дублета (плечо в области высоких энергий). Следовательно, уширенная линия образца, не подвергнутого термообработке, обусловлена дефектностью атомной структуры материала и термообработка вызывает ее усовершенствование. Вместе с этим отмечается увеличение энергии связи линии $\text{Sn}4d$, свидетельствующее об образовании оксида олова SnO_2 [22].

Уравнение сохранения энергии в процессе фотоэмиссии имеет вид

$$h\nu = E_{\text{кин}} + E_{\text{св}} + \varphi_{\text{сп}},$$

где $h\nu$ — энергия возбуждающих фотонов, $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия электронов, покидающих образец, $E_{\text{св}}$ — энергия связи электрона в атоме относительно уровня Ферми, $\varphi_{\text{сп}}$ — работа выхода спектрометра, составляющая несколько электронвольт [23]. Поэтому увеличение энергии связи остовных электронов приводит к снижению кинетической энергии электронов, покидающих объект исследования при одинаковой энергии возбуждающих фотонов. Энергия возбуждающих фотонов обычно такова, что анализируемая толщина объекта исследования определяется глубиной выхода электронов. С учетом универсальной зависимости глубины выхода электронов от их энергии [23], а также энергии возбуждающих фотонов (800 эВ) глубина выхода электронов для спектров $\text{O}1s$ и $\text{Sn}3d$ составляет 0.9 нм, для спектров $\text{Sn}4d$ — 1.4 нм.

Из результатов анализа ФЭС структуры $\text{Sn}/\text{C}/\text{KCl}(100)$ ясно, что на поверхности слоя олова после длительного хранения объекта на воздухе наблюдаются пленки оксидов олова SnO и SnO_2 . После отжига на воздухе поверхностная пленка диоксида становится более толстой, поэтому лежащих под нею слоев оксидов не наблю-

дается даже по данным анализа спектров $\text{Sn}4d$, для которых глубина анализа наибольшая (1.4 нм).

Таким образом, результаты ФЭС соответствуют данным ТЕМ о начальной стадии образования оксидов олова при окислении наноразмерных слоев олова. К сожалению, выделить информацию об образовании промежуточного оксида методом ФЭС не представляется возможным ввиду относительно малого количества этой фазы в составе продуктов реакции и большой глубины ее залегания.

Обсуждение результатов. Снижение скорости образования оксидов можно объяснить насыщением кислородом пленок металла во время продолжительной выдержки на воздухе и обусловленным этим уменьшением разности химических потенциалов кислорода в окружающей среде и в пленке. Именно эта разность и является движущей силой образования оксидных фаз. Таким образом, формирование оксидных “оболочек” кристаллических блоков, с образованием которых связывается возможность повышения давления внутри них, также происходит медленнее. Это дает возможность наблюдать на начальной стадии реакции образование фазы промежуточного оксида Sn_3O_4 , формирование которой с ростом давления внутри блока становится менее выгодным.

Эволюцией высокого давления внутри наночастиц объяснялось появление метастабильной орторомбической фазы диоксида олова в смеси фаз при отжиге наноразмерных частиц олова на воздухе при температуре 900 °С [24]. Сопоставление результатов [24] с полученными оправдано тем, что в настоящем исследовании пленка имеет наноразмерную лабиринтную структуру, частицы которой слабо взаимодействуют друг с другом и с углеродным слоем, что напоминает ситуацию с отдельными наночастицами.

Образование промежуточного оксида Sn_3O_4 при низких температурах отжига, вероятно, связано с процессом диспропорционирования монооксида олова. Отсутствие на электронограммах линий металлического олова, образование которого возможно при этом можно объяснить тем, что окисление происходит в условиях непрерывного обогащения пленки кислородом атмосферы. Следует отметить, что ранее в литературе образования промежуточного оксида олова при повышенном по отношению к атмосферному давлению не наблюдалось. Авторы [2] объясняют это тем, что в таком случае обладают преимуществами реакции, приводящими к уменьшению объема, что и наблюдается при диспропорционировании SnO на Sn и SnO_2 без промежуточного оксида (объем уменьшается на 9.8%), тогда как реакция с образованием промежуточного оксида приводит к увеличению объема на 3.1%.

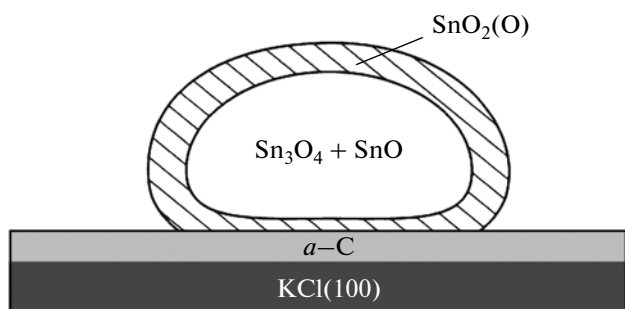


Рис. 5. Модель начальной стадии образования оксидов олова в структурах Sn/C/KCl(100).

В данном случае происходят сразу два процесса: увеличение объема за счет окисления поверхности блоков металла на воздухе и увеличение объема внутри зерна за счет образования промежуточного оксида Sn_3O_4 в результате диспропорционирования монооксида. Таким образом, можно предположить, что металлическое олово в процессе отжига окисляется с поверхности до SnO_x и одновременно с этим монооксид, оказавшийся внутри оболочки SnO_x , диспропорционирует на Sn и Sn_3O_4 (рис. 5). По мере поступления кислорода за счет диффузии извне через слой SnO_x происходит увеличение давления внутри оболочки. Вследствие этого получает преимущества реакция с образованием орторомбического диоксида олова, идущая со снижением объема, а реакция с образованием промежуточного оксида становится невыгодной. Таким образом, последняя реакция возможна только на начальной стадии окисления, когда давление внутри блока еще не велико.

Наиболее интересным моментом в данной технологии является одновременное образование промежуточного Sn_3O_4 и орторомбического оксида $\text{SnO}_2(\text{O})$, о чем ранее не сообщалось.

Появление орторомбического диоксида олова в большей степени обусловлено его образованием на поверхности зерен в результате отжига нанометровой исходной пленки металла и в меньшей степени процессом увеличения объема при образовании Sn_3O_4 , так как эффект “оболочки” сохраняется и при отсутствии промежуточного оксида [6, 11].

В [11] показано, что прослойка углерода в наноструктуре Sn/C/KCl(100) способствует замедлению окисления металлических слоев олова вследствие увеличения размеров блоков металла. Продолжительная выдержка наноструктур на воздухе, предшествующая окислению, не только замедляет этот процесс, но и способствует образованию промежуточной фазы Sn_3O_4 в блоке, покрытом оболочкой из орторомбического диоксида олова $\text{SnO}_2(\text{O})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с синхротронным возбуждением исследовано формирование оксидов олова в структурах Sn/C/KCl(100) после их годового старения на воздухе. На поверхности слоя металлического олова в структурах, не подвергнутых термообработке, обнаруживается двухслойная пленка, включающая монооксид и диоксид олова, а также адсорбированная вода. При отжиге структур на воздухе в интервале температур 200–250°C металлический слой полностью окисляется с образованием пленочной структуры из тетрагонального монооксида, промежуточного оксида Sn_3O_4 , орторомбического диоксида, на поверхности которой наблюдается молекулярная группа OH^- . Установлено, что продолжительная выдержка структуры на воздухе перед отжигом замедляет процесс окисления, что проявляется в отсутствии в продуктах реакции при указанных условиях отсутствия стабильного тетрагонального $\text{SnO}_2(\text{T})$.

Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации синхротрона BESSY II, а также Координаторам Российско-Германского канала синхротрона BESSY II. Данная работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giefers H., Porsch F., Wortmann G. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 199.
2. Giefers H., Porsch F., Wortmann G. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1327.
3. Gauzzi F., Verdini B., Maddalena A., Principi G. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 104. P. 1.
4. Gracia L., Beltrán A., Andrés J. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 6479.
5. Shieh S.R., Kubo A., Duffy T.S. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 014105.
6. Haines J., Léger J.M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 17. P. 11144.
7. Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Yurakov Yu.A. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6350.
8. Kras'evic V., Prodan A., Hudomalj M., Sulc'ic' S. // Phys. Status Solidi. A. 1985. V. 87. № 1. P. 127.
9. Fan H., Reid S.A. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 564.
10. Chen Z., Lai J.K. L., Shek C.-H. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 231902.
11. Юраков Ю.А., Рябцев С.В., Чувенкова О.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 116.
12. JCPDS – ICDD, 2001, PDF-2 Sets 1-51 database, Newton Square, PA 19073, USA, Card 4-673.
13. Баран Л.В., Окатова Г.П., Ухов В.А. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 7. С. 1336.

14. JCPDS – ICDD, 2001, PDF-2 Sets 1-51 database, Newton Square, PA 19073, USA, Card 6-395.
15. JCPDS – ICDD, 2001, PDF-2 Sets 1-51 database, Newton Square, PA 19073, USA, Card 16-0737.
16. JCPDS – ICDD, 2001, PDF-2 Sets 1-51 database, Newton Square, PA 19073, USA, Card 29-1484.
17. Окисление металлов. Теоретические основы: Пер. с фр. / Под ред. Викторovichа Г.С. М.: Металлургия, 1968. Т. 1. 499 с.
18. *Epling W.S., Mount C.K., Hoflund G.B.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 134. P. 187.
19. *Jimenez V., Fernandez A., Espinos J. P., Gonsales-Elipe A.R.* // Surf. Sci. 1996. V. 350. P. 123.
20. *Jimenez V.M., Medjias J.A., Espinos J.P., Gonsales-Elipe A.R.* // Surf. Sci. 1996. V. 350. P. 556.
21. *Egdel R.G., Rebane J., Walker T.J., Law D.S.L.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1792.
22. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
23. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. / Под ред. Белошицкого В.В. М.: Мир, 1989. 342 с.
24. *Ahn J.-P., Kim S.-H., Park J.-K. et al.* // Sens. Actuators B. 2003. V. 94. P. 125.