

13,04

Состав нанокompозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления

© А.С. Леншин¹, В.М. Кашкаров¹, Э.П. Домашевская¹, П.В. Середин¹,
А.Н. Бельтюков², Ф.З. Гильмутдинов²

¹ Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

² Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

E-mail: lenshinas@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2016 г.

В окончательной редакции 31 августа 2016 г.)

С использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования особенностей морфологии и состава поверхности нанокompозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления. Обнаружено, что сформированные нанокompозиты в зависимости от толщины осажденного слоя олова различаются между собой соотношением основных фаз: диоксида олова, субоксида и металлического олова. При этом доля окисленного олова в фазовом составе композитов уменьшается от поверхности к объему образца. Установлено, что осаждение нанослоев олова не приводит к значительному изменению фазового состава подложки пористого кремния.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-4865.2016.2) и Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 740, задание № 3.130.2014/К).

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44282.284

1. Введение

В настоящее время большое внимание привлекают материалы для мультисенсорных систем, многофункциональной оптоэлектроники и полупроводниковые устройства на их основе [1,2]. Модифицированный осаждением металла или металлооксида слой пористого кремния (por-Si) может быть интересен для подобных практических приложений. Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью, в том числе на основе олова, совмещенное с традиционной кремниевой технологией, представляет интерес и для неинвазивной медицинской экспресс-диагностики [2–5]. При этом наноструктуры и нанокompозиты на основе пористого кремния, такие как металл/por-Si и металлооксид/por-Si, могут проявлять и интересные адсорбционные и оптические свойства [5–7]. Кроме того, процесс создания подобных МДП-структур (МДП — металл–диэлектрик–полупроводник) и нанокompозитов путем осаждения металлов в пористый кремний такими классическими методами, как магнетронное распыление, электрохимическое осаждение, золь-гель-методика, сравнительно дешев и совместим с традиционной технологией обработки кремниевых полупроводниковых структур.

В зависимости от метода осаждения, толщины и морфологии получившейся пленки, нанокompозита или нанонити состав и свойства металлосодержащих структур могут сильно варьироваться [6–10]. Подобные структуры

могут быть полностью окислены или иметь только тонкую пленку совершенного или дефектного оксида на поверхности, оставаясь преимущественно металлическими в объеме [8–10]. Характеристики наноструктур на основе олова и кремния могут меняться в процессе естественного старения и после различных внешних воздействий [11,12]. Поэтому и с прикладной, и с фундаментальной точки зрения важно в данной области проводить детальные последовательные исследования морфологии, состава и функциональных характеристик таких наноструктур и тонких слоев в привязке к конкретной методике получения при конкретных условиях и их сравнение с эталонными объемными образцами и уже известными результатами.

В настоящей работе с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведены исследования морфологии и состава нанокompозитов из тонких слоев металлического олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления слоев олова различной толщины на поверхность пористого кремния.

2. Методы получения и исследования нанокompозитов Sn/por-Si

Пористый кремний был получен электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин c-Si (100) n-типа проводимости с удельным сопротивлением $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$. Использовался стандартный раствор

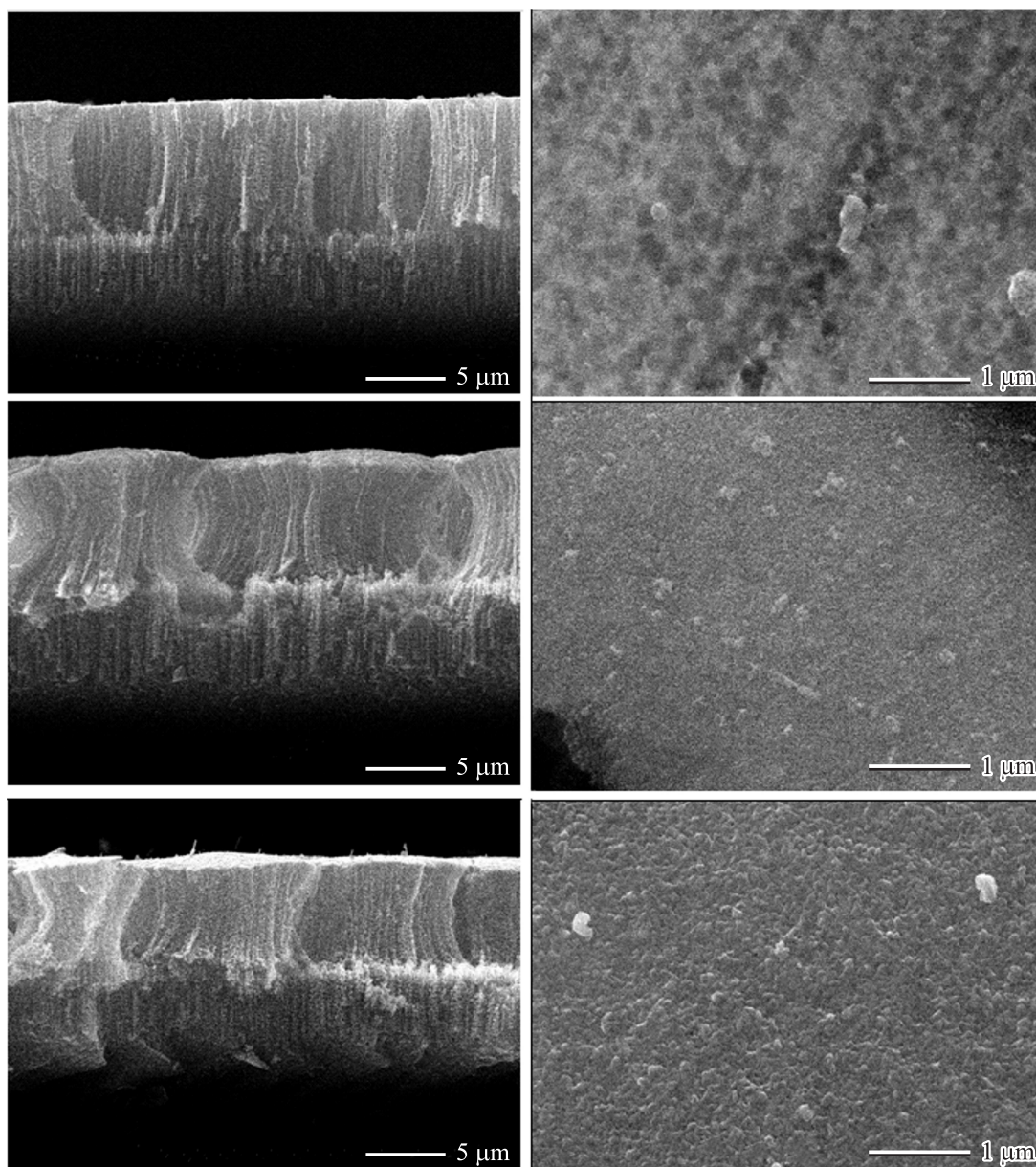


Рис. 1. РЭМ-изображения сколов (слева) и поверхности образцов (справа) исходного пористого кремния (верхний ряд) и нанокompозитов Sn/por-Si с тонким слоем олова (средний ряд) и более толстым слоем олова (нижний ряд).

на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода [13]. Анодное травление пластин проводилось в течение 10 min при плотности тока 15 mA/cm^2 с последующей промывкой в воде и изопропанол. Пористый слой формировался одновременно с двух сторон пластины, на одну из которых впоследствии наносилось олово для получения нанокompозита Sn/por-Si.

Осаждение пленок олова проводилось методом магнетронного распыления в плазмообразующей среде аргона. Остаточное давление в камере магнетрона составляло $5 \cdot 10^6 \text{ Torr}$, давление аргона 10^{-3} Torr , разрядный ток 60 mA, напряжение 380 V. Осаждение проходило при комнатной температуре, мишенью служило металличе-

ское олово марки осч. Согласно калибровочным экспериментам, скорость осаждения металлической пленки в указанном режиме составляет $\sim 1 \text{ nm/s}$. Время осаждения пленок олова на пористый кремний для исследуемых образцов $t = 20$ и 50 s .

Растровые изображения поверхности образцов были получены на электронном микроскопе JEOL-JSM 6380LV. Исследования состава поверхности образцов исходного por-Si и нанокompозитов (НК) Sn/por-Si различной толщины проводились с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Исследования образцов методом XPS были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение $\text{MgK}\alpha$. Ана-

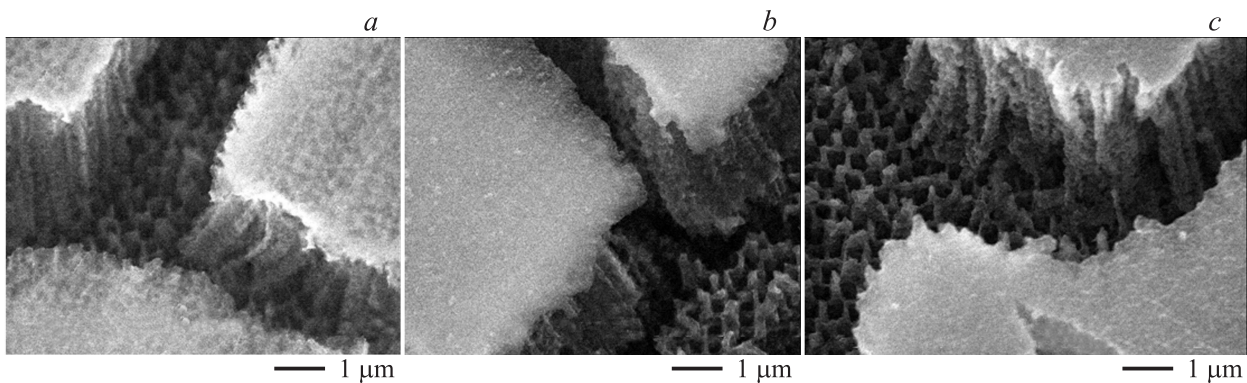


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности исходного пористого кремния (а), тонкого (b) и толстого (с) композитов.

лиз состава образцов композитов указанным методом проводился как в поверхностных слоях ~ 1 nm, так и на различной глубине, задаваемой временем травления образца. Травление поверхности в течение 1 и 3 min осуществлялось ионами аргона с энергией 4 keV, плотность ионного тока составляла $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, скорость травления образцов 2–2.5 nm/min. Таким образом, глубина анализа образцов при применении данной методики составляла от ~ 1 –2 до 7 nm.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программного пакета Origin 9.0. Методика определения линии фона и его вычитание согласно алгоритмам, предложенным Ширли [14], также были реализованы с помощью данной программы. При определении энергий связи остовных уровней элементов нанокompозита в качестве реперной была использована энергия линии $\text{C}1s$ естественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии $E_b[\text{C}1s] = 285$ eV. Идентификация XPS остовных уровней элементов и их химического состояния проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального института стандартов США [15].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Особенности морфологии нанокompозитов Sn/por-Si со слоями олова различной толщины. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения скола и поверхности исходного por-Si и пористого кремния с осажденным оловом Sn/por-Si.

Образцы исходного por-Si имеют морфологию, характерную для образцов пористого кремния [6,13], полученных по описанной в данной работе методике. На поверхности и сколе образцов наблюдаются вертикально ориентированные поры диаметром 50–150 nm. Толщина пористого слоя образцов составила ~ 10 –12 μm .

Осаждение олова магнетронным методом в течение 20 и 50 s привело к формированию тонких полупрозрачных

пленок на поверхности пористого кремния. Результаты РЭМ (рис. 1) показывают, что поверхность образцов Sn/por-Si становится более гладкой, чем в случае исходного пористого слоя. На РЭМ-изображении поверхности более тонкой пленки просматривается морфология скрытого под ней пористого слоя, которая у более толстой пленки не наблюдается.

Кроме того, на поверхности por-Si и образцов Sn/por-Si наблюдаются макротрещины (рис. 2), возникающие, по-видимому, вследствие механических напряжений в процессе естественного окисления и манипулирования с образцами. При этом осаждение олова по данным РЭМ приводит к дополнительной деформации пористого слоя. Большая глубина резкости на РЭМ-изображениях образцов Sn/por-Si, чем для por-Si (рис. 2), может объясняться декорирующим действием олова, которое при осаждении проникает в глубь пор и осаждается на боковых поверхностях кремниевых наностолбов.

3.2. Состав нанокompозитов Sn/por-Si различной толщины по данным XPS.

3.2.1. Обзорные спектры XPS. Обзорные XPS-спектры и спектры остовных уровней образцов исходного por-Si и НК Sn/por-Si были измерены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS ФТИ УрО РАН по методике, описанной выше и аналогичной использованной в работе [16]. Съемка образцов проводилась без травления и с травлением аргоновой пушкой в течение 1 и 3 min. На рис. 3 представлены обзорные XPS-спектры por-Si и НК Sn/por-Si с осажденной в течение 20 s пленкой олова, измеренные после 3 min травления ионной пушкой. Обзорные спектры НК с более толстым слоем олова идентичны обзорным спектрам НК с тонким слоем Sn.

Анализ обзорных XPS-спектров показывает, что на всех исследованных нами образцах присутствует некоторое количество естественных углеводородных загрязнений, уменьшающееся в результате травления поверхности ионами аргона. На обзорных XPS-спектрах образца исходного por-Si присутствуют линии, соответствующие остовным уровням Si 2p ($E_b = 99$ –104 eV),

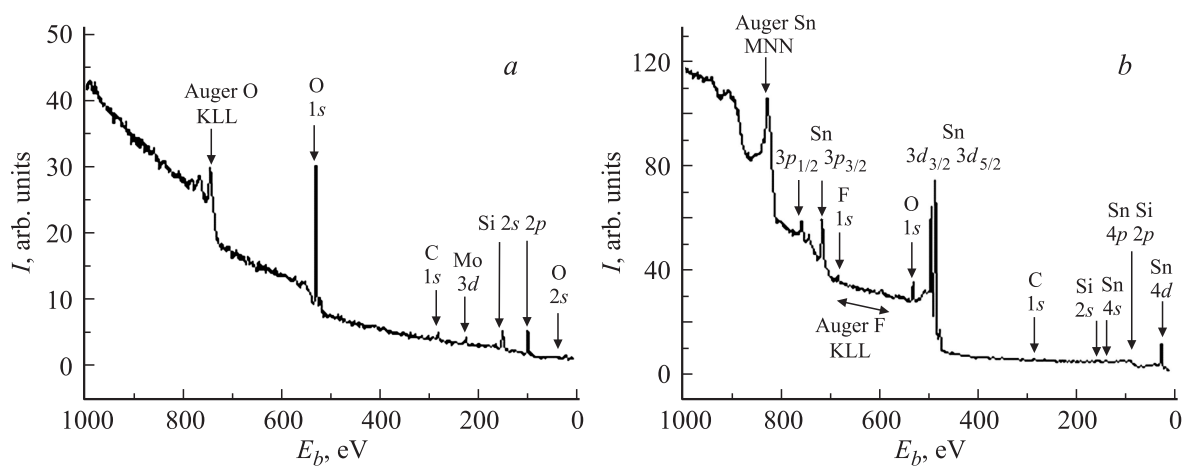


Рис. 3. Обзорные XPS-спектры пористого кремния (а) и тонкого композита (b).

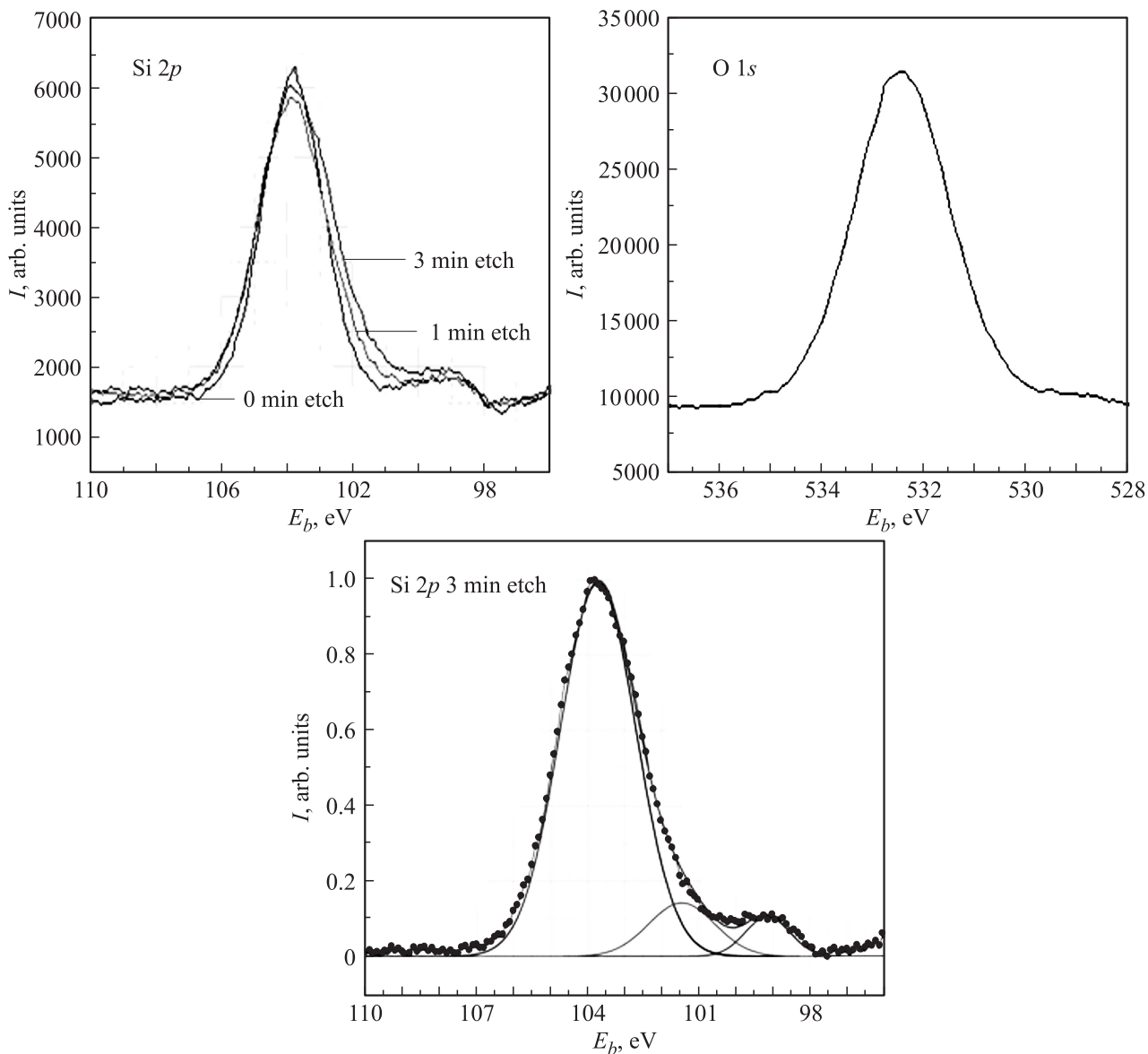


Рис. 4. XPS Si 2p-спектры исходного пористого кремния для разной глубины анализа, O 1s-спектр пор-Si после 3 мин травления, Si 2p-спектр пор-Si после 3 мин травления с разложением на компоненты.

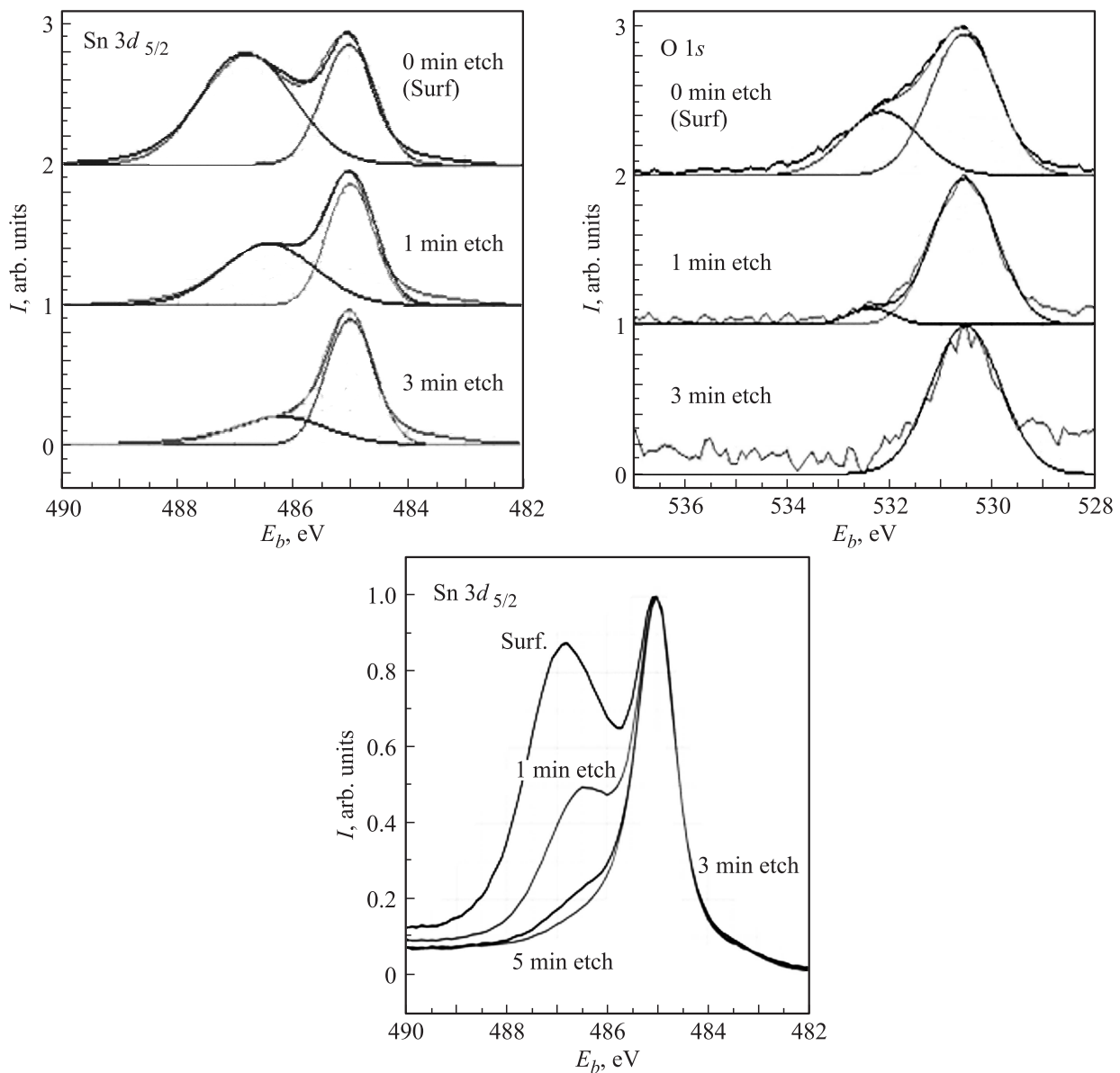


Рис. 5. Эталонные спектры XPS Sn $3d_{5/2}$ и O $1s$ фольги олова с разложением на компоненты для разной глубины анализа ($\sim 1, 3, 7$ nm).

Si $2s$ (150–155 eV), O $1s$ (530–533 eV), C $1s$ (285 eV), также в спектрах наблюдается линия, соответствующая остовному уровню молибдена Mo $3d$ (229–231 eV), из которого в спектрометре сделан держатель образцов. На обзорном спектре образцов НК Sn/por-Si наряду с этими уровнями наиболее интенсивными являются остовные уровни олова Sn $4d$ (24–27 eV), Sn $4p$ (85–86 eV), Sn $3d$ (482–492 eV) и Sn $3p$ (714–717 eV).

Для более точного определения энергетического положения остовных уровней и последующего анализа фазового состава нанокomпозитов были получены спектры XPS остовных уровней элементов, входящих в состав образцов.

3.2.2. Спектры XPS исходного пористого кремния. На рис. 4 представлены XPS Si $2p$ -спектры исходного пористого кремния, O $1s$ -спектр и разло-

женный на компоненты Si $2p$ -спектр этого же образца после травления ионной пушкой в течение 3 min. Анализ Si $2p$ -спектров показывает, что полученные данные по составу „мезопористого“ кремния хорошо согласуются с известными литературными данными. Ранее нами было установлено [16,17], что поверхностные слои пористого кремния состоят из диоксида кремния (Si $2p$, $E_b = 103.5$ eV), субоксидов кремния (Si $2p$, $E_b = 100.5$ –103 eV) и неокисленного кремния в кристаллическом или аморфном состоянии (Si $2p$, $E_b = 99.5$ eV). При этом известно и многократно подтверждено, что со временем хранения доля оксидных фаз в пористом слое растет, особенно в поверхностных слоях.

Из XPS Si $2p$ -спектров por-Si (рис. 4) следует, что как в исходном образце, так и в образце после его

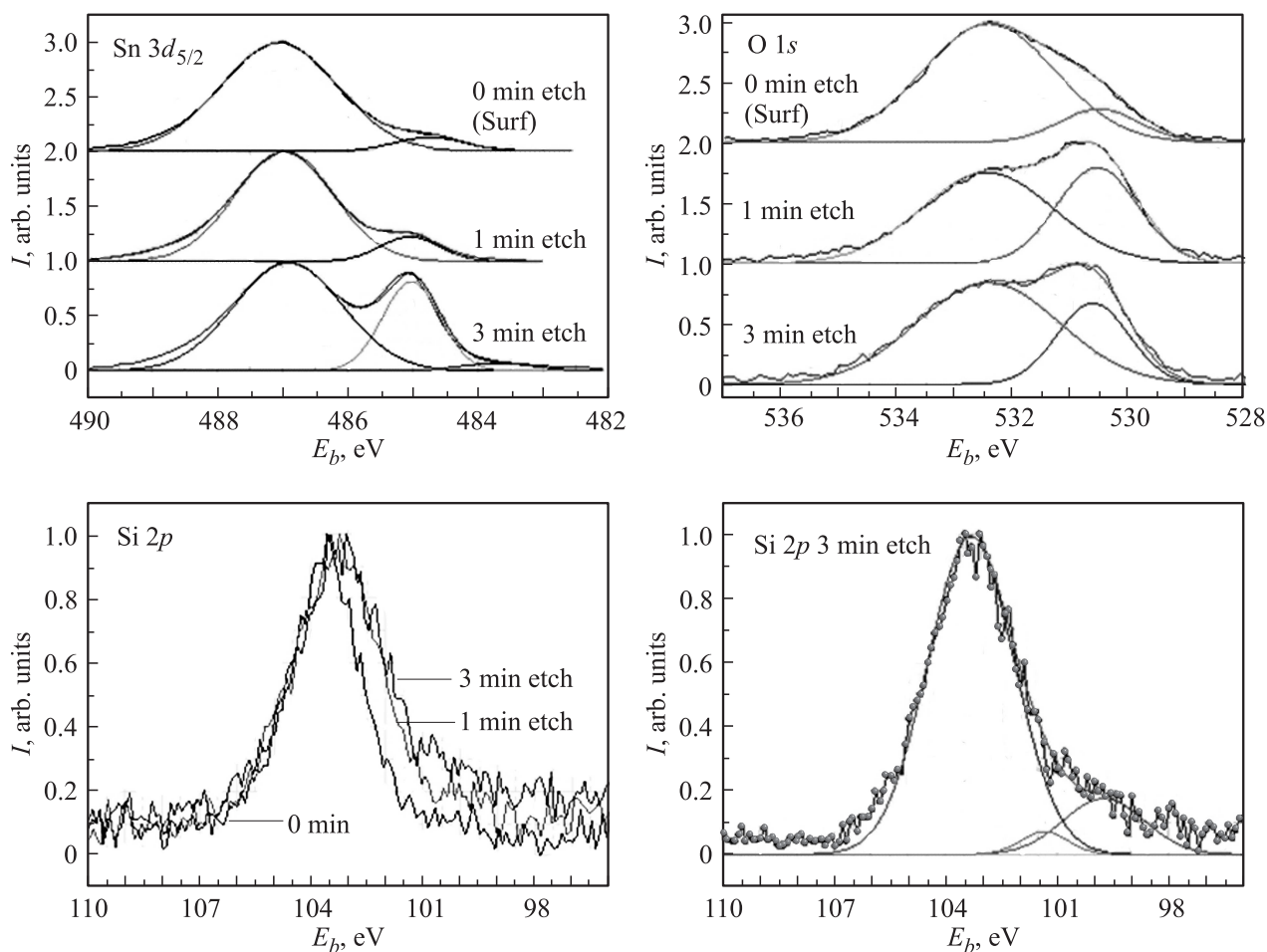


Рис. 6. XPS Sn $3d_{5/2}$ - и O $1s$ -спектры толстого композита Sn/por-Si с разложением на компоненты для разной глубины анализа ($\sim 1, 3, 7$ nm), а также его Si $2p$ -спектры.

трехминутного травления в поверхностных слоях пористого слоя преобладает диоксид кремния (Si $2p$, $E_b = 103.5$ eV). Вместе с тем после удаления поверхностного слоя в течение 3 min минут более отчетливо проявляются слабые компоненты в области энергий связи 99–103 eV, соответствующие элементарному кремнию (~ 99.5 eV) и его субоксидам.

XPS O $1s$ -спектр пористого кремния с максимумом при 532.5 eV соответствует линии связанного кислорода в диоксиде кремния и совпадает со спектром адсорбированного на поверхности образца кислорода, имеющего энергию связи в области 530–534 eV.

3.2.3. Эталонные XPS-спектры фольги металлического олова. На рис. 5 представлены XPS-спектры остовных уровней Sn $3d_{5/2}$ и O $1s$ фольги металлического олова, использовавшиеся в качестве эталонных, полученные как без травления образцов, так и с травлением ионами аргона в течение 1–5 min. Анализ формы и положения XPS Sn $3d_{5/2}$ -спектра и их математическое моделирование показывают, что олово в поверхностном слое фольги находится в виде металлического Sn (компонента спектра с $E_b = 485$ eV) и естественного оксида SnO $_x$, где $x \approx 2$ ($E_b = 486.5$ –487 eV).

При этом с увеличением глубины анализа общее содержание оксида в объеме анализируемого слоя значительно уменьшается с одновременным уменьшением степени окисления от поверхности к объему образца, что проявляется в сдвиге максимума субоксидной компоненты в сторону меньших энергий связи по сравнению с SnO $_2$.

Анализ O $1s$ -спектров фольги олова подтверждает наличие естественного оксида олова в поверхностном слое фольги (компонента с $E_b = 530.5$ eV) и указывает на уменьшение содержания адсорбированного кислорода с увеличением глубины анализа при стравливании поверхностных слоев фольги. При времени травления 3 min компонента спектра адсорбированного кислорода с $E_b = 532.5$ eV исчезает и остается лишь компонента связанного кислорода субоксида олова.

3.2.4. Композит Sn/por-Si с толстым (~ 50 nm) слоем нанесенного олова. На рис. 6 представлены спектры XPS остовных уровней Sn $3d_{5/2}$, O $1s$ и Si $2p$, полученные до и после трехминутного ионного травления образца Sn/por-Si с пленкой олова, напыляемой в магнетроне в течение 50 s, который будем называть „толстым“.

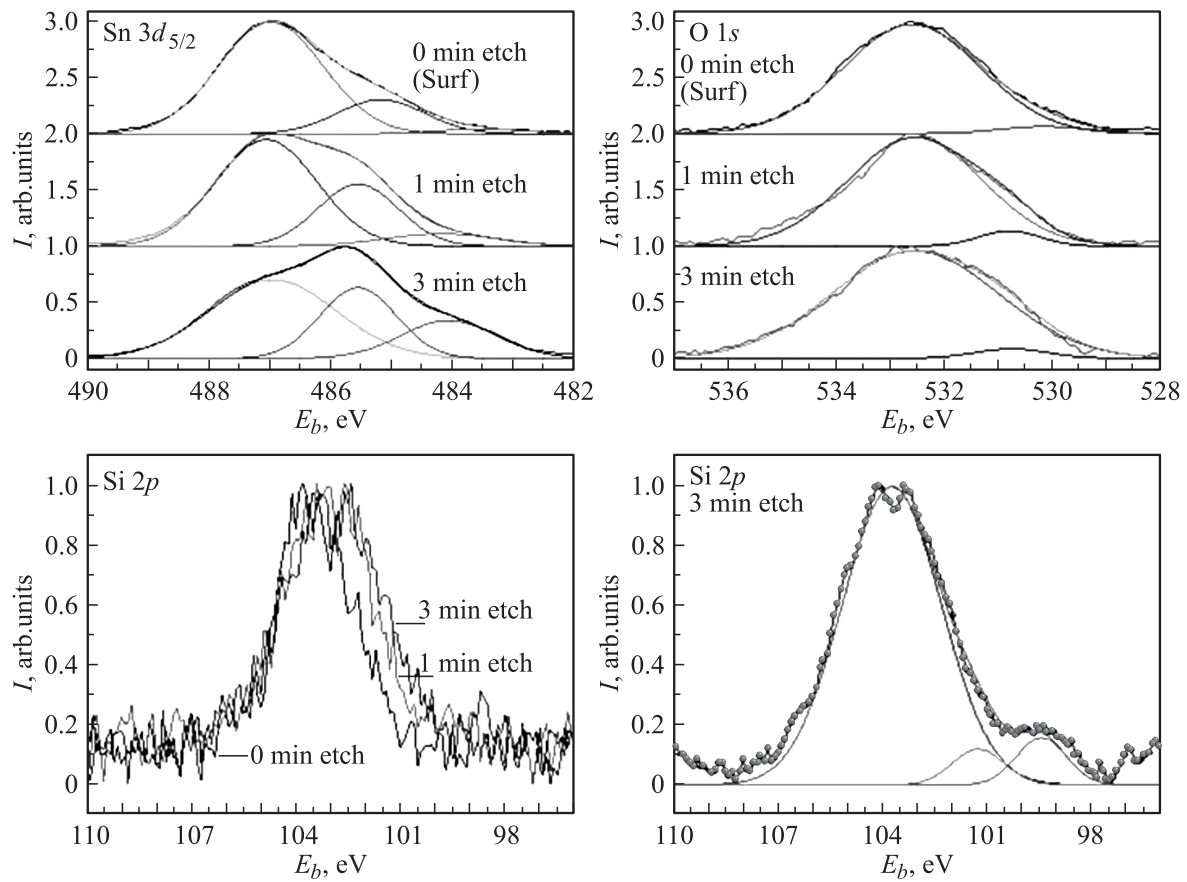


Рис. 7. XPS Sn 3d_{5/2}- и O 1s-спектры тонкого композита Sn/por-Si с разложением на компоненты для разной глубины анализа (~ 1, 3, 7 nm), а также его Si 2p-спектры.

Анализ и разложение на компоненты XPS Sn 3d_{5/2}-спектра образца с толстой пленкой олова показывают, что олово на поверхности композита состоит преимущественно из диоксида олова ($E_b = 487$ eV) с небольшой долей неокисленного олова ($E_b = 485$ eV).

С увеличением глубины анализа вклад компоненты от металлического олова в спектр заметно возрастает. Следует сразу отметить существенное отличие фазового состава олова во всех исследованных слоях нанокompозитного образца Sn/por-Si от характерного для металлической фольги, покрытой естественным оксидным слоем. Если в поверхностном слое фольги до травления в спектре XPS Sn 3d_{5/2} преобладает компонента металла ($E_b = 485.0$ eV), то в спектре нанокompозита эта металлическая компонента лишь намечается в виде низкоэнергетического хвоста Sn 3d_{5/2} спектра. Соответствующим образом ведет себя и XPS O 1s-спектр, который в нанокompозите также содержит две компоненты, одна из которых соответствует кислороду оксида кремния SiO_x и адсорбированному на поверхности кислороду с $E_b = 532.5$ eV, а вторая — кислороду оксида олова SnO₂ с $E_b = 530.5$ eV. С увеличением глубины анализа вклад в спектр компоненты оксида олова увеличивается, как и объемном эталоне. Однако вклад компоненты адсорбированного

кислорода и совпадающей с ней компоненты от оксида кремния остается преобладающим и при ионном травлении образца.

XPS Si 2p-спектры толстого нанокompозита Sn/por-Si при низкой интенсивности на фоне шумов показывают наличие в композитном слое связей, характерных для окисленного кремния (область спектра с $E_b(\text{SiO}_x) = 100.5\text{--}103.5$ eV) со следами элементарного кремния $E_b(\text{Si}) = 99.5$ eV.

С учетом низкой интенсивности спектра соотношение этих связей и их изменение от поверхности к объему приблизительно соответствуют составу исходной подложки por-Si. Исследование обратной стороны образцов с аналогичным пористым слоем без пленки также показало отсутствие влияния параметров осаждения (температуры, давления, паров аргона) на поверхность пористого кремния.

3.2.5. Композит Sn/por-Si с тонким слоем (~ 20 nm) нанесенного олова. На рис. 7 представлены XPS-спектры основных уровней Sn 3d_{5/2}, O 1s и Si 2p образца Sn/por-Si с нанесенной в течение 20 s пленкой олова, называемого нами „тонким“, до и после ионного травления, а также разложенный на компоненты Si 2p-спектр этого же образца после 3 min травления ионной пучкой.

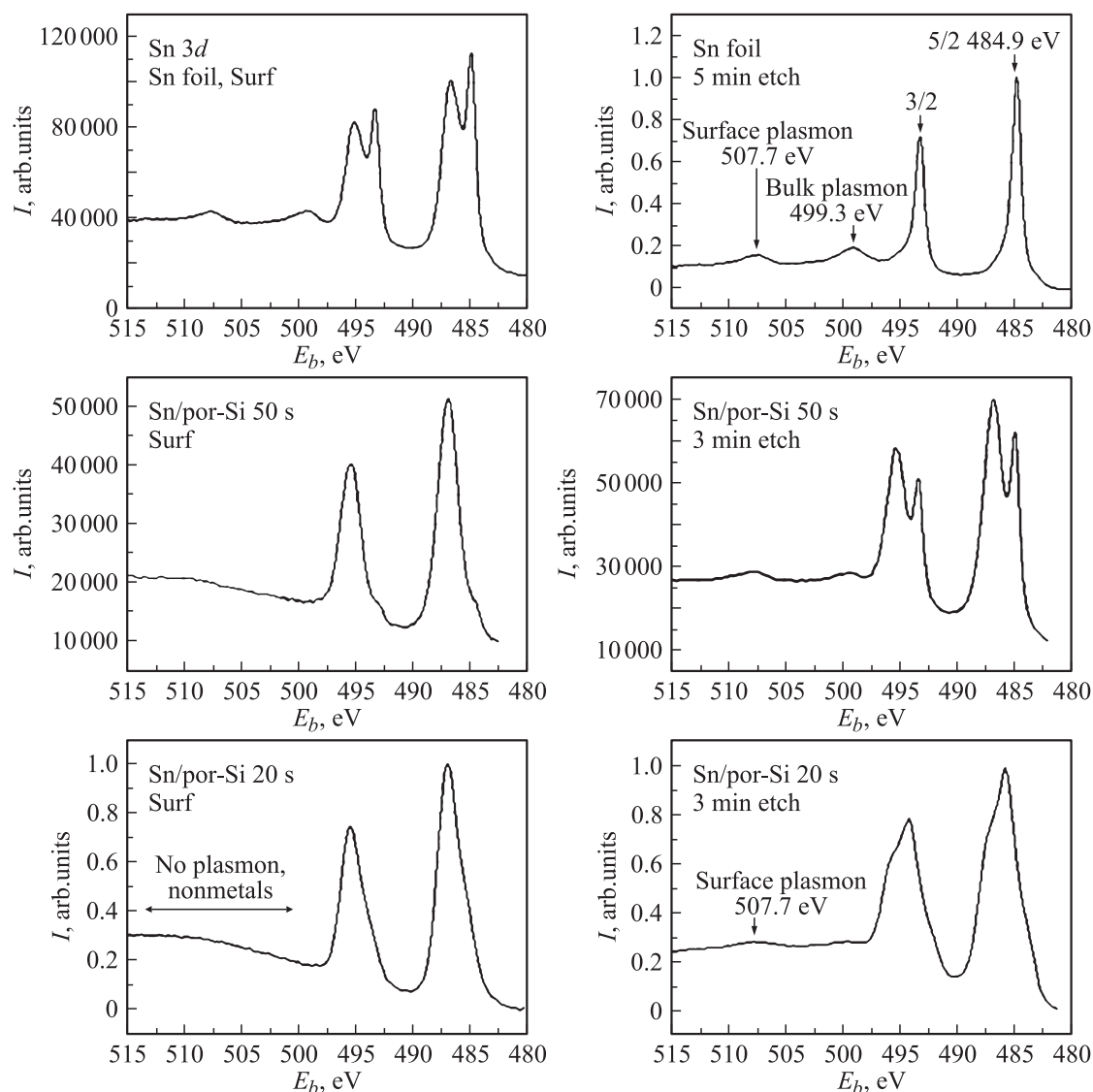


Рис. 8. XPS Sn 3d-спектры эталонной фольги (в широком диапазоне), толстого и тонкого композита Sn/por-Si без травления и после травления в течение 3 min.

Анализ формы и положения XPS Sn $3d_{5/2}$ -спектра образца и их математическое моделирование показывают, что олово в поверхностных слоях образца присутствует в основном в виде диоксида SnO₂ (487.0 eV) и субоксида олова SnO_x, где $x \approx 1$ (485.3–485.6 eV). И только с увеличением глубины анализа после травления ионным пучком в композитном слое появляется металлическое олово, проявляющееся в спектре в виде особенности с пиком 484.2 eV и общего уширения XPS Sn $3d_{5/2}$ -полосы спектра.

В результате после травления спектр XPS Sn $3d_{5/2}$ образца Sn/por-Si становится трехкомпонентным; его компоненты принадлежат диоксиду олова SnO₂ (487.0 eV), субоксиду олова, близкому к монооксиду SnO, и нанокристаллическому металлическому олову с энергией связи $E_b(\text{Sn}) = 484.2$ eV. При этом в отличие от металлической фольги ни у толстого, ни у тонкого нанокompозита с увеличением глубины анализа при общем

снижении вклада окисленного олова в фазовый состав не наблюдается вариации состава естественного оксида, потому что компоненты диоксида и субоксида не изменяют своего энергетического положения (см. таблицу). Это указывает на то, что в композитах Sn/por-Si отсутствует залегающий на определенной глубине металлический интерфейс, в области которого происходит снижение степени окисления SnO₂.

XPS O 1s-спектр в тонком нанокompозите содержит по существу одну компоненту, принадлежащую кислороду оксида кремния SiO_x и адсорбированному на поверхности кислороду с $E_b = 532.5$ eV. Вторая компонента кислорода, принадлежащая оксиду олова SnO₂ с $E_b = 530.5$ eV, остается малоинтенсивной ввиду очень малой толщины оловосодержащего композитного слоя.

Анализ XPS Si 2p-спектров пористого кремния в композитном слое образца Sn/por-Si с нанесенной тонкой пленкой при низкой интенсивности на фоне шумов

Значения энергий связи E_b (в eV) остовных уровней в исследуемых образцах

| Полоса спектра | por-Si | | | Sn/por-Si | | | | | | Sn-фольга (эталон) | | | Компонент | |
|----------------|--------|-------|-------|----------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|-------------------------------------|------------------|
| | | | | Тонкий слой Sn | | | Толстый слой Sn | | | | | | | |
| | 0 | 1 min | 3 min | 0 | 1 min | 3 min | 0 | 1 min | 3 min | 0 | 1 min | 3 min | | |
| Sn $3d_{5/2}$ | — | — | — | 487.0 | 487.0 | 487.0 | 487.0 | 487.0 | 487.0 | 486.9 | 486.5 | 486.4 | SnO ₂ | |
| | — | — | — | 485.3 | 485.5 | 485.5 | — | — | — | — | — | — | SnO _x | |
| | — | — | — | — | 484.2 | 484.2 | 485.0 | 485.0 | 485.0 | 485.0 | 485.0 | 485.0 | Sn | |
| O $1s$ | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.5 | 532.4 | 532.5 | — | SiO ₂ +адсорбированный O | |
| | — | — | — | —/530.5* | 530.5 | 530.5 | 530.5 | 530.5 | 530.5 | 530.5 | 530.5 | 530.5 | | SnO ₂ |
| | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | — |
| Si $2p$ | 103.5 | 103.5 | 103.5 | 103.5 | 103.5 | 103.5 | 103.5 | 103.5 | 103.5 | — | — | — | SiO ₂ | |
| | 101.5 | 101.5 | 101.5 | 101.5 | 101.5 | 101.5 | 101.5 | 101.5 | 101.5 | — | — | — | SiO _x | |
| | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 | 99.5 | — | — | — | Si | |

* На уровне следов.

показывает примерно такой же компонентный состав, как и в случае исходной подложки и композита с толстой пленкой, в котором преобладает диоксид кремния с небольшой добавкой субоксида и элементарного кремния, т.е. по результатам исследования методом XPS нанесение описанным в работе магнетронным методом тонких слоев олова практически не оказывает влияния на фазовый состав подложки пористого кремния.

Чтобы убедиться в существовании нанокристаллов металлического олова в образце Sn/por-Si с тонкой пленкой олова после трехминутного ионного травления, мы измерили спектры XPS Sn $3d$ этого образца в сравнении со спектром эталонной фольги и более толстого образца (до и после травления ионной пушкой) в более широком диапазоне энергий для регистрации спектров плазмонов. На рис. 8 представлены XPS Sn $3d$ -спектры этих образцов, на которых в металлической фольге после пятиминутного ионного травления зарегистрированы спектры объемных плазмонов (более интенсивный пик при 499.3 eV) и поверхностных плазмонов при 507.7 eV. В более толстом нанокompозите после травления пик поверхностного плазмона становится более выразительным по сравнению с объемным. В тонком образце последний практически полностью исчезает, т.е. для металлических нанокристаллов олова тонкого нанокompозитного образца Sn/por-Si проявляются преимущественно поверхностные плазмоны, как и следовало ожидать для малых частиц металла.

4. Заключение

Исследование образцов пористого кремния с осажденными магнетронным распылением тонкими слоями олова разной (различающейся более чем в 2 раза) толщины методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что сформированные в поверхностных слоях образцов нанокompозиты различаются между собой соотношением основных фаз: диоксида олова, субоксида/монооксида

олова и металлического олова, и соотношение этих фаз существенно отличается от наблюдаемого в поверхностных слоях металлической фольги олова (до ~ 7 nm) с ионным травлением в сторону преобладания оксидных и субоксидных фаз олова в нанокompозитах.

Данные микроскопии образцов с нанесенными пленками Sn/por-Si указывают на образование покрывающего слоя как на поверхности por-Si, так и в более глубоких слоях. Поэтому, когда толщина покрывающего слоя тонкой пленки олова сопоставима с глубиной анализа используемой методики, в XPS Sn $3d$ -спектрах проявляется наряду с диоксид/субоксидным слоем нанокристаллическое металлическое олово с минимальной энергией связи остовного уровня Sn $3d_{5/2}$. Наличие нанокристаллов олова в более тонком композите подтверждено наблюдением уровня поверхностных плазмонов при 507.7 eV

Следует особо подчеркнуть, что осаждение нанослоев олова не приводит к значительному изменению фазового состава подложки пористого кремния por-Si, состоящего по данным XPS преимущественно из диоксида кремния с небольшой добавкой элементарного кремния и промежуточного субоксида кремния.

Список литературы

- [1] Ю.А. Жарова, Г.В. Федулова, Е.В. Астрова, А.В. Балдычева, В.А. Толмачев, Т.С. Перова. ФТП **45**, 8, 1136 (2011).
- [2] L.Yu. Kupriyanov. Semiconductor sensors in physicochemical studies. Elsevier, Amsterdam (1996). 400 p.
- [3] A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov. Mater. Chem. Phys. **135**, 2–3, 293 (2012).
- [4] V.A. Moshnikov, I. Gracheva, A.S. Lenshin, Y.M. Spivak, M.G. Anchkov, V.V. Kuznetsov, J.M. Olchowik. J. Non-Cryst. Solids **358**, 3, 590 (2012).
- [5] А.В. Шапошник, А.А. Звягин, С.Н. Корчагина, С.В. Рябцев, Д.А. Шапошник. Сорбционные и хроматографические процессы **12**, 2, 261 (2012).
- [6] А.С. Леньшин, П.В. Середин, Д.А. Минаков, В.М. Кашкар, Б.Л. Агапов, Э.П. Домашевская, И.Е. Кононова, В.А. Мошников, Н.С. Терехова, И.Н. Шабанова. ФТП **48**, 4, 570 (2014).

- [7] Ю.А. Вашпанов, В.А. Смынгына. Адсорбционная чувствительность полупроводников. Астропринт, Одесса (2005). 216 с.
- [8] Y.-J. Hsu, S.-Y. Lu. *J. Phys. Chem. B* **109**, 4398 (2005).
- [9] N.-S. Choi, Y. Yao, Y. Cui, J. Cho. *J. Mater. Chem.* **21**, 9825 (2011).
- [10] И.А. Аверин, С.Е. Игошина, В.А. Мошников, А.А. Карманов, И.А. Пронин, И.Е. Теруков. *ЖТФ* **85**, 6, 143 (2015).
- [11] Ю.А. Юраков, С.В. Рябцев, О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, А.С. Никитенко, С.В. Канныкин, С.Б. Кушев. *Кристаллография* **54**, 1, 116 (2009).
- [12] С.В. Рябцев, О.А. Чувенкова, А.Е. Попов, Ф.М. Чернышов, Н.С. Рябцева, Э.П. Домашевская. *Конденсированные среды и межфазные границы* **14**, 3, 328 (2012).
- [13] A.S. Lenshin, P.V. Seredin, V.L. Agarov, D.A. Minakov, V.M. Kashkarov. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **30**, 25 (2015).
- [14] D.A. Shirley. *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [15] NIST X-ray photoelectron spectroscopy database; <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [16] A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, A.N. Bel'tyukov, F.Z. Gil'mutdinov. *Appl. Surf. Sci.* **359**, 550 (2015).
- [17] А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турицев, М.С. Смирнов, Э.П. Домашевская. *ЖТФ* **82**, 2, 150 (2012).