

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>



УДК 543.5

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Анализ наночастиц и наноматериалов
методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

**А.А. Ищенко^{1,✉}, М.А. Лазов^{1,✉}, Е.В. Миронова¹, А.Ю. Путин¹, А.М. Ионов²,
П.А. Стороженко³**

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

²Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

³Государственный научный центр Российской Федерации АО “ГНИИХТЭОС”, Москва, 105118 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: aishchenko@yasenevo.ru, lazovm@gmail.com

Аннотация

Цели. Основная цель данного обзора – обобщить существующие знания об использовании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для характеристики наночастиц и наноматериалов.

Результаты. Метод РФЭС или электронной спектроскопии для химического анализа может предоставить информацию о качественном и количественном составе, валентных состояниях элементов исследуемых образцов, химическом составе поверхности и границ раздела, которые определяют свойства наночастиц и наноструктурных материалов. В обзоре описана роль нескольких различных методов для характеристики наноразмерных материалов, подчеркнуты их преимущества, ограничения и возможности эффективной комбинации. Описаны основные характеристики РФЭС. Приведены различные примеры ее использования для анализа наночастиц и наноматериалов в совокупности с дополнительными методами для получения комплементарной информации об изучаемом объекте.

Выводы. РФЭС предоставляет информацию о глубине, сравнимой с размером наночастиц (до 10 нм глубины от поверхности), и не вызывает значительного повреждения образцов. Двумя недостатками анализа РФЭС являются подготовка образцов (требуется сухая твердая форма без загрязнения) и интерпретация данных. РФЭС предоставляет

информацию не только о химической идентичности, но и о диэлектрических свойствах наноматериалов, регистрируя их поведение при зарядке/разрядке. Химическая информация с поверхности наночастиц, проанализированная с помощью РФЭС, может использоваться для оценки толщины покрытий наночастиц. РФЭС обладает высокой селективностью, поскольку разрешающая способность метода позволяет различить характерный набор линий в фотоэлектронном спектре при кинетических энергиях, определяемых энергией фотонов и соответствующими энергиями связи в элементах. Интенсивность линий зависит от концентрации соответствующего элемента. Получение достаточно полной картины свойств наноматериалов требует использования группы взаимодополняющих инструментальных методов анализа.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, наночастицы, наноматериалы, валентные состояния элементов, поверхность, границы раздела, дифракционные методы, спектральные методы

Для цитирования: Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В., Путин А.Ю., Ионов А.М., Стороженко П.А. Анализ наночастиц и наноматериалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(2):135–167. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>

REVIEW ARTICLE

Analysis of nanoparticles and nanomaterials using X-ray photoelectron spectroscopy

Anatoly A. Ischenko^{1,✉}, Mikhail A. Lazov^{1,✉}, Elena V. Mironova¹, Alexey Yu. Putin¹, Andrey M. Ionov², Pavel A. Storozhenko³

¹MIREA – Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

³GNIKHTEOS, Moscow, 105118 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: aischenko@yasenevo.ru, lazovm@gmail.com

Abstract

Objectives. The main aim of this review is to summarize the existing knowledge on the use of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the characterization of nanoparticles and nanomaterials.

Results. XPS or electron spectroscopy for chemical analysis can provide information on the qualitative and quantitative composition, valence states of the elements of the samples under study, the chemical composition of the surface and interfaces that determine the properties of nanoparticles and nanostructured materials. The review describes the role of several different methods for the characterization of nanomaterials, highlights their advantages and limitations, and the possibilities of an effective combination. The main characteristics of XPS are described. Various examples of its use for the analysis of nanoparticles and nanomaterials are given in conjunction with additional methods to obtain complementary information about the object under study.

Conclusions. XPS provides depth information comparable to the size of nanoparticles (up to 10 nm depth from the surface) and does not cause significant damage to the samples. Two disadvantages of XPS analysis are sample preparation requiring a dry solid form without contaminations and data interpretation. XPS provides information not only on the chemical identity, but also on the dielectric properties of nanomaterials, recording their charging/discharging behavior. Chemical information from the surface of nanoparticles analyzed by XPS can be used to estimate the thickness of nanoparticle coatings. XPS has a high selectivity, since the resolution of the method makes it possible to distinguish a characteristic set of lines in the photoelectron spectrum at kinetic energies determined by the photon energy and the corresponding binding energies in elements. The intensity of the lines depends on the concentration of the respective element. Obtaining a sufficiently complete picture of the properties of nanomaterials requires the use of a group of complementary instrumental methods of analysis.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy, nanoparticles, nanomaterials, valence states of elements, surface, interfaces, diffraction methods, spectral methods

For citation: Ischenko A.A., Lazov M.A., Mironova E.V., Putin A.Yu., Ionov A.M., Storozhenko P.A. Analysis of nanoparticles and nanomaterials using X-ray photoelectron spectroscopy. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):135–167 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>

ВВЕДЕНИЕ

Как быстрорастущий класс материалов, наноструктуры вызывают огромный интерес для многих приложений. Для характеристики размера, кристаллической структуры, элементного состава и множества других физико-химических, химических и физических свойств наночастиц используется несколько методов. Различные сильные и слабые стороны каждого метода усложняют выбор наиболее подходящего из них, при этом часто требуется комбинированный подход к характеристике. Кроме того, необходимо, чтобы исследователи из разных областей преодолели проблемы воспроизводимости и надежной характеристики наноматериалов после их синтеза и дальнейшей обработки (например, стадии отжига).

Определение строения, качественного и количественного химического состава наноматериалов, состоящих из наночастиц (квантовых точек) или представляющих собой нанопленки (двумерные структуры), и связь этих характеристик со спектральными свойствами является одной из центральных проблем в изучении нанообъектов.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) или электронной спектроскопии для химического анализа, как показано в предлагаемом обзоре, может предоставить информацию о качественном и количественном составе, валентных состояниях элементов исследуемых образцов, химическом составе поверхности и границ раздела, которые определяют свойства наноструктурных материалов.

Количество исследований, в которых использовалась РФЭС, увеличилось более чем в 15 раз за последние 30 лет. Только за последний год РФЭС упоминается более, чем в 9000 опубликованных статьях.

РФЭС обычно не рассматривают как метод с горизонтальным (латеральным) нано-разрешением. Однако детектируемые этим методом электроны проходят расстояния, измеряемые в нанометрах, и могут быть использованы для получения достаточной информации о строении наноразмерных образцов на поверхности и в приповерхностном слое. Хотя возможность получения информации в нанометровом масштабе от образцов с плоской поверхностью кажется более очевидной,

данные спектров РФЭС могут быть использованы для определения состава наночастиц. Также возможно получить информацию о покрытиях и слоях в наночастицах в условиях, в которых другие методы исследования поверхности не могут быть применены.

Основная цель обзора – обобщить существующие знания об использовании метода РФЭС для характеристики наночастиц и наноматериалов.

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Наноматериалы – это материалы, обладающие в одном или нескольких направлениях линейными размерами от нескольких нм до 100 нм (рис. 1). Ограничения в размерах наноструктур позволяют разделять их на нуль-, одно-, двух- и трехмерные [1–3].

Наноматериалы занимают промежуточное положение между атомами и объемными кристаллическими и аморфными твердыми телами. В связи с этим, уникальные свойства наночастиц определяются поверхностными (высокое отношение доли поверхностных атомов к объемным) и квантово-размерными эффектами, особенно когда размеры частиц сопоставимы с корреляционными радиусами физических явлений (длиной свободного пробега электронов, фононов, размерами магнитного

домена, экситона и пр.). От указанных факторов зависят электронные свойства материала, из которых следуют многие физические и физико-химические характеристики, например, наличие уникальных оптических, электрических, магнитных, механических, каталитических свойств, а также возможность функционализации поверхности [2, 3]. Особенности электронных свойств, проявляющиеся с приближением размера частиц к нанометровым, описаны в монографии [3] и ряде обзорных статей (например, [4–7]). Квантово-размерные эффекты полупроводниковых наночастиц описаны в учебниках [8–10]. Также размерные эффекты рассмотрены в статьях [11, 12], описание влияния размера нанобъектов на различные их свойства приведено в работе [13].

Кроме размера, в некоторых случаях также большое влияние на свойства частиц оказывает форма (магнитные нанокристаллы) [2]. Каталитическая активность и селективность, электрические, оптические свойства и температура плавления также в высшей степени зависят от формы [14].

Металлы, которые в обычном состоянии не проявляют или слабо проявляют каталитическую активность, в наноразмерном состоянии могут оказаться активными катализаторами. Повышение активности объясняется переносом заряда от подложки и проявляется более сильно для частиц с наименьшим размером [15–19] и состоящих из

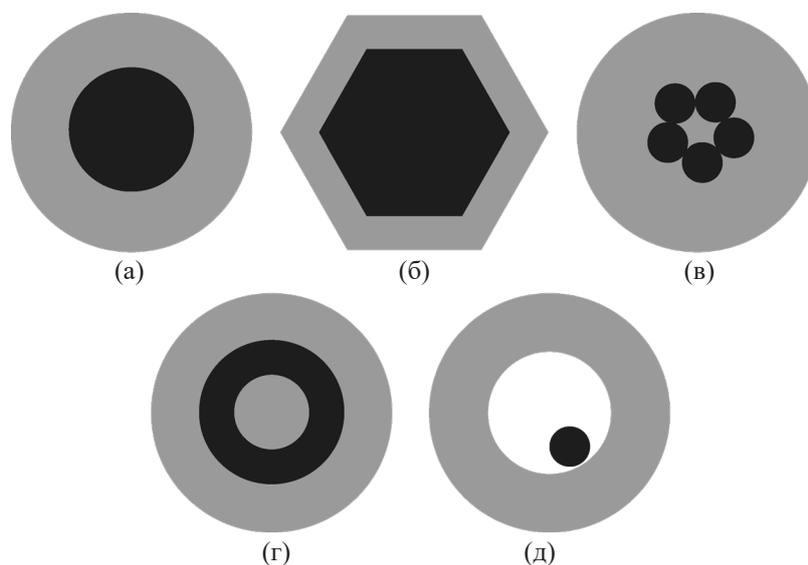


Рис. 1. Наночастицы со строением ядро–оболочка различной формы: (а) сферические концентрические, (б) шестиугольные (шестигранные), (в) наночастицы, содержащие несколько ядер, покрытых одной оболочкой, (г) многослойные концентрические сферические наночастицы («наноматрешка»), (д) частицы с удаляемым слоем [2].

Fig. 1. Nanoparticles with a core–shell structure of various shapes: (a) spherical concentric, (b) hexagonal (hexahedral), (c) nanoparticles containing several cores covered with one shell, (d) multilayer concentric spherical nanoparticles (*nanomatryoshka*), (e) particles with a removable layer [2].

оксидов переходных металлов [20–24]. В качестве матрицы для стабилизации металлических наночастиц часто используют цеолиты, так как размер частиц может быть ограничен шириной канала [25–31].

В [32] проводили осаждение оксидов меди (Cu_2O , CuO) на поверхность подложек SiO_2 и ZrO_2 . Было показано, что значения энергии связи и модифицированный Оже-параметр [33] для оксида меди сильно зависят от степени дисперсности нанесенной фазы и вида подложки. Таким образом, из построений Вагнера [33] можно определять не только химическое состояние металла в наносимом слое, но и распределение частиц по размерам [34] (рис. 2).

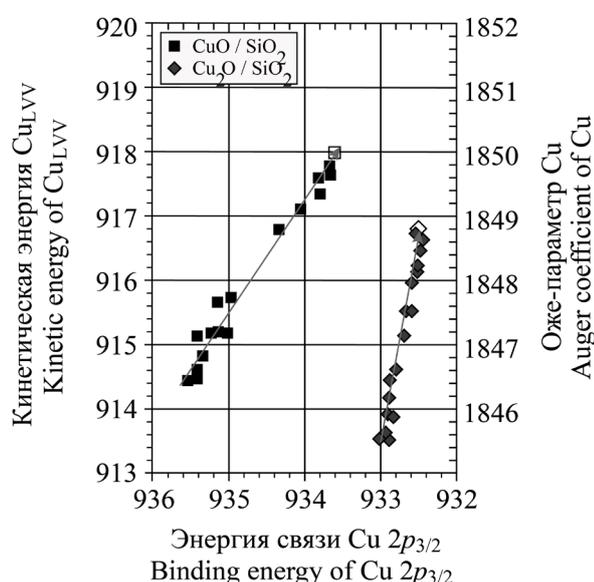


Рис. 2. Построения Вагнера, описывающие изменение энергий связи, кинетических энергий и модифицированных Оже-параметров для линий меди $\text{Cu } 2p_{3/2}$ и $\text{Cu } L_{1VV}$.

Стрелка показывает увеличение размера частиц; пустые квадраты соответствуют объемным оксидам [34].

Fig. 2. Wagner plots describing the change in binding energies, kinetic energies, and modified Auger parameters for $\text{Cu } 2p_{3/2}$ and $\text{Cu } L_{1VV}$ copper lines. The arrow shows the increase in particle size; empty squares correspond to bulk oxides [34].

Одним из современных методов получения наноструктур в виде тонких оксидных пленок в условиях сверхвысокого вакуума с последующим анализом анализ *in situ* является восстановление поверхности высших оксидов металлов при бомбардировке ионами инертных газов (He^+ , Ne^+ , Ar^+) или окисление поверхности металлов ионами O_2^+ . По этой методике модифицировали и исследовали прессованные порошкообразные высшие оксиды молибдена и вольфрама [35],

оксида вольфрама [36], поверхность металлического ванадия [37], оксида ниобия [38], оксида тантала [39, 40].

Наночастицам «ядро–оболочка» посвящена обзорная статья [2], согласно которой данные наночастицы применяют в биомедицинских и фармацевтических приложениях, катализе, электронике, используют для достижения высокого квантового выхода и создания фотонных кристаллов (рис. 3). Применения также описаны в [41–43]. Супрамолекулярные системы в целом, включая наночастицы, наноматериалы и структуры на их основе, описаны в [44].

Исследование свойств наноматериалов

Работа [45] посвящена коммерциализации нанобиотехнологий. Многие физические и химические параметры, необходимые для понимания свойств объектов, часто бывают не опубликованы и, скорее всего, вообще не определены. Международное бюро мер и весов (Bureau International des Poids et Mesures), Совещательный комитет по количеству вещества и метрологии в химии (Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology) и Технический комитет международной организации стандартизации (TC ISO 229, Technical Committee of the International Organization for Standardization)

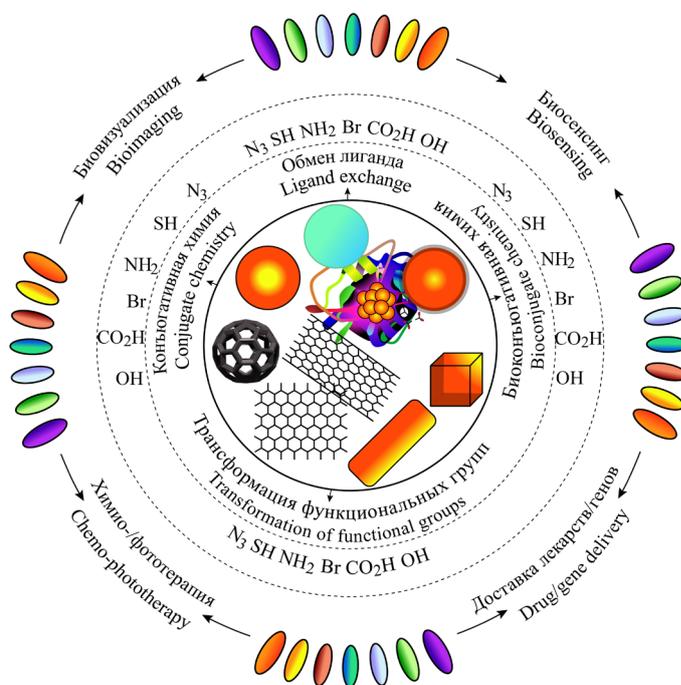


Рис. 3. Сферы применения наночастиц «ядро–оболочка» [2].

Fig. 3. Fields of application of core–shell nanoparticles [2].

определили требования к наноматериалам по отношению к окружающей среде, здоровью и безопасности, токсикологии, а также утвердили список необходимых физико-химических свойств и параметров наноматериалов (всего 16), относящихся к химическому и физическому состоянию поверхности [46].

Методам исследования наночастиц и наноматериалов посвящен обзор [47]. В обзоре [48] обобщены исследовательские инструменты и методы по изучению поверхности твердых тел и поверхностных слоев, разработанные за прошедшие 50 лет. Публикация [49] описывает определение наноматериалов в окружающей среде различными методами.

В работах [11, 48, 50] описаны необходимые требования к правильному анализу наночастиц:

- 1) анализ *in situ* или сразу после синтеза;
- 2) понимание взаимодействий (и временной зависимости) частиц, помещенных в рабочую среду (биологическую, растворы, катализ и т.п.);
- 3) необходимость проведения анализа несколькими методами;
- 4) разработка новых методов анализа, либо повышение разрешения и чувствительности уже используемых методов для получения более точной информации о строении наноматериалов.

Поскольку наноматериалы, как и коллоидные системы, качественно отличаются от объемного вещества, можно предположить, что для анализа наноматериалов можно использовать методы, ранее разработанные для коллоидных систем. Однако, несмотря на схожесть данных объектов, коллоидные явления могут приводить к деградации наноматериалов [51].

Ультрамикроскопия при использовании видимого света может определять предельный размер частиц порядка 200 нм (с учетом границ видимого диапазона 400–700 нм), с применением ультрафиолета – до 100 нм. При использовании рассеяния света предельный определяемый размер наночастиц составляет 2–5 нм, что является адекватным подходом для зольей наночастиц. Ограничением этого метода является необходимость измерения разбавленных зольей и значимое отличие коэффициента преломления дисперсной фазы (наночастиц) от дисперсионной среды [52]. Другими методами, основанными на рассеянии света частицами, являются нефелометрия и турбидиметрия, подходящие для оценки размеров частиц в разбавленных зольях. Для определения распределения частиц по размерам применяют ультрацентрифугирование и построение седиментационных кривых. Для определения потенциала поверхности заряженных частиц (ζ -потенциала) проводят измерения электрофоретического торможения и электроосмоса [52].

Метод рентгеновской дифракции при размере частиц менее 5 нм становится сильно ограничен по аналитической информации, отсутствует поверхностная чувствительность, требуется достаточно большое количество вещества и времени для проведения анализа. Электронная микроскопия, рентгенография и электронография (рентгеновская и электронная дифракция), более универсальны и имеют разрешение, достаточное для изучения наноматериалов [3].

Метод мессбауэровской спектроскопии дает информацию о ближнем порядке строения вещества и магнитных свойствах при разных температурах и внешних магнитных полях [52].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомная силовая микроскопия (АСМ), измерения удельной площади поверхности методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) дают информацию о размере и распределении по размерам, форме частиц и свойствам поверхности. ПЭМ также может определить кристалличность образца. АСМ определяет распределение высот образца, расположение и размер частиц. При недостатке этой информации применяют метод БЭТ при условии, что частицы имеют узкое распределение по размерам, сферическую форму и не являются пористыми. Оценку внешнего размера (гидродинамического диаметра) частицы правильной формы можно определить методом динамического рассеяния света [3, 52].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применяется для определения строения и распределения частиц по размерам, но неэффективна для измерения образцов, состоящих из сложных наночастиц (например, со строением «ядро–оболочка»), поскольку дает информацию только о распределении по размерам для целой частицы. Под действием электронного пучка изменяется структура поверхности. СЭМ дает неадекватные результаты при определении размера частиц менее 20 нм. Метод электронной дифракции на выбранной области имеет ограничения, связанные с измерением сигнала от большого числа кристаллических частиц (для определения кристалличности) и достаточно большой доли аморфных наночастиц в кристаллической матрице для их выявления [52].

Для определения заряда на поверхности частиц применяют электрофоретическое рассеяние света (лазерный доплеровский электрофорез).

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия парамагнитного резонанса определяют наличие адсорбированных легких молекул и функциональных групп на поверхности частиц и степень замещенности атомов поверхности. При измерении спектров поглощения и люминесценции в оптической области можно определить шероховатость

поверхности, толщины пленок и размеры частиц за счет отличия свойств наноматериалов от объемных материалов [3, 52].

Термический анализ (термогравиметрия), дифференциальный термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия позволяют исследовать фазовые переходы в веществе, включая стеклование и кристаллизацию в различные полиморфные фазы. С помощью этих методов определяют характеристики (температуру, энергию) вышеперечисленных процессов и фазового состава получаемых наночастиц. При проведении изотермического калориметрического титрования возможно определение способности сорбции белков и биологически активных веществ [52].

Существуют также и другие методы, такие как колебательная и SQUID магнетометрия образца (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device, сверхпроводящий квантовый интерферометр – сверхчувствительный магнитометр, используемый для измерения очень слабых магнитных полей), энергодисперсионная, рентгеновская абсорбционная спектроскопия, спектроскопия потерь энергии электронов, спектроскопия рентгеновского поглощения вблизи края и с высоким разрешением (тонкой структуры) [3, 52]. Современным методам исследования наночастиц и наноматериалов, вплоть до определения структурной динамики отдельных молекул в фемтосекундном диапазоне, посвящены работы [53–56].

РФЭС является одним из наиболее надежных методов определения электронной структуры и стехиометрии твердых тел. Общие сведения об измерениях образцов данным методом приведены, например, в [57]. Некоторые отклонения результатов могут происходить от присутствующих на поверхности исследуемых частиц адсорбатов [58].

Общие заключения об анализе наночастиц

Одними из главных нерешенных вопросов в области исследования наночастиц являются следующие [52, 59]:

- 1) неустойчивость наноматериалов и наночастиц, что значительно повышает требования, предъявляемые к влиянию инструмента анализа, внешних условий, условий измерения и времени на исследуемые материалы;
- 2) значительная доля атомов или молекул и возможное влияние поверхностных примесей, элементного обогащения или обеднения и загрязнения;
- 3) необходимость использования взаимно дополняющих методов для повышения значимости (правильности) получаемой информации;
- 4) изменение физических свойств наноматериалов, например, длины среднего свободного

пробега электронов или скорости стравливания атомов поверхности ионами, связанных с размером и окружающей средой;

5) повышенные требования к подготовке образца к анализу.

РФЭС НАНООБЪЕКТОВ

С развитием нанотехнологий роль РФЭС как метода анализа поверхности значительно возросла. Особенностью данного метода является возможность качественного и количественного химического анализа поверхностных слоев вещества – многофазных и многокомпонентных тонких пленок, частиц и порошков на поверхности. Возможен анализ тонкой структуры спектров и определение зарядового и химического состояний обнаруженных элементов. Определение качественного и количественного состава допустимо по глубине (профилирование) и по поверхности (картирование).

Латеральное разрешение электронных спектрометров обычно составляет несколько микрометров и превышает размер типичных наночастиц не менее чем на три порядка, поэтому область сбора информации определяется малой глубиной анализа, основанной на средней длине свободного пробега фотоэлектронов. Аналитическая глубина составляет 4–10 нм для полимеров и 0.5–2.5 нм для металлов и оксидов. Еще одним преимуществом является то, что РФЭС – неразрушающий метод анализа, что позволяет накапливать сигнал от компонентов с низкой интенсивностью. Исключения составляют полимерные и фоточувствительные образцы, для которых возможна незначительная фотодиссоциация и радиолиз. Нижняя граница определяемых концентраций составляет ~0.1 ат. %, что соответствует 1–10 нг вещества или 0.01–0.05 монослоя.

Общие положения

Измерения методом РФЭС, как правило, проводят в условиях сверхвысокого вакуума для предотвращения адсорбции молекул и загрязнения поверхности в процессе измерения. В последнее время разрабатывали и применяли также системы с давлением, близким к атмосферному (Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy), как с синхротронными источниками, так и с обычными рентгеновскими трубками [60, 61].

В условиях сверхвысокого вакуума возможен анализ примесей и дефектов поверхности, а при повышенном давлении – изучение реакций на поверхности, в частности, катализа. Многие

фотоэлектронные спектрометры объединены с инструментами для приготовления образцов *in situ* такими методами, как молекулярно-пучковая эпитаксия, импульсное лазерное напыление, химическое осаждение из пара, магнетронное распыление, ионная бомбардировка. Метод РФЭС по отношению к исследованию классических объектов, например, поверхности твердых тел, подробно описан в ряде учебных пособий и монографий [62–67].

Устройство прибора

Основными узлами современного электронного РФЭС спектрометра (рис. 4) являются источник излучения, устройство крепления и ввода образца, энергоанализатор и детектор электронов, находящиеся в камере сверхвысокого вакуума [68–71].

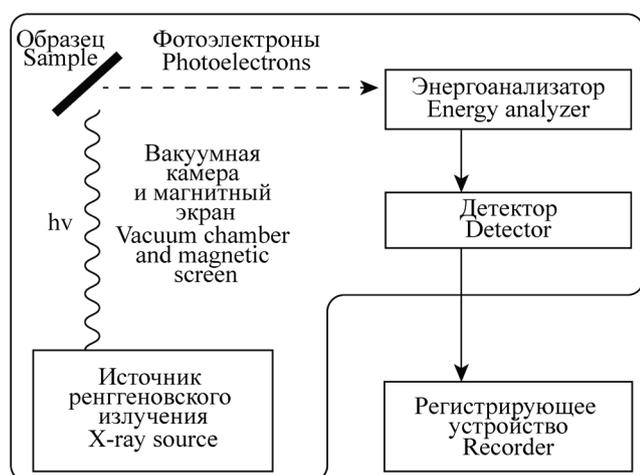


Рис. 4. Блок-схема рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

Fig. 4. Block diagram of an X-ray photoelectron spectrometer.

Источники излучения в методе РФЭС, как правило, рентгеновские трубки с металлическим анодом, дающие мягкое характеристическое рентгеновское излучение с энергией порядка нескольких кэВ, что позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ поверхности образца, определять химическое состояние (степень окисления) элементов, а также исследовать электронную структуру валентных состояний около уровня Ферми (с достаточно низким разрешением спектров) [70, 72–74]. Энергетическое разрешение метода РФЭС определяется в первую очередь шириной полосы возбуждающего излучения. Повысить разрешение можно с помощью монохроматоров, что также приводит к некоторым побочным эффектам [75–79].

РФЭС является методом интегрального анализа за счет достаточно большого диаметра рентгеновского пучка. Проведение локального анализа допустимо при комплектации спектрометра острофокусными рентгеновскими трубками с диаметром пучка 100–500 мкм.

В качестве детектора в РФЭС применяют вторичный электронный умножитель, являющийся пропорциональным счетчиком электронов и усиливающий сигнал в 10^6 – 10^7 раз. В промышленных спектрометрах используют каналные электронные умножители или детекторы большой площади, либо детекторы на видеиконах [69, 70, 72].

Для обеспечения достаточной длины свободного пробега электронов без рассеяния энергии и потери аналитической информации, а также поддержания чистоты поверхности, в ходе выполнения измерений в спектрометре обеспечивают сверхвысокий вакуум с давлением 10^{-6} – 10^{-8} Па, поддерживаемый различными типами насосов. Требования к чистоте поверхности накладывает ограничение и на материалы, используемые в устройстве спектрометра.

Существует ряд методов, получивших развитие из классической РФЭС. Это фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны (с использованием газоразрядных источников), спектроскопия потерь энергии (основана на таких особенностях электронного строения образца, как поверхностные и объемные плазмоны, сателлиты встряски, асимметричные остовные линии и мультиплетное расщепление), фотоэлектронная дифракция. Модификация конструкции спектрометра привела к появлению РФЭС с угловым разрешением (РФЭС УР) и внедрению синхротронных и ультрафиолетовых источников излучения [62, 68, 70, 72].

Основы метода

Измерение спектров. При анализе образца сначала измеряют обзорный спектр в широком диапазоне энергий связи. Обзорный спектр состоит из фотоэлектронных и Оже-линий, сателлитов от рентгеновского источника, встряски и стряхивания и содержит фон неупруго рассеянных электронов. После этого определяют границы фотоэлектронных линий и измеряют спектры отдельных линий [70, 71] (рис. 5).

Математическая обработка спектров подробно приведена в источниках [80–82]. Существуют также некоторые дополнительные таблицы данных, позволяющие вручную или программно вычитать особенности спектра (рентгеновские сателлиты), связанные с немонохроматичностью источника [75, 83].

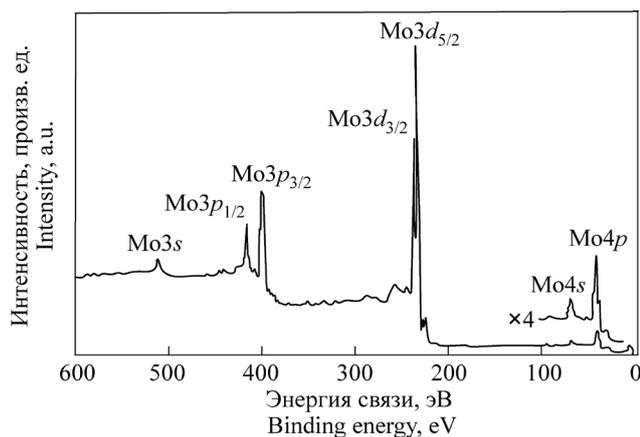


Рис. 5. Рентгеновский фотоэлектронный спектр молибдена при возбуждении излучением Mg K α , записанный при энергии пропускания анализатора 100 эВ [70, 71].

Fig. 5. X-ray photoelectron spectrum of molybdenum upon excitation by Mg K α radiation, recorded at an analyzer transmission energy of 100 eV [70, 71].

Определение химического состояния атомов на поверхности возможно по изменению энергии связи линии при изменении окружения атома (химический сдвиг). Существует большое количество работ по теоретическим расчетам химического сдвига и абсолютной энергии связи, однако на практике недостаточно точное знание численных параметров, требуемых для расчетов, приводит к необходимости отнесения полученных экспериментальных данных к данным, измеренным для стандартных образцов. Правила определения химического сдвига указывают на то, что химический сдвиг линии элемента зависит от степени окисления элемента в исследуемом соединении, что эквивалентно распределению электронной плотности между атомом и соседними атомами, или заряду на атоме [70, 83]. В условиях электростатической зарядки, возникающей при измерении плохо проводящих или диэлектрических образцов, спектры полностью сдвигаются в область больших энергий связи. В некоторых случаях этот эффект можно минимизировать при облучении поверхности образца компенсирующим пучком низкоэнергетических электронов. В остальных случаях для качественного определения элементов или химических состояний используют либо отнесение к линиям с эталонной энергией связи (например, Ag 3d, Au 4f или C 1s), что может быть неверно при дифференциальной зарядке, либо определение качественного состава и форм нахождения вещества по обычным или модифицированным Оже-параметрам [83].

Количественный анализ в РФЭС

Классический количественный анализ по фотоэлектронным спектрам основан на том, что интенсивности линий прямо пропорциональны концентрациям элементов и факторам элементной чувствительности [68–70]. Большая часть параметров процесса фотоэмиссии существенно зависит от материала, их отношение близко к постоянному значению, поэтому долю атомов данного сорта C_x в образце можно определить по формуле (1):

$$C_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i}, \quad (1)$$

где I_x – интенсивность линии, S_x – фактор элементной чувствительности. Набор факторов элементной чувствительности необходим для каждого источника рентгеновского излучения с различным углом между источником и энергоанализатором. Факторы чувствительности для гомогенного образца определяют как произведение сечения фотоионизации оболочки атома σ_i и средней длины свободного пробега для фотоэлектронов данной линии λ_i [83].

Таблица теоретически рассчитанных сечений фотоионизации для орбиталей атомов (от лития до урана) была приведена в справочном издании¹. Национальный институт стандартов и метрологии (NIST) поддерживает шесть баз данных, применимых для РФЭС и Оже-спектроскопии. Это базы данных по энергиям связи фотоэлектронных линий в РФЭС, по сечениям упругого рассеяния электронов, по средним длинам свободного пробега электронов в веществе, по эффективным длинам пробега электронов в веществе, по моделированию электронных спектров для анализа поверхности, по поправочным факторам обратного рассеяния для Оже-спектроскопии. Оценке этих данных посвящены критические обзоры [84–87].

При определении атомных концентраций обычно принимают следующие допущения:

- 1) в области анализа образец является гомогенным либо поликристаллическим (вплоть до информационной глубины измерения по всей анализируемой площади);
- 2) отражение и преломление рентгеновских лучей пренебрежимо мало;
- 3) отражение и неупругое рассеяние фотоэлектронов мало;

¹ <https://xpslibrary.com/%CF%83-sf-asf-and-rsf/>. Дата обращения 01.04.2023. / Accessed April 01, 2023.

4) вероятность фотоионизации остовных уровней не зависит от окружения атомов (низкий матричный эффект);

5) площадь рентгеновского пучка превышает площадь образца.

Изменение факторов элементной чувствительности переходных металлов в разных соединениях может быть учтено использованием экспериментальных значений, измеренных для разных стандартных образцов [83].

При неоднородности состава образца вычисления по формуле (1) приводят к погрешностям. Эти отклонения могут быть устранены учетом дополнительных факторов, влияющих на интенсивности пиков [70–73]:

1) измерением элементных и сложных, близких по составу, стандартных образцов в тех же условиях, что и образец неизвестного состава;

2) введением поправок на глубину выхода и измененную по сравнению со стандартом атомную плотность (матричная поправка);

3) моделированием спектров, получаемых для предполагаемых градиентов концентраций, если они хорошо известны, и выполнением многокомпонентной подгонки с учетом образующегося фона неупруго рассеянных электронов.

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)

По принципу действия УФЭС схожа с РФЭС [73, 75, 83, 88]. В качестве источников излучения используют газоразрядные лампы, которые в зависимости от давления инертного газа излучают линии He I (21.2 эВ) и He II (40.8 эВ) или Ne I (16.9 эВ) и Ne II (26.8 эВ) с очень малой шириной линии (менее 0.02 эВ). В лампах происходит капиллярный разряд с холодным катодом [88].

УФЭС не является методом количественного анализа поверхности, поскольку не дает количественной оценки атомных концентраций элементов на поверхности. Линии в области валентной зоны имеют большую ширину (3–5 эВ), а интенсивность зависит от образованных элементом связей и различается для ряда соединений. Поэтому вид спектров валентной зоны различается для изомеров и аллотропных модификаций, что используют для различения соединений поверхности, например, аморфного углерода, графита и высокоориентированного пористого углерода [88].

Данный метод позволяет с высоким энергетическим разрешением и интенсивностью записывать спектры состояний валентных электронов вблизи уровня Ферми и квазиостовных уровней с низкой энергией связи. УФЭС в варианте с угловым разрешением интенсивно использовали

в исследованиях энергии связи адсорбатов с поверхностью, а при измерении фотоэлектронных спектров гладкой поверхности монокристаллических образцов под разными полярными и азимутальными углами возможно построить зонную структуру [88].

РФЭС с синхротронным возбуждением

Использование источников синхротронного излучения для возбуждения фотоэмиссии дает преимущества по сравнению с обычно используемыми в лабораторных приборах рентгеновскими трубками. Проведение измерений методом РФЭС с синхротронным излучением может быть более эффективным за счет уникальных характеристик синхротронного излучения по сравнению с рентгеновским излучением, особенно по отношению к наноматериалам [89]. Наиболее важными преимуществами являются высокая интенсивность и яркость, возможность перестройки энергии излучения, высокое энергетическое разрешение и низкая ширина линий после монохроматора (зависит от энергии излучения, составляет менее 0.1 эВ для энергий порядка кэВ).

Понятие яркости включает освещенность и угловое расхождение пучка. За счет того, что синхротронные источники имеют яркость в 10^9 раз превышающие лабораторные источники и малый размер пучка, они способны обеспечить более высокое латеральное разрешение и отношение сигнал–шум. Это может быть особо значимо при измерении пространственно разделенных наночастиц при низком покрытии поверхности [89].

Высокое энергетическое разрешение современных анализаторов электронов, ультрафиолетовое и синхротронное излучение, высокое угловое разрешение (доли градуса) и сверхнизкие температуры позволили значительно продвинуться в экспериментальных исследованиях электронной структуры валентных зон твердых тел. В результате таких экспериментов получают экспериментальные зоны Бриллюэна, поверхности Ферми, карты дисперсии зон, что ранее было возможно получить только из квантово-химических расчетов.

Ширина фотоэлектронных пиков определяется конволюцией трех составляющих: естественной ширины линии, разрешения электронного анализатора спектрометра и ширины возбуждающего излучения. Естественная ширина линий зависит от атомной орбитали, с которой происходит фотоэмиссия, и обычно находится в пределах 0.13–0.70 эВ (для Ag $3d_{5/2}$ – 0.33 эВ). В приборах с синхротронными источниками и рентгеновскими трубками используют примерно одни и те же электронные анализаторы, и различие в разрешении происходит

за счет ширины линии рентгеновского излучения. Ширина линии синхротронного излучения является функцией от энергии излучения и монохроматизации и значительно ниже, чем у рентгеновских трубок. Это позволяет отслеживать малые (меньшие) химические сдвиги [90].

В настоящее время появляются новые способы проведения РФЭС с синхротронным излучением или лазером на свободных электронах при повышенном давлении. Одним из перспективных и достаточно новых направлений является исследование гетерогенных процессов на границе поверхностей «твердое тело – жидкость», что включает в себя приготовление тонких жидких пленок и измерения РФЭС при высоком (атмосферном) давлении (рис. 6) [91–93]. Измерения химического сдвига способны обеспечить высокую химическую селективность как для молекул на поверхности, так и для подложки. В экспериментах РФЭС с рентгеновскими квантами с энергией ~1 кэВ можно создавать давления в диапазоне нескольких торр и даже выше за счет генерации фотоэлектронов с высокой кинетической энергией и большой длиной свободного пробега [91].

В работе [93] исследовали границу раздела между металлическим никелем и водным раствором КОН при использовании синхротронных источников излучения, систем дифференциальной откачки между образцом и электронным анализатором. Возбуждение проводили излучением,

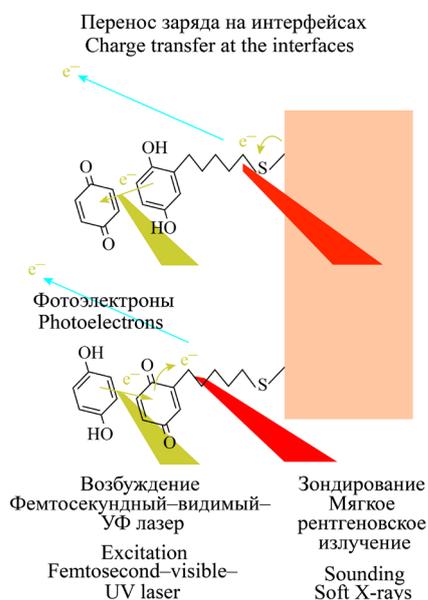


Рис. 6. Исследование гетерогенных процессов на границе поверхностей «твердое тело – жидкость» при помощи РФЭС [91].

Fig. 6. Investigation of heterogeneous processes at the solid–liquid interface using XPS [91].

преобразованным в стоячую волну, что достигалось использованием в качестве подложки многослойного Si/Mo зеркала и повышало разрешение по глубине [93]. Ранее тем же коллективом исследователей была проведена работа по определению поверхностного слоя α -гематита (Fe_2O_3), граничащего с раствором, содержащим высокие концентрации NaOH и CsOH [91]. Измерения проводили при повышенном давлении, с использованием многослойной подложки, обеспечивающей образование стоячей волны (Ambient Pressure XPS, AP XPS; Standing Wave Ambient Pressure Photoelectron Spectroscopy, SWAPPS). При помощи РФЭС УР определили, что при отдалении от поверхности гематита как твердого тела находится смешанный гидратированный слой с адсорбированным NaOH, далее слой адсорбата NaOH и CsOH, а затем слой углеводородного загрязнения. Таким образом, экспериментальные данные согласуются с теоретическими моделями. В качестве другого примера использования метода AP XPS можно привести работу [94], где исследовали наночастицы «ядро–оболочка», состоящие из фторида стронция/кальция, находящиеся в этиленгликоле.

Для измерения биологических образцов или тонких пленок жидкости на поверхности помимо измерений при повышенном давлении применяют замораживание. Изучение электрокатализаторов для топливных ячеек с помощью РФЭС описано в обзоре [95]. Из моделирования адсорбции воды на поверхности Pt (111) следовало, что тонкая пленка льда связана с поверхностью металла связями металл–кислород и металл–гидроксил. Также в обзоре было исследовано строение адсорбата йода на поверхности монокристалла золота с изменением напряжения между поверхностью и раствором, что представляет интерес с точки зрения потенциала окисления/восстановления пары йодид–ион/йод, связанного с окислительной десорбцией и восстановительным осаждением на поверхность. Схожие результаты были получены для поверхностей Pt (111), Pt(111) с 0.5 монослоя Ru, Ru (0001).

В этой же работе обнаружена линейная корреляция между адсорбатным химическим сдвигом и энергией адсорбции сверхтонких металлических пленок и молекул. Далее для реальных топливных ячеек, состоящих из платины, находящейся на углеродном носителе, определили связь степени окисления с химическим сдвигом и величиной спин-орбитального расщепления, различных для оксида и металлической платины. Для частиц катализатора, состоящих из сплава различных металлов (Pt/Ni, Pt/Ru, Pt/Ru/Ni), определили зависимость энергии связи линий платины и скорость

окисления метанола. Прочие металлы находились в частицах в окисленном виде ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{RuO}_3$) и являлись в данном процессе донорами кислорода [95].

В работе [96] показано, что энергия связи поверхности оксидной наночастицы в растворе связана с потенциалом поверхности. Этот результат был получен по измерению микроструи, содержащей наночастицы оксида кремния. На поверхности оксидов за счет взаимодействия с гидроксильными группами в водных растворах образуется заряд, зависящий от состава оксида, pH раствора, его состава, концентрации компонентов, размера частиц, и электрическое поле определяет многие физические и химические свойства частиц.

Кислотность и основность групп поверхности могут быть определены по изменению энергии связи элемента. В [97] полимеры были отсортированы по повышению основности по Льюису при увеличении сорбированного на поверхности пленки натрия. В [98] была обнаружена линейная зависимость между разностью энергий связи линий $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и $\text{Cl } 2p$ и основностью для быстро замороженных растворов SbCl_5 с различными основаниями Льюиса в дихлорэтаноле. Был определен вид линейной зависимости между химическим сдвигом линии $\text{O } 1s$ в оксидах металлов Mg, Al, Si, потенциалом уровня Ферми и изоэлектрической точкой. При расширении списка оксидов оксидами цинка, меди, никеля, титана, железа обнаружили линейную зависимость разности энергий связи (суммы химических сдвигов) линий металла и кислорода от потенциала изоэлектрической точки и потенциала уровня Ферми [97, 98].

Еще один вариант измерений, реализуемый при повышенном давлении с синхротронным излучением – измерение спектра газовой струи без электрического контакта с подложкой и держателем спектрометра. В [99] измеряли поток аэрозоля наночастиц, проходящих через достаточно узкие направляющие (форсунки). Малая длина свободного пробега электронов в наночастицах Si, покрытых SiO_2 , и достаточно большой размер частиц ($d = 14 \pm 2$ нм) позволили пренебречь упругим рассеянием фотоэлектронов, сдвигом энергий связи за счет квантово-размерных эффектов (проявляющихся при $d < 4$ нм) и зарядкой.

Слоистые структуры

Для определения профиля концентрации элементов по глубине применяют травление поверхности образца ионным пучком, например, ионами Ar^+ , O_2^+ [100, 101]), ионное распыление кластерами C_{60} с малой разрушающей способностью для органических материалов [102–104],

профилирование пучком ионизированных кластеров воды [105] с последующим измерением неразрушающими методами анализа поверхности, методы ионного зондирования поверхности (резерфордскую спектроскопию обратного рассеяния, вторично-ионную масс-спектрометрию, атомно-эмиссионную спектроскопию в тлеющем разряде) [106], рентгеновский микроанализ с электронным зондом в сочетании с вычислениями методом Монте-Карло [107]. РФЭС в целях определения профиля элементов по глубине применяется в вариантах РФЭС с разрешением по углу анализа [108] и анализом формы пиков и фона [109–114].

Для определения качественного состава в поверхностном слое толщиной более 5–10 нм наиболее применимым методом является ионное распыление. Данная процедура имеет свои недостатки, такие как преимущественное распыление атомов одного вида, атомное перемешивание и радиационно-стимулированная диффузия, что ограничивает конечное разрешение по глубине. В ряде случаев происходит восстановление элементов до более низких степеней окисления.

Информационная глубина

Глубина проникновения рентгеновского излучения в образец намного превышает глубину выхода фотоэлектронов. Интенсивность пучка фотоэлектронов с глубины d экспоненциально убывает с увеличением глубины, согласно формуле (2) [85, 115]:

$$I = I_{\infty} \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (2)$$

где λ – средняя длина свободного пробега электронов, I_{∞} – интенсивность фотоэмиссии бесконечно толстого слоя и θ – угол фотоэмиссии по отношению к нормали поверхности.

Согласно этой формуле (при интегрировании по соотношению d/λ) более 95% фотоэмиссии исходит с поверхностного слоя толщиной $3\lambda \cos \theta$. Соответствующую толщину называют глубиной анализа (рис. 7).

Для оценки вклада упругого и неупругого рассеяния электронов в материале в интенсивность фотоэлектронных линий вводят два понятия: среднюю длину неупругого (свободного) пробега (inelastic mean free path, λ), и эффективную длину затухания (attenuation length) [83]. В первом термине предполагается, что фотоэлектроны могут терять энергию только за счет неупругих столкновений, а во втором учитываются и упругие

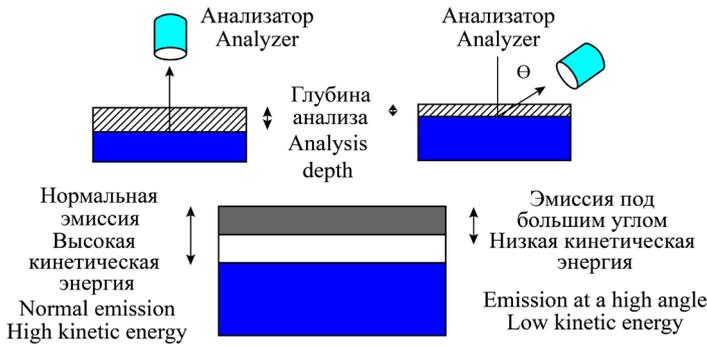


Рис. 7. Зависимость глубины анализа (информационной глубины) от угла детектирования и кинетической энергии фотоэлектронов [86].

Fig. 7. Dependence of the analysis depth (information depth) on the detection angle and kinetic energy of photoelectrons [86].

взаимодействия, поэтому этот параметр зависит от угла детектирования.

Информационная глубина – максимальная глубина в направлении нормали к поверхности, с которой может быть получена полезная информация. Она обычно задается как толщина, с которой исходит заданный процент сигнала (95% или 99%) и может быть определена из функции распределения элемента по глубине, или, в общем случае, из средней длины свободного пробега фотоэлектрона в выбранном образце [83].

Многослойные структуры

Измерения интенсивностей сигналов и определения теоретических толщин для плоских поверхностей, покрытых несколькими плоскими слоями, описаны в [115]. В качестве примера приведены формулы для интенсивностей двух последовательно расположенных слоев и подложки [116]: для внешнего слоя (3), второго слоя (4) и подложки (5):

$$I_{S_1} = I_{\infty}(i) \left[1 - \exp\left(-\frac{d_i}{-\lambda_{S_1}(i) \cos \theta}\right) \right], \quad (3)$$

$$I_{S_2} = I_{\infty}(j) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{d_2}{-\lambda_{S_2}(j) \cos \theta}\right) \right] \exp\left(-\frac{d_1}{-\lambda_{S_1}(j) \cos \theta}\right), \quad (4)$$

$$I_B(k) = I_{\infty}(k) \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{S_1}(k) \cos \theta}\right) \exp\left(-\frac{d_2}{\lambda_{S_2}(k) \cos \theta}\right), \quad (5)$$

В приведенных формулах (3)–(5) I_B , I_{S_1} , I_{S_2} – интенсивности фотоэлектронов от подложки, верхнего и нижнего слоев, соответственно, d_1 и d_2 – толщины внешнего и второго слоев, λ_{S_1} и $\lambda_{S_2}(i, j, k)$ – средние длины свободного пробега электронов с соответствующими линиям i, j, k энергиями, θ – угол анализатора по отношению к нормали поверхности образца.

Однако обычно точные значения интенсивностей сигналов от объемных материалов, составляющих слой, бывают неизвестны. Тогда для случая двухслойного образца уравнения интенсивности фотоэмиссии тонкой пленки на подложке могут быть записаны как:

$$I_{S_1}(i) = I_{\infty}(i) \left[1 - \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{S_1}(i) \cos \theta}\right) \right], \quad (6)$$

$$I_B(k) = I_{\infty}(k) \exp\left(-\frac{d_1}{\lambda_{S_1}(k) \cos \theta}\right). \quad (7)$$

Толщину слоя d_1 находят по уравнению (8):

$$d_i = \lambda_{S_1}(i) \ln \left(\frac{I_{\infty}(k) I_{S_1}(i)}{I_{\infty}(i) I_B(k)} - 1 \right). \quad (8)$$

Если точное значение интенсивности сигнала от объемного материала теоретически предсказать сложно, то отношение таких интенсивностей фотоэмиссии двух разных веществ находят последовательным измерением интенсивности сигналов от двух чистых материалов на одной и той же установке. Приведенное выше уравнение (8) также не учитывает различия в средних длинах свободного пробега, что справедливо для элементов с пленкой соединения с близкими энергиями связи (и кинетическими энергиями фотоэлектронов), например, металла с оксидной пленкой.

Одним из первых для анализа тонких многослойных пленок было предложено уравнение Хилла [117]. Его применяли для определения толщины оксидной пленки на поверхности кремния. Толщина пленки может быть вычислена по формуле (9):

$$d_1 = \lambda_{SiO_2} \cos(\theta) \ln \left(1 + \frac{(I_{SiO_2}/R_{SiO_2})}{I_{Si}} \right). \quad (9)$$

При наличии большого числа слоев вводят соответствующие множители, что показано в предыдущих выражениях. Так, например, для

оксидной пленки на поверхности кремния, состоящей из промежуточных оксидов и диоксида, использовали выражения (10)–(13) [118]:

$$d_{\text{SiO}_2} = L_{\text{SiO}_2} \cos(\theta) \ln \left[1 + \frac{\left(\frac{I_{\text{SiO}_2}}{R_{\text{SiO}_2}} \right)}{\left(\frac{I_{\text{Si}_2\text{O}_3}}{R_{\text{Si}_2\text{O}_3}} + \frac{I_{\text{SiO}}}{R_{\text{SiO}}} + \frac{I_{\text{Si}_2\text{O}}}{R_{\text{Si}_2\text{O}}} + I_{\text{Si}} \right)} \right], \quad (10)$$

$$d_{\text{Si}_2\text{O}_3} = L_{\text{Si}_2\text{O}_3} \cos(\theta) \ln \left[1 + \left(\frac{I_{\text{Si}_2\text{O}_3}}{R_{\text{Si}_2\text{O}_3} I_{\text{Si}}} \right) \right], \quad (11)$$

$$d_{\text{SiO}} = L_{\text{SiO}} \cos(\theta) \ln \left[1 + \left(\frac{I_{\text{SiO}}}{R_{\text{SiO}} I_{\text{Si}}} \right) \right], \quad (12)$$

$$d_{\text{Si}_2\text{O}} = L_{\text{Si}_2\text{O}} \cos(\theta) \ln \left[1 + \left(\frac{I_{\text{Si}_2\text{O}}}{R_{\text{Si}_2\text{O}} I_{\text{Si}}} \right) \right], \quad (13)$$

В формулах (10)–(13) для частных толщин оксидных компонентов $d_{\text{Si}_2\text{O}_x}$ длина затухания электронов обозначена как $L_{\text{Si}_2\text{O}_x}$, а R – отношение интенсивностей фотоэмиссий оксида и оксидных форм, $R_0 = 0.9329$ – отношение для SiO_2 и Si, которое может быть вычислено из атомных плотностей, длины затухания и стехиометрии (14):

$$R_{\text{Si}_2\text{O}_x} = 1 + 0.25 \times (R_0 - 1). \quad (14)$$

Подобным образом вычисляют концентрации элементов в структурах, являющихся несплошным однородным слоем на поверхности или в глубине образца, вводя в расчеты отношение площади слоя от анализируемой площади [119].

Существует также метод [80–82, 120–122], основанный на анализе формы фона². При более глубоком залегании компонента в образце увеличивается сигнал фона в области с более высокой энергией связи, и наоборот. Для большинства металлов, сплавов и оксидов энергетическое распределение фотоэлектронов и наблюдаемый спектр после поправки на функцию пропускания спектрометра выражаются через двухпараметрическое универсальное сечение по уравнению (15):

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\{C + (E' - E)^2\}} J(E') dE', \quad (15)$$

где $F(E)$ – интенсивность сигнала в точке с энергией E без учета рассеяния электронов («первичный спектр возбуждения»), $J(E)$ – экспериментально измеренный фотоэлектронный спектр, E – энергия связи фотоэлектронов, E' – также энергия связи фотоэлектронов, но используемая не для определения сигнала в конкретной точке, а как переменная для интегрирования; $B = 2866$ эВ и $C = 1643$ эВ². Для твердых тел, таких как легкие металлы (например, Al и Si), простое двухпараметрическое уравнение не описывает плазмонных потерь энергии, для чего вводят трехпараметрическое уравнение (16):

$$F(E) = J(E) - \int_E^{\infty} \frac{B(E' - E)}{\{C - (E' - E)^2\}^2 + D(E' - E)^2} J(E') dE'. \quad (16)$$

Для тонких слоистых структур двухпараметрическое уравнение (15) записывают в виде уравнения (17):

$$F(E) = J(E) - B_1 \int_E^{\infty} \frac{(E' - E)}{\{1643 + (E' - E)^2\}} J(E') dE'. \quad (17)$$

В этом уравнении параметр B_1 подбирают таким образом, чтобы интенсивность линии фона точно совпадала с интенсивностью экспериментального спектра $J(E)$ на расстоянии 30 эВ от максимума пика (таким образом, фон вычитается в интервале вплоть до 30 эВ в сторону больших энергий связи за положение пика). Тогда распределение атомов по глубине может быть оценено из параметра B_1 и площади пика A_p по табл. 1. Глубину затухания L определяют из уравнения (18):

$$L = \frac{B_1}{B_0 - B_1} \lambda \cos \theta. \quad (18)$$

Здесь $B_0 = 3000$ эВ², λ – средняя длина свободного пробега фотоэлектронов, θ – угол фотоэмиссии по отношению к нормали поверхности. После определения L распределение атомов по глубине можно оценить из табл. 2.

² <http://www.quases.com/>. Дата обращения 01.04.2023. / Accessed April 01, 2023

Таблица 1. Правила оценки распределения по глубине из отношения A_p/B_1 , где B_1 – корректируемый параметр для линии фона в точке, отстоящей от максимума на 30 эВ, и A_p – площадь фотоэлектронного пика
Table 1. Rules for estimating the depth distribution from the A_p/B_1 ratio, where B_1 is the adjusted parameter for the background line at a point 30 eV away from the maximum, and A_p is the area of the photoelectron peak

A_p/B_1	Распределение по глубине Depth distribution
≈ 25 эВ ≈ 25 eV	Равномерное Uniform
> 30 эВ > 30 eV	Преимущественно на поверхности Mostly on the surface
< 20 эВ < 20 eV	Преимущественно в глубине образца Predominantly deep in the sample

Таблица 2. Правила оценки распределения по глубине исходя из глубины затухания L
Table 2. Depth distribution estimation rules based on the attenuation depth L

L	Распределение по глубине Depth distribution
$-6\lambda_i < L < 6\lambda_i$	Равномерное Uniform
$-3\lambda_i < L < 0$	Преимущественно на поверхности Mostly on the surface
$0 < L < 3\lambda_i$	Преимущественно в глубине образца Predominantly deep in the sample

В качестве примера использования формул (3)–(5) или (6)–(8) можно привести определение толщины тонких оксидных пленок на переходных металлах [123–125]. Таким же образом определяли толщину оксид-гидроксидной пленки на поверхности сплава ниобия и циркония (состоящей из водного, гидроксидного, оксидного и металлического слоев) при окислении в атмосферных условиях с повышенной влажностью [126]. В случае, если пленка состоит из нескольких оксидных и гидроксидных форм или содержит воду, применение и согласование формул для вычисления толщины сверхтонких пленок проводят по всем элементам, входящим в состав пленок. В указанной работе исследовали тонкую структуру спектров линий Zr 3d, Nb 3d, O 1s (рис. 8–10).

Классификация образцов в методе РФЭС УР

Проведение профилирования образцов по толщине возможно не только с изменением энергии рентгеновского излучения, но и с изменением угла детектирования фотоэлектронов. РФЭС УР, основанная на зависимости интенсивности пика от угла детектирования, используется уже более 35 лет как неразрушающий метод анализа строения поверхности. В работе [127]

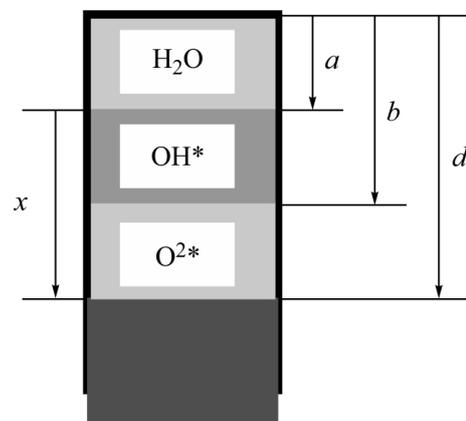


Рис. 8. Слоистая структура тонкой смешанной оксидной-гидроксидной пленки на поверхности циркония и ниобия. Буквами обозначены: a – толщина водной пленки, b – суммарная толщина гидроксидной и водной пленок, d – суммарная толщина покрывающего слоя из водной, гидроксидной и оксидной пленок, x – толщина пленки, соответствующей окисленному металлу [126].

Fig. 8. Layered structure of a thin mixed oxide-hydroxide film on the surface of zirconium and niobium. The letters denote: a is the thickness of the water film, b is the total thickness of the hydroxide and water films, d is the total thickness of the coating layer of water, hydroxide, and oxide films, x is the thickness of the film corresponding to the oxidized metal [126].

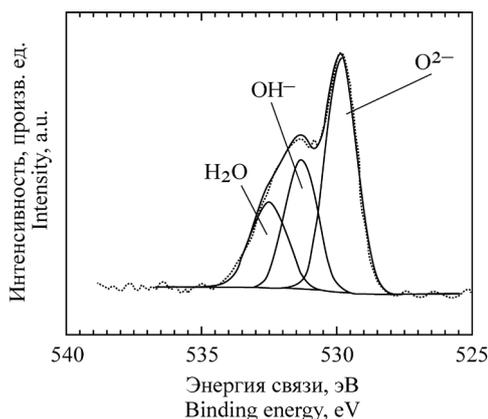


Рис. 9. Тонкая структура спектра линии кислорода O 1s с обозначенными пиками, соответствующими кислороду, входящему в состав воды, гидроксида и оксида металла [126].
Fig. 9. Fine structure of the spectrum of the O 1s oxygen line with indicated peaks corresponding to oxygen in the composition of water, metal hydroxide, and oxide [126].

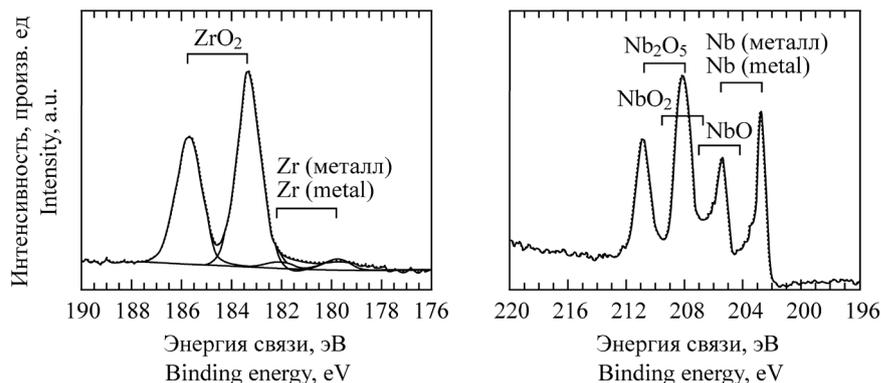


Рис. 10. Тонкая структура спектров линий циркония и ниобия с обозначенными пиками, соответствующими металлу и различным оксидным формам [126].
Fig. 10. Fine structure of the spectra of zirconium and niobium lines with indicated peaks corresponding to the metal and various oxide forms [126].

приведены точность, ограничения и проблемы метода с теоретической точки зрения, а в [118] – с практической точки зрения, но только для системы, состоящей из тонкой пленки SiO₂ на Si.

РФЭС УР основывается на количественном выражении (19), связывающем измеренную интенсивность фотоэлектронов $I_A(\theta)$ от профиля концентрации $c(z)$:

$$I_A(\theta) = I_0 \int_0^{\infty} CF(z, \theta) f(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz \cong \cong I_0 \int_0^{\infty} f(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) dz. \quad (19)$$

В данном выражении θ – угол детектирования по отношению к нормали, z – глубина слоя, от которого происходит фотоэмиссия, $CF(z, \theta)$ – фактор, отвечающий за эффекты упругого рассеяния, $f(z)$ – профиль концентрации выбранного элемента. При таком обозначении интенсивность сигнала от стандартного образца известного состава будет равна $I_0 \lambda \cos \theta$ при $f(z) = 1$.

По уравнению (19) при достаточном количестве измерений возможно путем обратного преобразования получить $f(z)$, однако эта процедура крайне чувствительна к ошибкам определения площади (интенсивности) пиков [127]. Серьезным ограничением метода является необходимость очень плоских поверхностей образцов (для устранения затенения), что означает отсутствие либо

особый учет наноструктур на поверхности [60, 127, 128] и проведение измерений в направлениях, не совпадающих с направлениями высокой симметрии (осями).

В зависимости от сложности анализа образцы в РФЭС УР подразделяют на следующие группы.

1. «Простые» образцы. Обычно состоят из элемента, покрытого пленкой оксида. Для определения толщин применяют уравнение Хилла [117], являющееся наиболее точным и простым подходом для количественной оценки толщины слоев в РФЭС УР. Если же между энергиями электронов из покрывающего слоя и подложки существует значительная разница, применяют метод Thickogram для определения толщин [129].

2. «Достаточно простые» образцы. Многослойные образцы, для которых используют пошаговый способ оценки толщины [70–72]. Позднее был предложен метод расслоения, оценивающий среднюю толщину и количество вещества в каждом слое. На таких построениях нельзя было определить шкалу глубины. Поэтому в настоящее время больше сосредотачиваются на размытых профилях, а не на имеющих четкие границы, как это было принято в методе расслоения. На шкале глубины строят относительные количества той или иной формы вещества или элемента [70, 72].

3. «Сложные» образцы. Образцы, для которых предварительный профиль концентрации неизвестен. Для их анализа используют методы и программное обеспечение, описанные в работах [130, 131].

Анализ профиля концентрации

Неопределенность вычисления профиля концентрации элементов в РФЭС УР выражают разрешением по глубине Δz . По определению, это толщина слоя образца, в котором происходит изменение вычисленной концентрации компонента с 16% до 84% (с учетом того, что реальный образец имеет резкую границу). Такой выбор позволяет определять Δz как удвоенное стандартное отклонение 2σ ; при выборе 10% и 90% концентрации $\Delta z = 2.36\sigma$. Если функция профиля по глубине имеет не гауссовский, а экспоненциальный вид, как в случае затухания электронов по глубине, $\Delta z (16-84\%) = 1.67\sigma$.

При анализе профиля концентрации методом РФЭС УР поступают следующим образом. Во-первых, корректируют сигнал детектора на функцию пропускания анализатора, поскольку эффективность детектирования зависит от кинетических энергий электронов. Далее, каскад вторичных электронов с высокоэнергетической стороны пика подгоняют под прямую линию и такой фон вычитают. После этого генерируют модельный спектр, учитывая распределение компонентов по глубине. Наконец, корректируют модельный спектр под эксперимент, что может быть выполнено на программном обеспечении QUASES-Generate [130, 131]. Данное программное обеспечение позволяет строить спектры самых разных профилей концентрации, включая погруженные и непогруженные слои (Франк – Ван дер Мерве), островки (Фольмер – Вебер), островки на поверхности слоя (Странски – Крастанов) и экспоненциальный профиль. В работе [132] приводят пример программы, разработанной для интерпретации данных, получаемых при измерениях в РФЭС УР.

Для перехода от теоретических профилей концентрации и параметров фаз к интенсивностям сигналов определенных линий (моделирование спектра) используют прямые формулы и преобразования, а для получения профилей концентраций требуются обратные преобразования. Обратные преобразования Лапласа чувствительны к колебаниям отношений входящих интенсивностей и шуму спектра. Подробные вычисления профиля концентрации, формулы и погрешности при вычислениях приведены в [133].

Для вычисления профилей сверхтонких пленок с резкими границами успешно применяют метод наименьшей энтропии. Неопределенность, свойственную РФЭС УР, понижают следующим образом: каждый компонент задают как сплошной слой (квадратный профиль), определенный тремя параметрами (глубиной, толщиной и плотностью),

что подходит под ограничения параметров, которые можно извлечь до трех на каждый элемент [134,135].

Анализ проводят отдельно для каждого компонента. Определение состава пленки происходит эмпирически, только после согласования отдельных компонентов по глубинам. Состав вычисляют из отношения концентраций, без привязки к стехиометрическим коэффициентам, что позволяет оценивать изменения, происходящие при пробоподготовке. Метод позволяет учесть рассогласования, причем с меньшим расхождением, чем при использовании обратных преобразований [136]. Указанные выше формулы и вычисления применимы ограниченно, поскольку реальные образцы могут иметь не просто шероховатую поверхность, но и неоднородное покрытие или плоскостные (двумерные) неоднородности состава.

Выводы по обработке данных методом РФЭС УР

По итогам конференции по РФЭС УР [136] сделали следующие основные заключения.

Во-первых, для однородных пленок относительная погрешность определения толщины зависит от калибровки прибора, а для неоднородных пленок возможны отклонения, зависящие от специфики распределения компонентов. Разные диапазоны толщин требуют собственной калибровки за счет изменения эффективной средней длины свободного пробега электронов.

Во-вторых, для тонких пленок неизвестного состава затруднителен переход от качественного безразмерного профиля к количественному распределению по глубине, а для определенных и ограниченных систем применение РФЭС УР и моделирование интенсивностей приводят к распределениям по глубине, близким к реальным, без точного совпадения.

Получаемая методом РФЭС УР информация ограничена тремя параметрами на вещество. Погрешности определения складываются из ограниченного разрешения по глубине и неизвестного или непостоянного состава образца, а разрешение по глубине $\Delta z/z$ превышает 0.8 [136].

Малые структуры с размером порядка длин затухания излучения характеристических электронов (или средней длины свободного пробега) могут быть хорошо описаны как гладкие гомогенные слои, что, в основном, зависит не от строения, а от размера элементов.

Включение в расчеты упругого рассеяния электронов как для моделирования, так и для обсчета экспериментальных данных, может

увеличить количество структурной информации за счет использования углов фотоэмиссии, превышающих 65° .

Дальнейшее развитие точного количественного определения в РФЭС УР требует развития теории углового и энергетического распределения фотоэлектронов и их выхода из твердого тела, включая упругое рассеяние, достаточно хорошо описанное теоретически, неупругое рассеяние, возникающее в объеме твердого тела (объемные возбуждения), и поверхностные возбуждения, происходящие при пересечении поверхности «твердое тело – вакуум» [136].

Профилирование ионным травлением

Возможности неразрушающего послойного анализа по глубине в методе РФЭС ограничены использованием углового разрешения и варьированием энергий возбуждающего излучения. Профиль концентрации компонентов по глубине образца можно определять методом РФЭС в разрушающем варианте с ионным травлением. На поверхности протекает ряд процессов, изменяющих качественный и количественный состав образца: атомное перемешивание в каскадах столкновений ионов, приводящее к имплантации атомов отдачи, искажениям кристаллической решетки при столкновениях и образованию дефектов (вакансий, замещений, агломератов). Облучение ионами инертных газов приводит к незначительным изменениям, поскольку вызывает искажения образца только за счет выбивания, смещения атомов и избирательного распыления.

Облучение ионами реакционноспособных газов, например, кислорода, приводит к значительному изменению химического состава и плотности образца за счет образования новых соединений. При облучении поверхности ионами высоких энергий происходит термически активированная диффузия и сегрегация [70–72].

Для оптимизации процесса ионного травления давление в камере анализа и камере подготовки поддерживают как можно более низким (10^{-8} Па и ниже) для предотвращения возможного загрязнения распыленными атомами после травления. Область анализа должна быть меньше области распыления и находиться в ее центре. Для повышенного разрешения по глубине и устранения влияния фотоэмиссии на образец следует измерять линии с низкой кинетической энергией фотоэлектронов (высокой энергией связи). Энергия ионов не должна превышать 1 кэВ при высокой массе ионов (тяжелые инертные газы либо кластерные источники), и ионный источник должен давать растровый (точечный) пучок [71, 72].

Для гладких образцов можно применять травление с большим отклонением от нормали ($>60^\circ$); для шероховатых образцов – с близким к нормальному. Ионный пучок должен содержать минимальное количество примесей и нейтральных атомов и должен попадать в одну область с нескольких позиций. Это возможно при использовании нескольких источников либо при вращении образца. В целом, образец для травления должен иметь гладкую поверхность, аморфное, некристаллическое строение, состоять из одной фазы и из элементов с близкими выходами распыления, обладать хорошей тепловой и электрической проводимостью, обладать низкой встречной диффузией и гиббсовской сегрегацией [137]. Удаленные с поверхности атомы далее можно анализировать методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Особенности спектров РФЭС сложных объектов

Размер, форма и расположение наночастиц влияют на экспериментальные данные, получаемые из РФЭС, вызывая изменение энергий связи пиков и значений Оже-параметра, абсолютных и относительных интенсивностей пиков различных элементов, возбужденных рентгеновским излучением с разными энергиями или под разным углом к образцу [50, 59].

В частности, для наночастиц благородных металлов VIII группы на подложках из SiO_2 и Al_2O_3 был показан положительный сдвиг энергий связи по сравнению с объемными образцами металлов [138].

Образование фотодырки в результате фотоэмиссии влияет на все окружающие электроны и приводит к изменению энергии связи и кинетической энергии электрона [139, 140]. Вклад начального состояния отражает изменения плотности заряда на атоме, возникающего из-за химического и геометрического окружения. Вклад конечного состояния возникает из-за различий в экранировании остовных дырок, возникающих при фотоэмиссии. Фотоэмиссия может привести к нескольким видам конечных состояний. Эффективность экранирования остовных дырок зависит от определенного элемента (внутриатомного экранирования), от окружения (координационного числа атома) и взаимодействия с подложкой (межатомного экранирования).

В случае наноразмерных частиц сильное электронное взаимодействие с подложкой может внести значительный вклад в межатомное экранирование [141]. В сдвиг энергии связи для наночастиц на подложке также могут вносить вклад, в меньшей степени, и эффекты начального состояния. Это перенос заряда между частицами

и подложкой и гибридизация в них электронных состояний.

Согласно теореме Купманса, для молекулы с заполненной оболочкой энергия связи электрона в состоянии (на орбитали) i равна орбитальной энергии этого состояния с обратным знаком. Данная теорема позволяет идентифицировать вычисленные энергии орбиталей с потенциалами ионизации, но она не учитывает электронной релаксации.

Внутримолекулярная релаксация заключается в перестройке оставшихся окружающих электронов относительно фотодырки, приводит к понижению энергии и происходит, когда молекулы вещества хемисорбированы на поверхности, и их энергетические уровни смещены по сравнению со свободным газом или жидкостью. Это приводит к изменению связывания электрона с ядром (эффект начального состояния) и релаксации или поляризационному экранированию (эффект конечного состояния).

В работе [142] указывают следующие механизмы изменения химических сдвигов за счет эффектов начального состояния:

1) межатомный перенос заряда при взаимодействии металла с оксидом (нанесенного слоя или кластеров с подложкой), который наблюдали при окислении переходных металлов на оксидах, с возникновением химических сдвигов более 1.5 эВ;

2) возникновение электрического поля от эффективных зарядов подложки или металлического слоя (зарядка на непроводящих подложках) и влияние электрического поля заряда поверхности раздела фаз;

3) химические сдвиги остовных уровней атомов поверхности, которые включают вклад от атомов с пониженным координационным числом и вызваны регибридизацией валентных уровней – внутриатомным переносом заряда. Обычно это небольшие отрицательные сдвиги до -0.3 эВ.

Эффекты конечного состояния, как указано выше, влияют на экранирование остовных дырок после фотоэмиссии и зависят от окружения атома. В случае преобладания эффектов конечного состояния сдвиг энергии связи обратно пропорционален размеру кластера. На рис. 11 приведена зависимость энергии связи от размера кластера [142].

Вклады начального и конечного состояния можно различить при помощи использования Оже-параметра. Понятие Оже-параметра основано на следующих предположениях:

1) для одного и того же элемента в одном и том же соединении и образце существует фиксированная разница между энергиями двух линий (Оже- и фотоэлектронной);

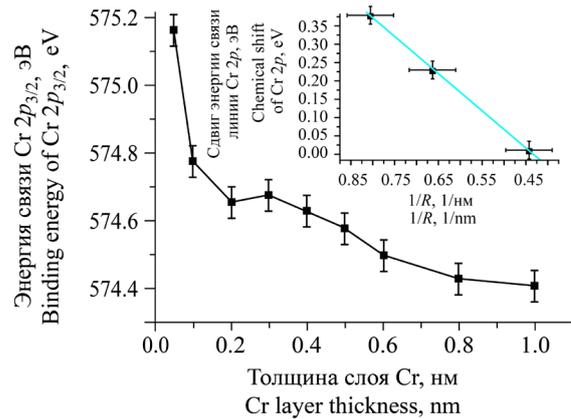


Рис. 11. Зависимость энергии связи остовного уровня Cr 2p_{3/2} от толщины слоя Cr на подложке SrTiO₃ (100). Вставка показывает зависимость химического сдвига от обратного радиуса кластеров Cr на той же подложке [142].

Fig. 11. Binding energy of the Cr 2p_{3/2} core level as a function of the thickness of the Cr layer on the SrTiO₃ (100) substrate. The inset shows the dependence of the chemical shift on the reciprocal radius of Cr clusters on the same substrate [142].

2) поправки на зарядовый сдвиг линий при измерении индивидуальных линий не существенны, поскольку они не используются при оценке Оже-параметра;

3) поправки работы выхода также не влияют на значение Оже-параметра, и уровень энергии вакуума может быть соотнесен с уровнем Ферми.

Измерение Оже-параметра может быть одним из немногих возможных способов идентификации элемента и его формы нахождения в образце в случае наличия статического заряда на полупроводниковых материалах и диэлектриках, поскольку в них затруднительно определение уровня энергии вакуума. Оже-параметр α (20) вводят как разность кинетических энергий двух основных Оже- и фотоэлектронных пиков, измеренных на одном и том же спектре. Совпадение одного из задействованных уровней Оже-перехода с уровнем фотоэлектронной эмиссии не является обязательным:

$$\alpha = E_{\text{кин}}(C'C''C''') - E_{\text{кин}}(C). \quad (20)$$

В формуле (20) α – Оже-параметр, C' , C'' , C''' – уровни, между которыми происходит Оже-переход, C – уровень, с которого происходит фотоэмиссия, $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия фотоэлектрона.

Поскольку в случае выбора разных уровней значение Оже-параметра могло быть отрицательным, ввели термин «модифицированный Оже-параметр» α' (21), соответствующий сумме Оже-параметра α и энергии фотона $h\nu$, или энергии связи $E_{\text{св}}$ и кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ Оже-электрона:

$$\alpha' = \alpha + hv = E_{\text{кин}}(C' C'' C''') + E_{\text{св}}(C). \quad (21)$$

Подробное описание теории с примерами изменения Оже-параметра от химического состояния вещества приведено в обзоре [139]. В работе [140] приведены примеры исследования образцов различного состава: сплавов, модифицированных поверхностей кремния, оксидов, смешанных оксидов, тонких пленок, стекла, кластеров металлов, оксидных систем на подложках, поверхностей раздела металла и органического вещества, свободных молекул и жидких растворов.

Вычисление интенсивностей сигналов от сферических частиц

Впервые значимость строения поверхности была осознана при исследовании гетерогенных катализаторов, которые можно охарактеризовать как порошок, состоящий из наночастиц «ядро–оболочка». Один из обзоров, рассматривающих количественный анализ шероховатых поверхностей [143], приводит историческое развитие количественного анализа и включает формулы для исправления объемных факторов чувствительности, формулы для различных слоев на поверхности, включая непрерывные, углеродное загрязнение и сферические частицы, а также формулы, описывающие искажение формы пика при наличии покрывающих слоев.

Для наночастиц «ядро–оболочка» разработано несколько моделей, применимых к порошкообразным образцам. В большинстве из этих моделей принимают следующие допущения [144]:

- 1) для порошков приводят приближение простой сферы или даже полусферы, вводя упрощение, что интенсивность сигнала от случайно расположенных частиц в порошке эквивалентна интенсивности сигнала от единственной частицы;
- 2) упругим рассеянием фотоэлектронов в твердом теле пренебрегают;
- 3) относительные средние длины свободного пробега для данной фотоэлектронной линии одинаковы в ядре и оболочке.

Приближение простой сферы подразумевает, что угловое распределение фотоэлектронов в порошках является изотропным. Другие два допущения были приняты в работе [144] и согласовывались с экспериментами для функционализированных наночастиц золота. Расхождения зависимости интенсивности фотоэмиссии ядра частицы как функции радиуса наблюдали только при размерах частиц менее средней длины свободного пробега, когда метод РФЭС становится уже не поверхностно-чувствительным, а объемно-чувствительным (рис. 12).

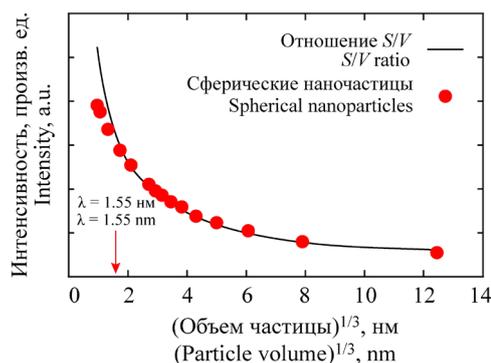


Рис. 12. Зависимость интенсивности линии Au 4f_{7/2} как функции радиуса частицы. (Сплошная линия показывает отношение объема к поверхности S/V = 3/R для сферы. Вертикальная стрелка указывает на значение средней длины свободного пробега фотоэлектронов данной линии.)

Fig. 12. Dependence of the Au 4f_{7/2} line intensity as a function of the particle radius.

(The solid line shows the volume-to-surface ratio S/V = 3/R for a sphere. The vertical arrow indicates the mean free path of the photoelectrons in this line.)

Таким образом, авторы работы утверждают, что модель одиночной сферы для порошкового образца справедлива без особых уточнений из-за случайного распределения частиц по подложке и отсутствия периодичности слоев [144].

Попытки количественной оценки интенсивности фотоэмиссии сферических частиц и плоских оболочек на них предпринимали в ряде работ, например, в одном из ранних детальных исследований [145].

Применение теории, описанной выше для нахождения толщины тонких пленок, к сферическим слоям, покрывающим частицы, приводит к завышению толщины оболочки [116, 146]. Подход, позволяющий решить эту проблему, вводит эффективную толщину слоя, $d_{\text{эф}}$, которая обозначает толщину пленки, определяемую электронным анализатором. Для плоских тонких слоев эта толщина постоянна во всех областях образца, для сферических частиц она изменяется.

Для сферических кластеров без покрытия интенсивность фотоэмиссии может быть вычислена по формуле (22) [115]:

$$S = \pi \lambda^3 \left\{ x^2 + \frac{[(2x + 1) \exp(-2x) - 1]}{2} \right\}, \quad (22)$$

где λ – средняя длина свободного пробега, $x = r/\lambda$, а r – радиус кластера.

Далее, интенсивность сигнала от оболочки может быть вычислена как разность интенсивностей сигналов от сферической частицы с тем же диаметром и ядра из материала оболочки. Формула (23) включает затухание сигнала ядра на равномерном слое оболочки, но реально толщина различается. Таким образом, вычислить интенсивность приблизительно можно как:

$$S(\text{core}) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_s}\right) \pi \lambda_c \times \left\{ x^2 + \frac{[(2x+1)\exp(-2x)-1]}{2} \right\}. \quad (23)$$

В уравнении (23) вводят среднюю толщину оболочки и средние длины свободного пробега соответствующих фотоэлектронов в ядре (λ_c) и оболочке (λ_s) соответственно.

Расширенная формула (23) в виде (24) включает дополнительные множители [147]:

$$S(\text{core}) = \left\{ \frac{[k(x)d + \lambda]}{d + \lambda} \right\} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \pi \lambda^3 \times \left\{ x^2 + \frac{[(2x+1)\exp(-2x)-1]}{2} \right\}. \quad (24)$$

Числовое определение интенсивности фотоэмиссии слоев приведено в работе [116] для сферических и цилиндрических частиц Si_3N_4 , покрытых слоем углеродородного загрязнения. Полусферы частиц делили на 9 сегментов по 10° , в каждом из которых d_{eff} определяли по среднему углу; интенсивности фотоэмиссии сегментов умножали на геометрические поправочные коэффициенты, пропорциональные проекции площади сегмента, и суммировали (рис. 13).

По результатам работы [115] получены коэффициенты для сферических и цилиндрических объектов из геометрических соображений. Формулы и вычисления проверяли на двух сериях экспериментов с окисленными частицами Si_3N_4 и алюминиевой фольгой. Возможность подобных вычислений была подтверждена на программном обеспечении XPS MultiQuant, в библиотеку которого включены все необходимые параметры. Показано, что использование модели плоского слоистого строения приводит к завышенной оценке толщин слоев.

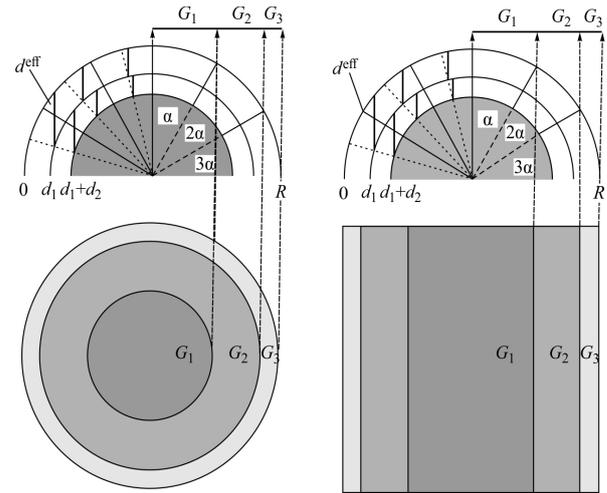


Рис. 13. Осевые сечения и вид сверху на сферу и цилиндр с двумя слоями покрытий, выполненные для суммирования сигнала от материала ядра и двух покрывающих слоев. Сечения по секциям идентичны, но формы и отношения проецируемых площадей различаются [115].

Fig. 13. Axial sections and top view of a sphere and a cylinder with two layers of coatings, made to sum the signal from the material of the core and two coating layers. Sectional sections are identical, but the shapes and ratios of the projected areas differ [115].

Для полусферических частиц на подложке интенсивность фотоэмиссии также вычисляли по формуле (25), приведенной в работе [148]:

$$\frac{I_{\text{ads, нормаль}}}{I_{\text{ads, нормаль}, \infty}} = \pi n R^2 - 2\pi n \lambda_{\text{ads}}^2 \times \left[1 - \left(1 + \frac{R}{\lambda_{\text{ads}}} \right) \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{\text{ads}}}\right) \right]. \quad (25)$$

Здесь n – плотность частиц, R – радиус, λ_{ads} – средняя длина свободного пробега фотоэлектронов в поверхностном слое.

Интенсивность сигнала от подложки, соответственно, вычисляли по формуле (26):

$$\frac{I_{\text{sub, нормаль}}}{I_{\text{sub, нормаль}, \infty}} = 1 - \pi n R^2 - 2\pi n \lambda_{\text{sub}}^2 \times \left[1 - \left(1 + \frac{R}{\lambda_{\text{sub}}} \right) \exp\left(-\frac{R}{\lambda_{\text{sub}}}\right) \right]. \quad (26)$$

Оба этих уравнения (25, 26) справедливы лишь для нормального детектирования, а для

отношения интенсивностей фотоэмиссии тех же слоев, измеренных под углом θ , эта же формула выглядят следующим образом (27):

$$\frac{I_{\text{sub},\theta}}{I_{\text{sub},\theta,0}} = 1 - f(\theta, R/\lambda) \left(1 - \frac{I_{\text{sub,нормаль}}}{I_{\text{sub,нормаль},0}} \right). \quad (27)$$

Коэффициент f находят из графика по нужному углу к нормали и отношению R/λ . Этот же поправочный фактор может быть вычислен по формуле (28):

$$f(\theta, R/\lambda) = A \exp\left(-\left(\frac{R}{\lambda}\right)/R'\right) + B, \quad (28)$$

где A и R' – поправочные параметры, B – асимптотическое значение [149].

Другой теоретический подход для вычисления интенсивностей фотоэмиссии сферических частиц строения «ядро–оболочка» был предложен в работах [150, 151]). В этой модели предполагается, что частицы имеют сферическую симметрию и ядро находится в центре, радиус ядра равен r , и толщина оболочки равна d . Тогда интенсивность сигнала от ядра частицы $I(\lambda_{\text{AL}}, d, r)$ будет равна (29):

$$I(\lambda_{\text{AL}}, d, r) = nS(\lambda_{\text{AL}}, r) \times \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{AL}}}\right) h\left(\frac{d}{\lambda_{\text{AL}}}, \frac{r}{\lambda_{\text{AL}}}\right) F_1\left(\frac{r}{\lambda_{\text{AL}}}\right), \quad (29)$$

а объяснение входящих в (29) функций может быть представлено уравнениями (30)–(33):

$$S(\lambda_{\text{AL}}, r) = \frac{I_0 \lambda_{\text{AL}} \pi r^2}{n}, \quad (30)$$

$$h(\delta, \rho) = \frac{k(\rho)\delta + 1}{\delta + 1}, \quad (31)$$

$$k(\rho) = \frac{\beta_1 \rho^2 + \beta_2 \rho + 1}{\beta_1 \rho^2 + \beta_3 \rho + 1}, \quad (32)$$

$$F_1(\rho) = 1 + \frac{(2\rho + 1) \exp(-2\rho) - 1}{2\rho^2}. \quad (33)$$

В данной модели λ_{AL} – эффективная длина затухания. Если угол от нормали не превышает 60° , и эффекты упругого рассеяния малы, можно использовать среднюю длину свободного пробега λ . Атомные факторы чувствительности задаются уравнением для $S(\lambda_{\text{AL}}, r)$, где n – атомная плотность, I_0 – интенсивность сигнала от объемного материала с чистой поверхностью, пропорциональная атомному фактору чувствительности при данной энергии фотонов. Далее, $h(\delta, \rho)$ и $k(\rho)$ – эмпирически полученные функции с тремя заданными постоянными: $\beta_1 = 0.00288984$, $\beta_2 = 0.05135594$, $\beta_3 = 0.45982462$.

Если теоретическая интенсивность фотоэмиссии ядра может быть выражена как $I_C(\lambda_{\text{ALC}}, d, r)$, где λ_{ALC} – средняя длина затухания фотоэлектронов, соответствующих элементам ядра, то теоретическая интенсивность фотоэмиссии оболочки (34) может быть описана как:

$$I_S = I(\lambda_{\text{ALS}}, d = 0, r + d) - I(\lambda_{\text{ALS}}, d, r), \quad (34)$$

где λ_{ALS} – средняя длина затухания фотоэлектронов из оболочки. Первое слагаемое соответствует интенсивности сигнала от сферической частицы радиуса $(r+d)$, состоящей из материала оболочки, второе – интенсивности сигнала от частицы радиуса r , такого же состава. Теоретическое отношение интенсивностей фотоэлектронных линий (35) оболочки и ядра будет равно, соответственно [152, 153]:

$$\frac{I_S}{I_C} = \frac{I(\lambda_{\text{ALS}}, d = 0, r + d)}{I(\lambda_{\text{ALS}}, d, r)}. \quad (35)$$

Указанные выше формулы применяли для расчета толщины оболочки в биметаллических наночастицах с ядром, состоящим из золота, платины и родия, и оболочки из оксида железа [89]. Такой метод применяли для определения роста оксидных оболочек на сферических частицах кремния (с начальным радиусом 5 нм) в нормальных условиях [154, 155].

Относительные концентрации оксидных форм кремния в оксидной оболочке могут быть найдены по формуле (36) [150]:

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{I_S}{I_S + \mu I_C}, \quad (36)$$

где μ – отношение атомных плотностей в кремнии ($4.96 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и диоксиде кремния ($2.27 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$).

Программное обеспечение

Для моделирования Оже-электронных и рентгеновских фотоэлектронных спектров и повышения точности определений в рутинном анализе образцов сложного состава разработали программное обеспечение SESSA [156]. Программа содержит необходимые физические параметры и выдает оценку интенсивностей пиков и электронных спектров, энергетические и угловые распределения фотоэлектронов с учетом упругого и неупругого рассеяния для многослойных тонких пленок. Теоретически процессы формирования интенсивностей сигнала на сложных образцах описаны в ряде работ, например, [157]. Примеры использования приводятся в [158].

В программном обеспечении SESSA расчет потерь энергий электронов происходит в приближении бесконечной среды, а уменьшение интенсивности пиков в РФЭС возникает из-за потерь за счет поверхностного возбуждения и внутренних возбуждений (из-за возникновения статичной дырки в процессе фотоэмиссии) [159]. Одноступенчатая модель, учитывающая оба указанных явления и основанная на полуклассической модели диэлектрического отклика, введена в программное обеспечение QUEELS-XPS, проводящее количественный анализ по интенсивности фона, образованного электронами с потерей энергии.

Алгоритм Тугарда, заложенный в основу программы QUASES, основан на предположении, что упругим рассеянием электронов можно пренебречь для оценки распределения по глубине из формы фона с низкоэнергетической стороны пиков [84]. Проверка этого предположения с использованием программного обеспечения SESSA на двух видах образцов различной конфигурации Cu/Au и схожего строения Si/SiO₂ приведена в работе [86] (рис. 14).

В работе [160] программное обеспечение QUASES-Tougaard применяли для анализа нанокластеров золота на поверхности полистирола. Нанокластеры золота сферической формы наносили на полистироловые подложки и исследовали обзорные спектры. Образец представляли в виде сфер диаметром $2R$ с покрытием поверхности f_1 . Для количественных расчетов сферы условно разделяли на 9 коаксиальных цилиндров равной площади и различной высоты (рис. 15).

В работе [86] проводили генерацию программной спектров для образцов, содержащих золото и медь в виде различных соединений и сплавов, а также для кремния и диоксида кремния, с разным распределением по глубине и площади образца. В работе [161] проводили покрытие

поверхности при напылении оксида ванадия и оксида церия на подложки оксида алюминия, оксида церия и сульфида кадмия на подложки из оксида титана. Полученные экспериментальные спектры хорошо соотносились с генерированными в программе.

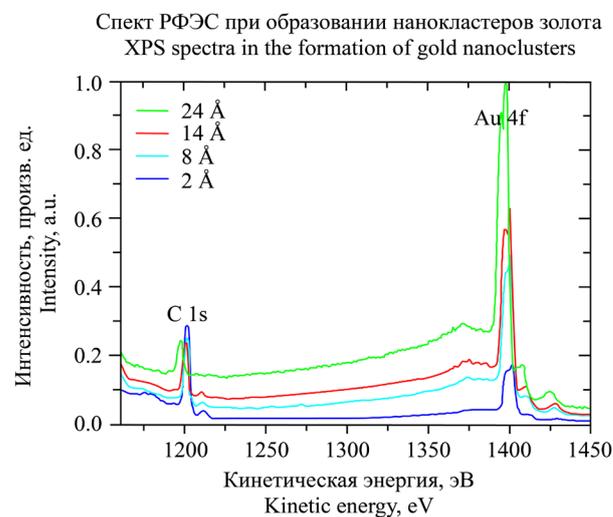


Рис. 14. Рентгеновские фотоэлектронные спектры, полученные от образцов с различной эффективной толщиной слоя золота (от 0.2 до 2.4 нм). При увеличении толщины слоя золота происходят сдвиги фотоэлектронных пиков C 1s и Au 4f, возрастает интенсивность пиков и фона неупруго рассеянных электронов [160].

Fig. 14. X-ray photoelectron spectra obtained from samples with different effective thicknesses of the gold layer (from 0.2 to 2.4 nm). As the thickness of the gold layer increases, the photoelectron peaks C 1s and Au 4f shift, and the intensity of the peaks and the background of inelastically scattered electrons increases [160].

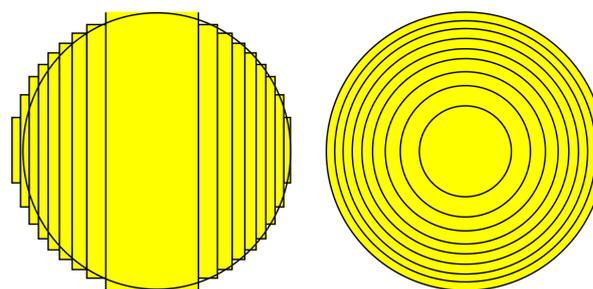


Рис. 15. Разделение сфер радиуса $2R$ на 9 коаксиальных цилиндрических оболочек равной площади и различной высоты в вертикальной и боковой проекциях выполнено для подсчета суммарной интенсивности сигнала [160].

Fig. 15. Separation of spheres of radius $2R$ into 9 coaxial cylindrical shells with equal area and different heights in vertical and lateral projections was performed to calculate the total signal intensity [160].

Дальнейшие пути преодоления проблем анализа наночастиц

Основными параметрами, изучаемыми при характеристике наночастиц, являются размер и форма, качественный и количественный состав, функция распределения по размерам наночастиц, степень агрегации, поверхностный заряд и площадь поверхности, химический состав поверхности частиц типа «ядро–оболочка» [3, 51, 162, 163]. Средний размер, распределение по размерам и органические лиганды, присутствующие на поверхности частиц, могут влиять на свойства и возможные применения наночастиц. Кроме того, структура наночастиц и их химический состав необходимо исследовать как на первом этапе после синтеза наночастиц, так и в течение достаточно продолжительного времени после синтеза вследствие влияния эффекта старения наночастиц [3, 51].

Результаты методов измерения физико-химических параметров нанобъектов существенно влияют на прогноз использования этих материалов в коммерческих целях. В настоящее время перед научным сообществом стоят задачи по дальнейшему повышению точности и разрешающей способности многих методов анализа наночастиц и наноматериалов [49, 51, 162–165]. Однако существуют значительные проблемы при анализе наноматериалов из-за отсутствия подходящих стандартных материалов для калибровки аналитических инструментов, трудности, связанные с пробоподготовкой для анализа и интерпретации данных *in situ* и *operando*, особенно в крупномасштабном производстве, а также их анализе в сложных матрицах [49, 164].

Получение достаточно полной картины свойств наноматериалов требует использования группы взаимодополняющих инструментальных методов анализа [3, 44, 63–67]. Особый интерес представляют ультрабыстрые спектральные и дифракционные методы, позволяющие понять связь элементов триады «структура–динамика–функция». Значительный успех их применения к исследованию нанобъектов связан с развитием технологий синхротронного излучения и лазеров на свободных электронах, обеспечивающих источники рентгеновского излучения высокой яркости и высокого временного разрешения [53–56]. В применении к нанобъектам, использование дифракции ультракоротких рентгеновских импульсов позволяет исследовать гетерогенные процессы на границе поверхностей «твердое тело – жидкость», что включает в себя приготовление тонких жидких пленок и измерения РФЭС при высоком (атмосферном) давлении [60, 61, 91, 94, 165],

структурную динамику в экстремальных условиях, позволяющую дать информацию о поведении нанобъектов в состояниях, далеких от равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует целый ряд способов синтеза и получения наноматериалов и широкий диапазон их применений. С расширением производства наночастиц потребуются более надежные экспрессные методы анализа. В настоящее время анализ сосредоточен не только на характеристике ядра наночастиц, но и на поверхностных лигандах, влияющих на их физические свойства. Из-за сложностей с воспроизводимостью и надежностью определения физико-химических параметров наноматериалов для нахождения их требуемых свойств требуется комбинированный подход. Некоторые вопросы в области исследования наноматериалов так и остаются нерешенными. В настоящем обзоре описана роль ряда методов для определения характеристик наноразмерных материалов, подчеркнуты их преимущества и ограничения, а также возможности эффективной комбинации, представлены как общие, так и современные *operando* методы, которые используются для мониторинга кинетики образования и свойств наночастиц.

РФЭС – наиболее широко используемый аналитический метод для химического анализа поверхности, который также используется для характеристики наночастиц и наноматериалов. В основе его физического принципа лежит фотоэлектрический эффект. РФЭС – мощный количественный метод, полезный для выяснения электронной структуры, элементного состава и степеней окисления элементов в материале. Он также может анализировать лигандные обменные взаимодействия, поверхности наночастиц, а также структуры типа «ядро–оболочка».

По сравнению с методами микроскопии, такими как ПЭМ и ТЕМ/EELS (electron energy loss spectroscopy in a transmission electron microscope), которые используют поперечное пространственное разрешение для идентификации элементов в направлении «на просвет», РФЭС исследует состав материала, анализируя спектр выбитых электронов. В качестве дополнительных преимуществ РФЭС предоставляет информацию о глубине, аналогичной размеру наночастиц (до 10 нм глубины от поверхности), и не вызывает значительного повреждения образцов. Двумя недостатками РФЭС являются необходимость тщательной подготовки образцов (требуется сухая твердая форма без загрязнения) и интерпретация данных.

РФЭС является надежным и полезным инструментом для количественного изучения белков, а также пептидов, адсорбированных на границах раздела. Метод также может характеризовать молекулярную границу раздела. Химическая информация с поверхности наночастиц, проанализированная с помощью РФЭС, может использоваться для оценки толщины покрытий наночастиц. Также РФЭС, регистрируя поведение наноматериалов при зарядке/разрядке, предоставляет информацию об их диэлектрических свойствах.

Следует подчеркнуть преимущество высокой чувствительности РФЭС, поскольку каждый элемент имеет определенный характерный набор пиков в фотоэлектронном спектре при кинетических энергиях, определяемых энергией фотонов и соответствующими энергиями связи, причем интенсивность пиков зависит от концентрации соответствующего элемента.

Исходно существовавшая как метод для проведения измерений и исследований в условиях сверхвысокого вакуума, РФЭС получила развитие и в применении к процессам и объектам, происходящим и существующим и при более высоких давлениях, сравнимых с атмосферным. Поэтому диапазон возможных образцов для измерения расширился и на растворы (например, растворы наночастиц), и на тонкие жидкие пленки, и на биологические объекты. Изменения коснулись конструкции прибора и затронули также источники излучения. Стало возможным использование синхротронных и ультрафиолетовых источников, открыт доступ к измерению новых спектров, например, спектров валентной зоны, и определению соответствующих характеристик вещества. Одна из главных проблем, решаемая методом РФЭС, – это изменение состава и строения слоистых образцов и образцов сложного, неомогенного строения (сферических частиц), а также определение профиля концентрации элементов в них. Другой проблемой, связанной с количественным анализом, является методика вычитания нелинейного фона, особенно под сложными спектрами образцов, содержащих несколько различных накладывающихся линий. Для решения данных проблем создано специальное программное обеспечение, принцип действия которого заключается в приближении модельного спектра для предполагаемого строения образца к экспериментальному спектру.

Однако, несмотря на все сложности и проблемы, связанные с анализом наноматериалов, РФЭС успешно позволит определять зарядовые состояния элементов, состав и строение поверхности самых разных образцов (и перечень возможных образцов и способов их анализа постоянно расширяется), проводя анализ *in situ* и *operando*.

В сочетании с методами, позволяющими исследовать физическое строение и структуру образцов, метод РФЭС способен обеспечить достаточную информацию для процессов получения и использования нанообъектов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-02-00146 А.

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research grant No. 20-02-00146 A.

Вклад авторов

А.А. Ищенко – написание основной части обзора, редактирование текста, объединение материалов от разных авторов и сборка общего текста;

М.А. Лазов – написание основной части обзора, оформление текста и подготовка к изданию;

Е.В. Миронова – консультации и дополнение текста по аналитическим методам исследования различных объектов, правка и оформление текста;

А.Ю. Путин – консультации и дополнение текста по технологии получения наноматериалов и их физическим свойствам;

А.М. Ионов – консультация и дополнение текста по теме исследования наноматериалов методом РФЭС и по основам метода РФЭС;

П.А. Стороженко – консультация и дополнение текста по теме исследования свойств наноматериалов различными физическими и физико-химическими методами.

Authors' contributions

A.A. Ischenko – writing the main part of the review, editing the text, combining materials from different authors, and assembling a full text.

M.A. Lazov – writing the main part of the review, text design and preparation for publication.

E.V. Mironova – consultations and text additions on analytical research methods of various objects, editing and formatting the text.

A.Yu. Putin – consultations and text additions on the technology of obtaining nanomaterials and their physical properties.

A.M. Ionov – consultations and text additions on the topic of nanomaterials research by the XPS and on the basics and advanced theory of the XPS method.

P.A. Storozhenko – consultations and text additions on the topic of studying the properties of nanomaterials by various physical and physicochemical methods.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Функциональные наноматериалы*; под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2010. 456 с. ISBN 978-5-9221-1120-1
[Eliseev A.A., Lukashin A.V. *Funktsional'nye nanomaterialy* (Tretyakov Yu.D. (Ed.). *Functional Nanomaterials*). Moscow: FIZMATLIT; 2010. 456 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1120-1]
2. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* 2012;112(4):2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
3. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля*. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2013. 614 с. ISBN 978-5-9221-1369-4
[Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control*. London: CRC, Taylor & Francis; 2015. 727 p.]
[Original Russian Text: Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanokremnii: svoistva, poluchenie, primenenie, metody issledovaniya i kontrolya* (Nanosilicon: properties, synthesis, applications, methods of analysis and control). Moscow: FIZMATLIT; 2013. 614 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1369-4]
4. Борисенко В.Е. Наноэлектроника – основа информационных систем XXI века. *Соросовский образовательный журнал*. 1997;(5):100–104. URL: http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_100.pdf
[Borisenko V.E. Nanoelectronics – a basis of information systems for the 21st century. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*. 1997;(5):100–104 (in Russ.). URL: http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_100.pdf]
5. Осетров А.Ю., Вигдорович В.И. Современные нанотехнологии. Состояние, проблемы и перспективы. *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. 2013;18(5):2371–2374.
[Osetrov A.Yu., Vigdorovich V.I. Modern nano technologies. State, problems, and perspectives. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*. 2013;18(5):2371–2374 (in Russ.).]
6. Демиковский В.Я. Квантовые ямы, нити, точки. Что это такое? *Соросовский образовательный журнал*. 1997;(5):80–86. URL: http://window.edu.ru/resource/993/20993/files/9705_080.pdf
[Demikhovskii V.Ya. Quantum wells, wires and dots. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*. 1997;(5):80–86 (in Russ.). URL: http://window.edu.ru/resource/993/20993/files/9705_080.pdf]
7. Шик А.Я. Квантовые нити. *Соросовский образовательный журнал*. 1997;(5):87–92. URL: http://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_087.pdf
[Shik A.Ya. Quantum wires. *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal = Soros Educational Journal*. 1997;(5):87–92 (in Russ.). URL: http://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9705_087.pdf]
8. Питер Ю., Кардона Ю.М. *Основы физики полупроводников*: пер. с англ. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2002. 560 с. ISBN 5-9221-0268-0
[Peter Ju., Kardona Yu.M. *Osnovy fiziki poluprovodnikov* (Fundamentals of semiconductor physics: transl. from Engl). Moscow: FIZMATLIT; 2002. 560 p. (in Russ.). ISBN 5-9221-0268-0]
9. Peter Y., Cardona Yu.M. *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties* (Graduate texts in physics). 4th ed. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag; 2010. 775 p. ISBN 978-364-200-709-5
10. Hamaguchi C. *Basic semiconductors physics*. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2010. 570 p. ISBN 978-3-642-03302-5
11. Baer D.R., Amonette J.E., Engelhard M.H., Gaspar D.J., Karakoti A.S., Kuchibhatla S., Nachimuthu P., Nurmi J.T., Qiang Y., Sarathy V., Seal S., Sharma A., Tratnyek P.G., Wang C.-M. Characterization challenges for nanomaterials. *Surf. Interface Anal.* 2008;40(3–4):529–537. <https://doi.org/10.1002/sia.2726>
12. Koole R., Groeneveld E., Vanmaekelbergh D., Meijerink A., de Mello Donegá C. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. In: de Mello Donegá C. (Ed.) *Nanoparticles*. Berlin, Heidelberg: Springer; 2014. 299 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6_2
13. Sun C.Q. *Relaxation of the Chemical Bond. Skin Chemisorption Size Matter ZTP Mechanics H2O Myths*. Singapore: Springer Science & Business Media; 2014. 807 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-4585-21-7>
14. Attia Y., Samer M. Metal clusters: New era of hydrogen production. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017;79:878–892. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.113>
15. Jin R., Li G., Sharma S., Li Y., Du X. Toward Active-Site Tailoring in Heterogeneous Catalysis by Atomically Precise Metal Nanoclusters with Crystallographic Structures. *Chem. Rev.* 2021;121(2):567–648. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00495>
16. Liu L., Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018;118(10):4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
17. Cuenya B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*. 2010;518(12):3127–3150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
18. Wang H., Wang L., Lin D., Feng X., Niu Y., Zhang B., Xiao F.S. Strong metal–support interactions on gold nanoparticle catalysts achieved through Le Chatelier's principle. *Nat. Catal.* 2021;4(5):418–424. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00611-3>
19. Chen M.S., Goodman D.W. Structure–activity relationships in supported Au catalysts. *Catal. Today*. 2006;111(1–2):22–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.007>
20. Cheng N., Zhang L., Doyle-Davis K., Sun X. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. *Electrochem. Energ. Rev.* 2019;2(4):539–573. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00050-6>
21. Rong H., Ji S., Zhang J., Wang D., Li Y. Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis. *Nat. Commun.* 2020;11:5884(14 p.). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19571-6>
22. Zhang Y., Yang J., Ge R., Zhang J., Cairney J.M., Li Y., Zhu M., Li S., Li W. The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts. *Coord. Chem. Rev.* 2022;461:214493(48 p.). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214493>
23. Sankar M., He Q., Engel R.V., Sainna M.A., Logsdail A.J., Roldan A., Willock D.J., Agarwal N., Kiely C.J., Hutchings G.J. Role of the support in gold-containing nanoparticles as heterogeneous catalysts. *Chem. Rev.* 2020;120(8):3890–3938. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>

24. Jiang Zh., Zhang W., Jin L., Yang X., Xu F., Zhu J., Huang W. Direct XPS Evidence for Charge Transfer from a Reduced Rutile TiO₂(110) Surface to Au Clusters. *J. Phys. Chem. C*. 2007;111(33): 12434–12439. <https://doi.org/10.1021/jp073446b>
25. Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today*. 1997;36(1):153–166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)
26. Kung M.C., Lee J.H., Chu-Kang A., Kung H.H. Selective reduction of NO_x by propene over Au/γ-Al₂O₃ catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal. A*. 1996;101:701–707. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(96\)80281-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(96)80281-3)
27. Ueda A., Oshima T., Haruta M. Reduction of nitrogen monoxide with propene in the presence of oxygen and moisture over gold supported on metal oxides. *Appl. Catal. B*. 1997;12(2–3):81–93. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(96\)00069-0](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(96)00069-0)
28. Sanchez R.M.T., Ueda A., Tanaka K., Haruta M. Selective oxidation of CO in hydrogen over gold supported on manganese oxide. *J. Catal.* 1997;168(1):125–127. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1636>
29. Смоленцева Е.В., Богданчикова Н.Е., Симаков А.В., Пестряков А.Н., Тузовская И.В., Авалос М., Фариас М., Диаз А. Влияние модифицирующей добавки железа на физико-химические и каталитические свойства нанесенных золотых цеолитных катализаторов. *Известия ТПУ*. 2005;308(4):93–98.
[Smolentseva E.V., Bogdanchikova N.E., Simakov A.V., Pestryakov A.N., Tuzovskaya I.V., Avalos M., Farias M., Diaz A. Influence of modifying agent on physical and chemical properties and catalytic properties of gold zeolite catalysts. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2005;308(4):93–98 (in Russ.).]
30. Shubhashish S., Karasik S.J., Posada L.F., Amin A.S., Achola L.A., Nisly N., Willis W.S., Suib S.L. Syntheses of gold supported on metal oxides and their application in organic transformations. *Microporous Mesoporous Mater.* 2022;336:111888(p). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111888>
31. Lin J.N., Chen J.H., Hsiao C.Y., Kang Y.-M., Wan B. Gold supported on surface acidity modified Y-type and iron/Y-type zeolite for CO-oxidation. *Appl. Catal. B*. 2002;36(1):19–29. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(01\)00276-4](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(01)00276-4)
32. Espinos J.P., Morales J., Barranco A., Caballero A., Holgado J.P., Gonzalez-Eliphe A. Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts. *J. Phys. Chem. B*. 2002;106(27):6921–6929. <https://doi.org/10.1021/jp014618m>
33. Мазалова В.Н., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. *Нанокластеры. Рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование*. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2013. 184 с.
[Mazalova V.N., Kravtsova A.N., Soldatov A.V. *Nanoklastery. Rentgenospektral'nye issledovaniya i komp'yuternoe modelirovanie (Nanoclusters. X-ray spectral studies and computer modeling)*. Moscow: FIZMATLIT; 2013. 184 p. (in Russ.).]
34. Sacher E. Asymmetries in Transition Metal XPS Spectra: Metal Nanoparticle Structure, and Interaction with the Graphene-Structured Substrate Surface. *Langmuir*. 2010;26(6):3807–3814. <https://doi.org/10.1021/la902678x>
35. Алов Н.В., Куцко Д.М., Бордо К.В. Ионно-лучевое восстановление поверхности высших оксидов молибдена и вольфрама. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008;(3):17–22.
[Alov N.V., Kutsko D.M., Bordo K.V. Ion-beam reduction of the surface of higher oxides of molybdenum and tungsten. *J. Surf. Investig.* 2008;(2):184–188. <https://doi.org/10.1134/S1027451008020043>]
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M., Bordo K.V. Ion-beam reduction of the surface of higher oxides of molybdenum and tungsten. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008;(3):17–22 (in Russ.).]
36. Алов Н. В., Куцко Д. М. Изменение состава поверхности высшего оксида вольфрама при бомбардировке ионами He⁺. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2012;(3):38–41.
[Alov N.V., Kutsko D.M. Surface composition modification of tungsten higher oxide upon He⁺ ion bombardment. *J. Surf. Investig.* 2008;6(2):225–228. <https://doi.org/10.1134/S1027451012030032>]
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M. Surface composition modification of tungsten higher oxide upon He⁺ ion bombardment. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2012;(3):38–41 (in Russ.).]
37. Alov N., Kutsko D., Spirovova I., Bastl Z. XPS study of vanadium surface oxidation by oxygen ion bombardment. *Surf. Sci.* 2006;600(8):1628–1631. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.052>
38. Алов Н.В., Куцко Д.М. Ионно-лучевое восстановление поверхности высшего оксида ниобия. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010;(3):66–70.
[Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Higher Niobium Oxide. *J. Surf. Investig.* 2010;4(2):232–235. <https://doi.org/10.1134/S1027451010020096>]
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Higher Niobium Oxide. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2010;(3):66–70 (in Russ.).]
39. Khanuja M., Sharma H., Mehta B.R., Shivaprasad S.M. XPS depth-profile of suboxide distribution at the native oxide/Ta interface. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009;169(1):41–45. <https://doi.org/10.1016/j.el-spec.2008.10.004>
40. Алов Н.В., Куцко Д.М. Ионно-лучевое восстановление поверхности высшего оксида тантала. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2011;(3):59–62.
[Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Tantalum Higher Oxide. *J. Surf. Investig.* 2011;5(2):259–262. <https://doi.org/10.1134/S1027451011030037>]
[Original Russian Text: Alov N.V., Kutsko D.M. Ion Beam Reduction of the Surface of Tantalum Higher Oxide. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya = Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011;(3):59–62 (in Russ.).]
41. Pradeep T., Anshup. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*. 2009;517(24):6441–6478. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.195>
42. Кузьмичёва Г.М. Наноразмерные системы с оксидами титана(IV). Получение. Характеризация. Свойства. *Тонкие химические технологии*. 2015;10(6):5–36.

[Kuzmicheva G.M. Nanosized phases with titanium(IV) oxides. Preparation. Characterisation. Properties. *Fine Chem. Technol.* 2015;10(6):5–36 (in Russ.).]

43. Siciliano P. Preparation, characterisation and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method. *Sens. Actuat. B: Chem.* 2000;70(1–3):153–164. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00585-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00585-2)

44. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчо К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Караханов Э.А., Кашапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Коренев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Маргьнов А.Г., Муштафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов Е.В., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С. Функциональные супрамолекулярные системы: дизайн и области применения. *Успехи химии.* 2021;90(8):895–1107. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>

[Antipin I.S., et al. Functional supramolecular systems: design and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2021;90(8):895–1107. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>]

45. Ding P., Chen L., Wei C., Zhou W., Li C., Wang J., Wang M., Guo X., Stuart M.A.C., Wang J. Efficient Synthesis of Stable Polyelectrolyte Complex Nanoparticles by Electrostatic Assembly Directed Polymerization. *Macromol. Rapid Comm.* 2021;42(4):2000635(1–9). <https://doi.org/10.1002/marc.202000635>

46. Stuart M.A.C. Supramolecular perspectives in colloid science. *Colloid Polym. Sci.* 2008;286(8–9):855–864. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1861-7>

47. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale.* 2018;10(27):12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>

48. Grainger D.W., Castner D.G. Nanobiomaterials and nanoanalysis: opportunities for improving the science to benefit biomedical technologies. *Adv. Mater.* 2008;20(5):867–877. <https://doi.org/10.1002/adma.200701760>

49. Montañó M.D., Ranville J., Lowry G.V., Blue J., Hiremath N., Koenig S., Tuccillo M.E., Gardner S.P. *Detection and Characterization of Engineered Nanomaterials in the Environment: Current State-of-the-Art and Future Directions.* Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. 2020.186 p. URL: <https://clu-in.org/download/techfocus/nano/Nano-Gardner-600-r-14-244.pdf>

50. Baer D.R., Engelhard M.H. XPS analysis of nanostructured materials and biological surfaces. *J. Electron Spectrosc.* 2010;178–179:415–432. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.09.003>

51. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Оствальдово созревание в макро- и наноэмульсиях. *Успехи химии.* 2021;90(3):293–323. <https://doi.org/10.1070/RCR4962>

[Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. Ostwald ripening in macro- and nanoemulsions. *Uspekhi khimii = Russ. Chem. Rev.* 2021;90(3):293–323 <https://doi.org/10.1070/RCR4962>]

52. Neoh K.G., Li M., Kang E.-T. Characterization of Nanomaterials/Nanoparticles. In: Kishen A. (Ed.). *Nanotechnology on Endodontics: Current and Potential Clinical Applications.* Switzerland: Springer International Publishing; 2015. P. 23–44. https://doi.org/10.1007/978-3-319-13575-5_3

53. Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. Transient structures and chemical reaction dynamics. *Russ. Chem. Rev.* 2017;86(12):1173–1253. <https://doi.org/10.1070/RCR4754>

54. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асеев С.А. *Структурная динамика: в 2-х т. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2021. Т. 1. 486 с. ISBN 978-5-9221-1936-9. Т. 2. 467 с. ISBN 978-5-9221-1937-5*

[Ischenko A.A., Fetisov G.V. *Structural dynamics: in 2 v.* Moscow: FIZMATLIT; 2021. V. 1. 486 p. ISBN 978-5-9221-1936-9. V. 2. 467 p. ISBN 978-5-9221-1937-5 (in Russ.).]

55. Нгуен М.Т., Нефедов В.И., Чекалкин Н.С., Козловский И.В., Малафеев А.В., Миролубова Н.А., Назаренко М.А. Об интеграции методов формирования и исследования изображений объектов на фоне шумов и помех. *Российский технологический журнал.* 2020;8(2):33–42. <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-2-33-42>

[Nguyen M.T., Nefedov V.I., Chekalkin N.S., Kozlovsky I.V., Malafeev A.V., Mirolyubova N.A., Nazarenko M.A. On the integration of the methods of forming and research of images of objects against the background of noises and interference. *Russ. Technol. J.* 2020;8(2):33–42 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2020-8-2-33-42>]

56. Aseyev S.A., Ischenko A.A., Kompanets V.O., Kochikov I.V., Malinovskii A.L., Mironov B.N., Poydashev D.G., Chekalin S.V., Ryabov E.A. Study of the Processes Induced by Femtosecond Laser Radiation in Thin Films and Molecular-Cluster Beams Using Ultrafast Electron Diffraction. *Crystallogr. Rep.* 2021;66(6):1031–1037. <https://doi.org/10.1134/S106377452106002X>

57. Baer D.R. Guide to making XPS measurements on nanoparticles. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020;38(3):031201. <https://doi.org/10.1116/1.5141419>

58. Krishna D.N.G., Philip J. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Appl. Surface Sci. Adv.* 2022;12:100332(30 p). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>

59. Baer D.R., Gaspar D.J., Nachimuthu P., Techane S., Castner D. Application of surface chemical analysis tools for characterization of nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;396(3):983–1002. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3360-1>

60. Saveleva V.A., Savinova E.R. Insights into electrocatalysis from ambient pressure photoelectron spectroscopy. *Curr. Opin. Electrochem.* 2019;17:79–89. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.03.016>

61. Arble C., Jia M., Newberg J.T. Lab-based ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy from past to present. *Surf. Sci. Rep.* 2018;7(2):37–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.02.002>

62. Вудраф Д., Делчар Т. *Современные методы исследования поверхности: пер. с англ. М.: Мир; 1989. 564 с.*

[Vudraf D., Delchar T. *Sovremennye metody issledovaniya poverkhnosti (Modern Methods of Surface Research)*: transl. from Eng. Moscow: Mir; 1989. 564 p. (in Russ.).]

63. Алов Н.В., Лазов М.А., Ищенко А.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. В кн.: *Аналитическая химия: учебник: в 3-х т. Т. 2. Инструментальные методы анализа. Часть I;* под ред. А.А. Ищенко. Глава 3. С. 191–229. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2019. 472 с. ISBN 978-5-9221-1866-8

[Alov N.V., Lazov M.A., Ischenko A.A. X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Analytical Chemistry: textbook: in 3 v. V. 2. Instrumental methods of analysis. Part 1.* Ischenko A.A. (Ed.). Chapter 3. P. 191–229. Moscow: FIZMATLIT; 2019. 472 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1866-8]

64. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение. *Журн. аналит. химии*. 2002;57(10):1018–1028.
[Shtykov S.N. Chemical Analysis in Nanoreactors: Main Concepts and Applications. *J. Analyt. Chem.* 2002;57(10):859–868. <https://doi.org/10.1023/A:1020410605772>]
[Original Russian Text: Shtykov S.N. Chemical Analysis in Nanoreactors: Main Concepts and Applications. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2002;57(10):1018–1028 (in Russ.).]
65. Троян В.И., Пушкин М.А., Борман В.Д., Тронин В.Н. *Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твёрдого тела*; под ред. В.Д. Бормана. М.: МИФИ; 2008. 260 с. ISBN 978-5-7262-1020-3
[Troyan V.I., Pushkin M.A., Borman V.D., Tronin V.N. *Fizicheskie osnovy metodov issledovaniya nanostruktur i poverkhnosti tverdogo tela (Physical foundations of methods for studying nanostructures and solid surface)*. Borman V.D. (Ed.). Moscow: MEPhI; 2008. 260 p. (in Russ.)]
66. Shtykov S.N. Nanoanalytics: definitions, classification, history and primary advances. In: *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry. Pt. I: Nanoanalytics: Concepts, Elements, and Peculiarities*. Shtykov S.N. (Ed.). Berlin: De Gruyter; 2018. P. 3–52. <https://doi.org/10.1515/9783110542011-001>
67. Штыков С.Н. Наноаналитика. В кн.: *Аналитическая химия: учебник: в 3-х т. Т. 3. Инструментальные методы анализа. Часть 2.*; под ред. А.А. Ищенко. Глава 2. С. 96–128. М.: ФИЗМАТЛИТ; 2020. 504 с. ISBN 978-5-9221-1867-5
[Shtykov S.N. Nanoanalytics. In: *Analytical Chemistry: textbook: in 3 v. V. 3. Instrumental methods of analysis. Part 2*; Ischenko A.A. (Ed.). Chapter 2. P. 96–128. Moscow: FIZMATLIT; 2020. 504 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9221-1867-5]
68. Oswald S. X-ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. John Wiley & Sons; 2013. P. 1–49. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2517>
69. Crist B.V. XPS in industry – Problems with binding energies in journals and binding energy databases. *J. Electron Spectrosc.* 2019;231:75–87. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.02.005>
70. Greczynski G., Hultman L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Prog. Mater. Sci.* 2020;107:100591(46 p.). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591>
71. Bolli E., Kaciulis S., Mezzi A. ESCA as a Tool for Exploration of Metals' Surface. *Coatings*. 2020;10(12):1182(27 p.). <https://doi.org/10.3390/coatings10121182>
72. Hofmann S. *Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2013. 527 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
73. Hüfner S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2003. 661 p.
74. Baer D.R., Artyushkova K., Brundle C.R., Castle J., Engelhard M., Gaskell K., Grant J., Haasch R., Linford M.R., Powell C., Shard A., Sherwood P., Smentkowski V. Practical guides for X-ray photoelectron spectroscopy: First steps in planning, conducting, and reporting XPS measurements. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2019;37(3):031401. <https://doi.org/10.1116/1.5065501>
75. Schalm O., Patelli A., Storme P., Crabbé A., Voltolina S., Feyer V., Terryn H. A dataset of high-resolution synchrotron X-ray photoelectron spectra of tarnished silver-copper surfaces before and after reduction with a remote helium plasma at atmospheric pressure. *Elsevier, Data in Brief*. 2021;35:106872. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.106872>
76. Bagus P., Ilton E., Nelin C. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. *Surf. Sci. Rep.* 2013;68(2):273–304. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001>
77. Powell C.J. Improvements in the reliability of X-ray photoelectron spectroscopy for surface analysis. *J. Chem. Educ.* 2004;81(12):1734–1741. <https://doi.org/10.1021/ed081p1734>
78. Powell C.J., Jablonski A. Surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth. A*. 2009;601(1–2):54–65. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.103>
79. Shard A.G. Detection limits in XPS for more than 6000 binary systems using Al and Mg K α X-rays. *Surf. Interface Anal.* 2014;46(3):175–185. <https://doi.org/10.1002/sia.5406>
80. Jo M. Direct, simultaneous determination of XPS background and inelastic differential cross section using Tougaard's algorithm. *Surf. Sci.* 1994;320(1–2):191–200. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91270-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)91270-X)
81. Seah M.P. Background subtraction: I. General behaviour of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS. *Surf. Sci.* 1999;420(2–3):285–294. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00852-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00852-8)
82. Végh J. The Shirley background revised. *J. Electron Spectrosc.* 2006;151(3):159–164. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2005.12.002>
83. Briggs D., Grant J.T. *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester: IM Publications; 2003. 899 p.
84. Powell C.J. New Data Resources and Applications for AES and XPS (Papers from 6th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-13)). *J. Surf. Anal.* 2014;20(3):155–160. <https://doi.org/10.1384/jsa.20.155>
85. Powell C.J., Jablonski A. Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: current status and perspectives. *J. Electron Spectrosc.* 2010;178–179:331–346. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.004>
86. Powell C.J., Tougaard S., Werner W.S.M., Smekal W. Sample-morphology effects on X-ray photoelectron peak intensities. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2013;31(2):021402(7 p.). <https://doi.org/10.1116/1.4774214>
87. Powell C.J., Werner W.S.M., Smekal W. Sample-morphology effects on X-ray photoelectron peak intensities. II. Estimation of detection limits for thin-film materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2014;32(5):050603(6 p.). <https://doi.org/10.1116/1.4891628>
88. Leckey R. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Solids. In: O'Connor D.J., Sexton B.A., Smart R.S.C. (Eds.). *Surface Analysis Methods in Materials Science. Springer Series in Surface Sciences*. Berlin Heidelberg: Springer; 1993. V. 23. P. 291–300. https://doi.org/10.1007/978-3-662-02767-7_14
89. Doh W. H., Papaefthimiou V., Dintzer T., Dupuis V., Zafeiratos S. Synchrotron Radiation X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool to Resolve the Dimensions of Spherical Core/Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118(46):26621–26628. <https://doi.org/10.1021/jp508895u>
90. Fitch A.N. 2.10 – Synchrotron Methods. In: Constable E.C., Parkin G., Que Jr.L. (Eds.). *Comprehensive Coordination Chemistry III*. Elsevier; 2021. P. 160–182. ISBN 9780081026892. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14660-8>

91. Nemšák S., Shavorskiy A., Karslioglu O., Zegkinoglou I., Rattanachata A., Conlon C.S., Keqi A., Greene P.K., Burks E.C., Salmassi F., Gullikson E.M., Yang S.-H., Liu K., Bluhm H., Fadley C.S. Concentration and chemical-state profiles at heterogeneous interfaces with sub-nm accuracy from standing-wave ambient-pressure photoemission. *Nat. Commun.* 2014;5:5441–5447. <https://doi.org/10.1038/ncomms6441>
92. Фетисов Г.В. Рентгеновские дифракционные методы структурной диагностики материалов: прогресс и достижения. *УФН.* 2020;190(1):2–36. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.10.038435>
- [Fetisov G.V. X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements. *Phys.-Usp.* 2020;63(1)2–32. <https://doi.org/10.3367/UFN.2018.10.038435>]
93. Karslioglu O., Nemsak S., Zegkinoglou I., Shavorskiy A., Hartl M., Salmassi F., Gullikson E.M., Ng M.L., Rameshan Ch., Rude B., Bianculli D., Cordones A.A., Axnanda S., Crumlin E.J., Ross P.N., Schneider C.M., Hussain Z., Liu Z., Fadley C.S., Bluhm H. Aqueous solution/metal interfaces investigated in operando by photoelectron spectroscopy. *Faraday Discuss.* 2015;180:35–53. <https://doi.org/10.1039/c5fd00003c>
94. Kjærøvik M., Hermans A., Dietrich P., Thissen A., Bahr S., Ritter B., Kemnitz E., Unger W.E.S. Detection of suspended nanoparticles with near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017;29(47):474002(9 p.). <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8b9d>
95. Corcoran C.J., Tavassol H., Rigsby M.A., Bagus P., Wieckowski A. Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells. *J. Power Sources.* 2010;195(24):7856–7879. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.018>
96. Brown M. A., Redondo A. B., Sterrer M., Winter B., Pacchioni G., Abbas Z., van Bokhoven J.A. Measure of Surface Potential at the Aqueous–Oxide Nanoparticle Interface by XPS from a Liquid Microjet. *Nano Lett.* 2013;13(11):5403–5407. <https://doi.org/10.1021/nl402957y>
97. Baer D.R., Engelhard M.H., Johnson J.E., Laskin J., Lai J., Mueller K., Munusamy P., Thevuthasan S., Wang H., Washton N. Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: important needs and challenging opportunities. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2013;31(5):050820–050854. <https://doi.org/10.1116/1.4818423>
98. Liu X., Zhang X., Bo V., Li L., Tian H., Nie Y., Sun Y., Xu S., Wang Y, Zheng W., Sun C.Q. Coordination-Resolved Electron Spectrometry. *Chem. Rev.* 2015;115(14):6746–6810. <https://doi.org/10.1021/cr500651m>
99. Sublemontier O., Nicolas C., Aureau D., Patanen M., Kintz H., Liu X., Gaveau M.-A., Le Garrec J.-L., Robert E., Barreda F.-A., Etcheberry A., Reynaud C., Mitchell J.B., Miron C. X-ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014;5(19):3399–3403. <https://doi.org/10.1021/jz501532c>
100. Jiang Z.X., Alkemade P.F.A. The surface transient in Si for SIMS with oblique low-energy O_2^+ beams. *Surf. Interface Anal.* 1999;27(3):125–131. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199903\)27:3<125::AID-SIA490>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199903)27:3<125::AID-SIA490>3.0.CO;2-8)
101. Hajati S., Tougaard S. XPS for non-destructive depth profiling and 3D imaging of surface nanostructures. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010;396(8):2741–2755. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3401-9>
102. Sostarecz A.G., McQuaw C.M., Wucher A., Winograd N. Depth Profiling of Langmuir-Blodgett Films with a Buckminsterfullerene Probe. *Anal. Chem.* 2004;76(22):6651–6658. <https://doi.org/10.1021/ac0492665>
103. Kozole J., Szakal C., Kurczyk M., Winograd N. Model multilayer structures for three-dimensional cell imaging. *Appl. Surf. Sci.* 2006;252(19):6789–6792. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.209>
104. Conlan X.A., Gilmore I.S., Henderson A., Lockyer N., Vickerman J. Polyethylene terephthalate (PET) bulk film analysis using C_{60}^+ , Au_3^+ , and Au^+ primary ion beams. *Appl. Surf. Sci.* 2006;252(19):6562–6565. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.068>
105. Sakai Y., Iijima Y., Takaishi R., Asakawa D., Hiraoka K. Depth Profiling of Polystyrene Using Charged Water Droplet Impact. *J. Surf. Anal.* 2009;15(3):283–286. <https://doi.org/10.1384/jsa.15.283>
106. Galindo R.E., Gago R., Albella J., Lousa A. Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2009;28(4):494–505. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.01.004>
107. Бакалейников Л.А., Домрачева Я.В., Заморянская М.В., Колесникова Е.В., Попова Т.Б., Флегонтова Е.Ю. Послойный рентгеноспектральный микроанализ полупроводниковых структур методом вариации энергии электронного зонда. *Физика и техника полупроводников.* 2009;43(4):568–576.
- [Bakaleinikov L.A., Domracheva Ya.V., Zamoryanskaya M.V., Kolesnikova E.V., Popova T.B., Flegontova E.Yu. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique. *Semiconductors.* 2009;43(4):544–549. <https://doi.org/10.1134/S1063782609040265>]
- [Original Russian Text: Bakaleinikov L.A., Domracheva Ya.V., Zamoryanskaya M.V., Kolesnikova E.V., Popova T.B., Flegontova E.Yu. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov.* 2009;43(4):568–576 (in Russ.).]
108. Jablonski A., Powell C.J. Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2009;27(2):253–261. <https://doi.org/10.1116/1.3071947>
109. Hesse R., Weiß M., Szargan R., Streubel P., Denecke R. Comparative study of the modelling of the spectral background of photoelectron spectra with the Shirley and improved Tougaard methods. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena.* 2013;186:44–53. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.01.020>
110. Tougaard S. Practical guide to the use of backgrounds in quantitative XPS. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021;39(1):011201(22 p.). <https://doi.org/10.1116/6.0000661>
111. Engelhard M.H., Baer D.R., Herrera-Gomez A., Sherwood P. Introductory guide to backgrounds in XPS spectra and their impact on determining peak intensities. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020;38(6):063203(24 p.). <https://doi.org/10.1116/6.0000359>
112. Jain V., Biesinger M.C., Linford M.R. The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans. *Appl. Surf. Sci.* 2018;447:548–553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>

113. Hesse R., Weiß M., Szargan R., Streubel P., Denecke R. Improved peak-fit procedure for XPS measurements of inhomogeneous samples—Development of the advanced Tougaard background method. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2015;205:29–51. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.06.013>
114. Zborowski C., Vanleenhove A., Conard T. Comparison and complementarity of QUASES-Tougaard and SESSA software. *Appl. Sur. Sci.* 2022;585:152758(8 p.). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152758>
115. Briggs D., Seah P. (Eds.). *Practical surface analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester: John Wiley & Sons; 1996. V. 1. 674 p.
116. Sun C.Q. Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Prog. Solid State Ch.* 2007;35(1):1–159. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001>
117. Hill J., Royce D.G., Fadley C.S., Wagner L.F., Grunthaner F.J. Properties of oxidized silicon as determined by angular-dependent X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 1976;44(2):225–231. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(76\)80496-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(76)80496-4)
118. Seah M.P. Intercomparison of silicon dioxide thickness measurements made by multiple techniques: The route to accuracy. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2004;22(4):1564–1571. <https://doi.org/10.1116/1.1705594>
119. Tougaard S. Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2010;178–179:128–153. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.08.005>
120. Tougaard S. Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections. *Surf. Interface Anal.* 1997;25(3):137–154. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199703\)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199703)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L)
121. Tougaard S. Quantification of Nanostructures by Electron Spectroscopy. In: Briggs D., Grant J.T. (Eds.). *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications; 2003. P. 295–343.
122. Iwai H., Hammond J.S., Tanuma S. Recent status of thin film analyses by XPS. *J. Surf. Anal.* 2009;15(3):264–270. <https://doi.org/10.1384/jsa.15.264>
123. Gunter P.L.J., Dejong A.M., Niemantsverdriet J.W., Rheiter H.J.H. Evaluation of take-off angle-dependent XPS for determining the thickness of passivation layers on aluminum and silicon. *Surf. Interface Anal.* 1992;19(1–12):161–164. <https://doi.org/10.1002/sia.740190131>
124. Cole D.A., Shallenberger J.R., Novak S.W., Moore R.L. SiO₂ thickness determination by X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering, transmission electron microscopy, and ellipsometry. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2000;18(1):440–444. <https://doi.org/10.1116/1.591208>
125. Alexander M.R., Thompson G.E., Zhou X., Beamson G., Fairley N. Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminum using XPS. *Surf. Interface Anal.* 2002;34(1):485–489. <https://doi.org/10.1002/sia.1344>
126. Olsson C.-O.A., Landolt D. Atmospheric oxidation of a Nb-Zr alloy studied with XPS. *Corros. Sci.* 2004;46(1):213–224. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00139-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00139-2)
127. Kappen P., Reihls K., Seidel C., Voetz M., Fuchs H. Overlayer thickness determination by angular dependent X-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) of rough surfaces with a spherical topography. *Surf. Sci.* 2000;465(1–2):40–50. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00653-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00653-1)
128. Martin-Concepcion A.I., Yubero F., Espinos J.P., Tougaard S. Surface roughness and island formation effects in ARXPS quantification. *Surf. Interface Anal.* 2004;36(8):788–792. <https://doi.org/10.1002/sia.1765>
129. Cumpson P.J. Thickogram: A method for easy film thickness measurement in XPS. *Surf. Interface Anal.* 2000;29(6):403–406. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200006\)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8)
130. Cui Yi-T., Tougaard S., Oji H., Son J.-Y., Sakamoto Y., Matsumoto T., Yang A., Sakata O., Song H., Hirohara I. Thickness and structure of thin films determined by background analysis in hard X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2017;121(22):225307-1-10. <https://doi.org/10.1063/1.4985176>
131. Tougaard S. Novel Applications of Inelastic Background XPS Analysis: 3D Imaging and HAXPES. *J. Surf. Anal.* 2017;24(2):107–114. <https://doi.org/10.1384/jsa.24.107>
132. Paynter R.W. An ARXPS primer. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009;169(1):1–9. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2008.09.005>
133. Cumpson P.J. Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1995;73(1):25–52. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02270-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(94)02270-4)
134. Oswald S., Oswald F. Computer simulation of angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy measurements for the study of surface and interface roughnesses. *J. Appl. Phys.* 2006;100(10):104504(9 p.). <https://doi.org/10.1063/1.2386938>
135. Oswald S., Oswald F. A promising concept for using near-surface measuring angles in angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy considering elastic scattering effects. *J. Appl. Phys.* 2011;109(3):034305(11 p.). <https://doi.org/10.1063/1.3544002>
136. Herrera-Gomez A., Grant J. T., Cumpson P., Jenko M., Aguirre-Tostado F.S., Brundle C.R., Conard T., Conti G., Fadley C.S., Fulghum J., Kobayashi K., Kövér L., Nohira H., Opila R.L., Oswald S., Paynter R.W., Wallace R.M., Werner W.S.M., Wolstenholme J. Report on the 47th IUVESTA Workshop “Angle-Resolved XPS: The current status and future prospects for angle-resolved XPS of nano and subnano films.” *Surf. Interface Anal.* 2009;41(11):840–857. <https://doi.org/10.1002/sia.3105>
137. Liu Y., Hofmann S., Wang J.Y. An analytical depth resolution function for the MRI model. *Surf. Interface Anal.* 2013;45(11–12):1659–1660. <https://doi.org/10.1002/sia.5319>
138. Yang J., Li W., Wang D., Li Y. Electronic Metal-Support Interaction of Single-Atom Catalysts and Applications in Electrocatalysis. *Adv. Mater.* 2020;32(49):2003300(29 p.). <https://doi.org/10.1002/adma.202003300>
139. Moretti G. Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998;95(2–3):95–144. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00249-7)
140. Moretti G. The Wagner plot and the Auger parameter as tools to separate initial- and final-state contributions in X-ray photoemission spectroscopy. *Surf. Sci.* 2013;618:3–11. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.09.009>
141. Zafeiratos S., Kennou A.A. study of gold ultrathin film growth on yttria-stabilized ZrO₂(100). *Surf. Sci.* 1999;443(3):238–244. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01014-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01014-6)

142. Fu Q., Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 2007;62(11):431–498. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.07.001>
143. Fulghum J.E., Linton R.W. Quantitation of coverages on rough surfaces by XPS: an overview. *Surf. Interface Anal.* 1988;13(4):186–192. <https://doi.org/10.1002/sia.740130404>
144. Werner W.S.M., Chudzicki M., Smekal W., Powell C. Interpretation of nanoparticle X-ray photoelectron intensities. *Appl. Phys. Lett.* 2014;104(24):243106(3 p.). <https://doi.org/10.1063/1.4884065>
145. Frydman A., Castner D.G., Schmal M., Campbell C. A method for accurate quantitative XPS analysis of multimetallic or multiphase catalysts on support particles. *J. Catal.* 1995;157(1):133–144. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1274>
146. Martin J.E., Herzing A.A., Yan W., Li X.-Q., Koel B.E., Kiely C.J., Zhang W.-X. Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles. *Langmuir.* 2008;24(8):4329–4334. <https://doi.org/10.1021/la703689k>
147. Tunc I., Suzer S., Correa-Duarte M.A., Liz-Marzan L. XPS Characterization of Au(Core)/SiO₂ (Shell) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(16):7597–7600. <https://doi.org/10.1021/jp050767j>
148. Diebold U., Pan J.-M., Madey T.E. Growth mode of ultrathin copper overlayers on TiO₂(110). *Phys. Rev. B.* 1993;47(7):3868–3876. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.3868>
149. Sharp J.C., Campbell C.T. Quantitative modeling of electron spectroscopy intensities for supported nanoparticles: The hemispherical cap model for non-normal detection. *Surf. Sci.* 2015;632:L5–L8. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.010>
150. Yang D.Q., Gillet J.N., Meunier M., Sacher E. Room temperature oxidation kinetics of Si nanoparticles in air, determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2005;97(2):24303(6 p.). <https://doi.org/10.1063/1.1835566>
151. Vazquez-Pufleau M.A. Simple Model for the High Temperature Oxidation Kinetics of Silicon Nanoparticle Aggregates. *Silicon.* 2021;13(3):189–200. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00415-3>
152. Gillet J.N., Meunier M. General equation for size nanocharacterization of the core-shell nanoparticles by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(18):8733–8737. <https://doi.org/10.1021/jp044322r>
153. Shard A.G., Wang J., Spencer S.J. XPS Topofactors: Determining Overlayer Thickness on Particles and Fibres. *Surf. Interface Anal.* 2009;41(7):541–548. <https://doi.org/10.1002/sia.3044>
154. Patrone L., Nelson D., Safarov V.I., Sentis M., Marine W. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation. *J. Appl. Phys.* 2000;87(8):3829–3837. <https://doi.org/10.1063/1.372421>
155. Hofmeister H., Huisken F., Kohn B. Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane. *Eur. Phys. J. D.* 1999;9(1–4):137–140. <https://doi.org/10.1007/s100530050413>
156. Werner W.S.M., Smekal W., Powell C.J. *Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis. Version 2.1 User's Guide.* 2017. 134 p. <https://doi.org/10.6028/NIST.NSRDS.100-2017>. Accessed April 01, 2023.
157. Risterucci P., Renault O., Zborowski C., Bertrand D., Torres A., Rueff J.-P., Ceolin D., Grenet G., Tougaard S. Effective inelastic scattering cross-sections for background analysis in HAXPES of deeply buried layers. *Appl. Surf. Sci.* 2017;402:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2017.01.046>
158. Baer D.R., Wang Y.-C., Castner D.J. Use of XPS to Quantify Thickness of Coatings on Nanoparticles. *Micros. Today.* 2016;24(2):40–45. <https://doi.org/10.1017/S1551929516000109>
159. Pauly N., Tougaard S., Yubero F. Modeling of X-ray photoelectron spectra: surface and core hole effects. *Surf. Interface Anal.* 2014;46(10–11):920–923. <https://doi.org/10.1002/sia.5372>
160. Hajati S., Zaporojtchenko V., Faupel F., Tougaard S. Characterization of Au nano-cluster formation on and diffusion in polystyrene using XPS peak shape analysis. *Surf. Sci.* 2007;601(15):3261–3267. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.06.001>
161. Mansilla C., Gracia F., Martin-Concepcion A.I., Espinós J.P., Holgado J.P., Yubero F., González-Elipe A.R. Study of the first nucleation steps of thin films by XPS inelastic peak shape analysis. *Surf. Interface Anal.* 2007;39(4):331–336. <https://doi.org/10.1002/sia.2509>
162. Mourdikoudis S., Pallares R.M., Thanh N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale.* 2018;10(27):12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>
163. Baer D.R. Guide to making XPS measurements on nanoparticles. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2020;38(3):031201. <https://doi.org/10.1116/1.5141419>
164. Baer D.R., Wang Y.-C., Castner D.J. Use of XPS to Quantify Thickness of Coatings on Nanoparticles. *Micros. Today.* 2016;24(2):40–45. <https://doi.org/10.1017/S1551929516000109>
165. Kjærøvik M., Hermanns A., Dietrich P., Thissen A., Bahr S., Ritter B., Kemnitz E., Unger W.E.S. Detection of suspended nanoparticles with near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2017;29(47):474002(9 p.). <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8b9d>

Об авторах:

Ищенко Анатолий Александрович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: aischenko@yasenevo.ru. Scopus Author ID 6701507307, ResearcherID B-2767-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1532-377X>

Лазов Михаил Александрович, к.х.н., ассистент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Миронова Елена Валерьевна, старший преподаватель кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mironova.ev.mitht@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8213-7059>

Путин Алексей Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: putin@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1333-7318>

Ионов Андрей Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна» Российской академии наук (142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2). E-mail: ionov@issp.ac.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2094-1065>

Стороженко Павел Аркадьевич, академик РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (111123, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 38). E-mail: bigpastor@mail.ru. Scopus Author ID 9633186700, ResearcherID D-4645-214

About the authors:

Anatoly A. Ischenko, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: aischenko@yasenevo.ru. Scopus Author ID 6701507307, ResearcherID B-2767-2014, <https://orcid.org/0000-0003-1532-377X>

Mikhail A. Lazov, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lazovm@gmail.com. Scopus Author ID 56466030700, <https://orcid.org/0000-0001-8578-1683>

Elena V. Mironova, Senior Lecturer, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mironova.ev.mitht@yandex.ru. <https://orcid.org/0000-0001-8213-7059>

Alexey Yu. Putin, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: putin@mirea.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1333-7318>

Andrey M. Ionov, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Leading Researcher, Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences (2, Akademika Osip'yana ul., Chernogolovka, Moscow oblast, 142432, Russia). E-mail: ionov@issp.ac.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2094-1065>

Pavel A. Storozhenko, Academician at the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Scientific Director of State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov shosse, Moscow, 111123, Russia). E-mail: bigpastor@mail.ru. Scopus Author ID 9633186700, ResearcherID D-4645-214

*Поступила: 06.06.2022; получена после доработки: 07.11.2022; принята к опубликованию: 27.03.2023.
The article was submitted: June 06, 2022; approved after reviewing: November 07, 2022; accepted for publication: March 27, 2023.*