

## ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ МЕТОДУ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ В УКРАЇНІ

*О. М. Кордубан, В. М. Огенко, Т. В. Крищук*

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна*

*\*e-mail: akord.ignc@gmail.com*

Статтю присвячено проблемам розвитку методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС/XPS) в Україні. Метод РФС є сучасним методом дослідження електронної структури атомів. Метод використовують на всіх етапах синтезу та дослідження матеріалів, функціональні властивості яких визначаються станом поверхні, зарядовими станами атомів, типом функціональних груп або процесами деградації матеріалів. Об'єктами дослідження є каталізatori, покриття, хімічні сенсори, сорбенти, координаційні та металоорганічні сполуки (хімія, матеріалознавство, фармацевтика), стан та склад поверхні (мікроелектроніка), тонкі плівки (оптика), сплави (авіаційна і космічна промисловість), нанопорошки, наноплівки (нанотехнології). Метод є актуальним для реалізації цілеспрямованого синтезу матеріалів. У світі метод XPS є широко поширеним, його інтегровано в інноваційні сектори науки і техніки, а XPS-приладобудування є високотехнологічний бізнесом. В Україні метод практично не представлено, конкуренція в галузі приладобудування відсутня. У статті запропоновано створення на базі НАН України парку унітарних, якісних і доступних за ціною вітчизняних XPS-спектрометрів. Метод XPS потрібен більшості інститутів НАН України з відділень хімії, фізики та астрономії, фізико-технічних проблем матеріалознавства, наук про Землю та всім профільним кафедрам державних університетів. Загалом для України потрібно, як мінімум, 50 спектрометрів. Механізмом реалізації проекту може бути формування державного замовлення на розроблення і виготовлення на основі імпортних і вітчизняних комплектуючих (50:50) партії XPS-спектрометрів і залучення в проект бізнесу. Створення мережі вітчизняних XPS-спектрометрів дозволяє отримати різке збільшення ефективності наукових досліджень у галузі хімії, фізики, матеріалознавства і є однією з умов переходу України до інноваційної економіки.

**Ключові слова:** Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, РФС, ЕСХА, енергоаналізатор, спектрометр.

**ВСТУП.** Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) є одним з основних фізичних методів дослідження поверхні твердого тіла. Авторська назва методу (К. Siegbahn із групою співавторів, Нобелівська премія 1981 р.) – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) [1], сучасна англійська назва – X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Метод XPS у базовому варіанті є сучасним потужним аналітичним методом дослідження, дозволяє отримувати інформацію про зарядові стани атомів при утворенні хімічного зв'язку, проводити кількісний аналіз поверхні, визначати типи функціональних груп, природу хімічного зв'язку [2]. Глибина аналізу методом XPS – 3–7 нм, що робить його актуальним на всіх етапах синтезу або дослідження об'єктів, функціональні властивості яких визначаються станом поверхні, станом міжфазових границь, розподілом фаз та функціональних груп або процесами деградації цих характеристик. Це каталізатори, покриття, хімічні сенсори, сорбенти, координаційні та металлоорганічні сполуки (хімія, матеріалознавство, фармацевтика), стан поверхні (мікроелектроніка), тонкі плівки (оптика), шліфи сплавів (авіаційна та космічна промисловість), нанопорошки, наноплівки, нанотрубки, графени (нанотехнології). В Україні метод XPS практично не представлено.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Нижче як зразок можливостей методу XPS наведено фрагмент результатів синтезу та досліджень паладієвих каталізаторів в ІЗНХ НАН України. Метою синтезу була іммобілізація на поверхні нанооб'єктів металевого ( $\text{Pd}^0$ ) паладію. На рис. 1 представлено спектри Pd3d – внутрішніх рівнів атомів паладію на поверхні

вуглецевих нанотрубок (рис. 1, 1) та на поверхні композитних нанопорошків  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  за трьох режимів синтезу (рис. 1, 2/1–2/3) та двох режимів відновлення паладію (рис. 1, 3/1–3/2).

### Рис. 1, 1. Синтез каталізаторів CNT/Pd

За даними XPS, за синтезу на поверхні вуглецевих нанотрубок паладій іммобілізовано в формі  $\text{PdO}_2$ . На Pd3d-спектрі  $\text{PdO}_2$  відповідає компонента **d** з  $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 337.4 \text{ eV}$  [2–4]. Є необхідність відновлення каталізатора з подальшим контролем XPS.

### Рис. 1, 2/1–2/3. Синтез каталізаторів n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Pd}$

Максимальний відносний вміст металевого паладію на поверхні нанопорошків вдалося отримати в режимі 2/1 (рис.1, 2/1, компонента **a**,  $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 335.1 \text{ eV}$  [3]). Але в основному паладій іммобілізовано на поверхні в формі  $\text{PdO}$  (рис.1, 2/1, компонента **b** ( $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 336.1 \text{ eV}$ )) [2–4]. У режимі 2/2 вклад  $\text{PdO}$  відносно  $\text{Pd}^0$  зростає. В режимі 2/3 паладій іммобілізовано на поверхні тільки як  $\text{PdO}_{1+x}$  (рис.1, 2/3, компонента **c** ( $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 336.6 \text{ eV}$ )) та  $\text{PdO}_2$  (комп. **d**.) [2–4]. В усіх випадках є необхідність відновлення паладію на поверхні каталізатора з подальшим контролем XPS.

### Рис. 1, 3/1–3/2. Відновлення паладію на поверхні n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Pd}$

Максимальний відносний вміст металевого паладію після відновлення поверхні каталізаторів зафіксовано у режимі 3/1 –  $\text{Pd}^0$  (комп. **a**) та  $\text{PdO}_{1+x}$  (комп. **c**). Після відновлення в режимі 3/2 на Pd3d-спектрі з'являються додаткові сигнали від  $\text{PdO}$  (комп. **b**) та  $\text{PdO}_{1+x}$  (комп. **c**). На всіх спектрах присутні компоненти **e** ( $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2} = 338.3 \text{ eV}$ ), які відповідають прекурсорі синтезу  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  [2–4].

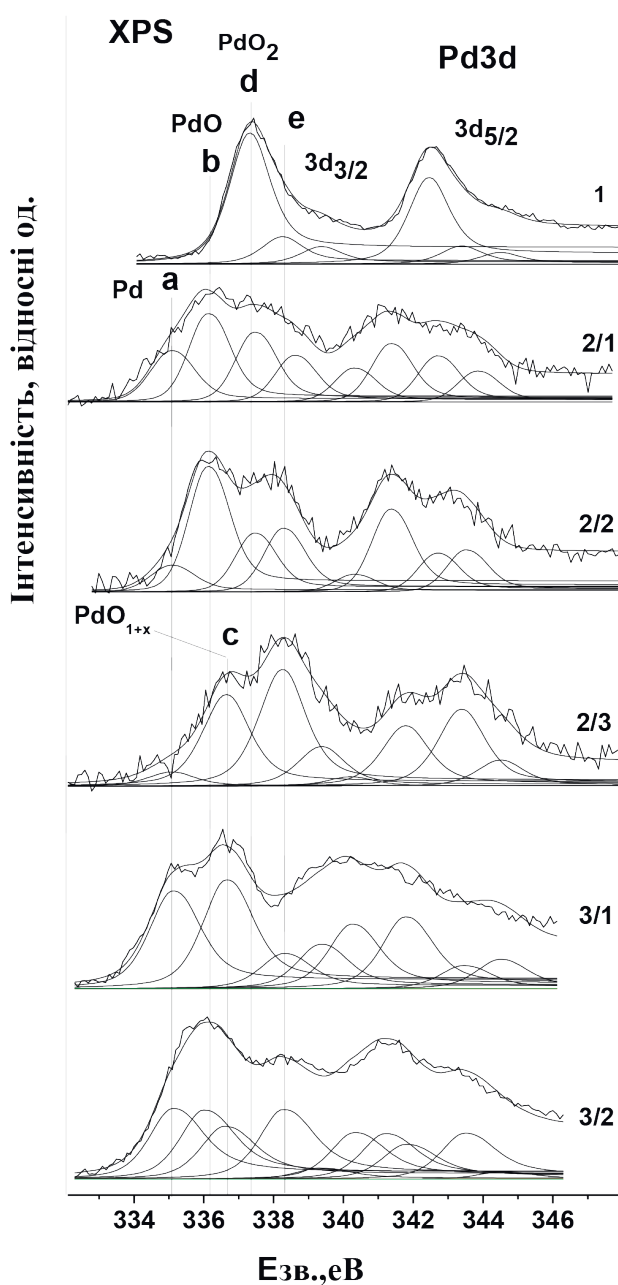


Рис.1 XPS-спектри Pd3d – внутрішніх рівнів атомів паладію на поверхні: вуглецевих нанотрубок (1), композитних нанопорошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C/Pd за різних режимів синтезу (2/1–2/3) та різних режимів відновлення паладію (3/1–3/2).

Із наведених даних видно (рис.1), що метод XPS дозволяє реалізацію цілеспрямованого синтезу.

У світі щорічно проводять маркетингові дослідження [5–7] методу XPS як високорібуткового бізнесу, в яких відображено поточний стан, політика та плани розвитку XPS, тенденції розвитку, конкурентний ландшафт, показники вартості, ціни, доходу та валової маржі, аналіз та стан розвитку ключових регіонів країн, структура витрат, імпорт/експорт обладнання, аналіз попиту послуг XPS, можливість здійснення нових інвестиційних проектів, вплив XPS на ВВП країн. Це є оцінкою методу XPS як безальтернативного для сучасного розвитку науки і промисловості.

На тлі зростання ролі XPS у світі в Україні цей метод практично не представлено. Це може призвести до втрати в середньостроковій перспективі сектору наукового матеріалознавства на міжнародному ринку розподілу праці. Адже метод XPS використовують в реальному часі для контролю всіх етапів за хімічного або фізичного синтезу, і ті наукові групи, які проводять синтези наосліп, у підсумку завжди програють тим, хто робить це на основі об'єктивних даних.

Однією з причин ситуації, що склалася в Україні, є відсутність парку відповідного обладнання. Переважна більшість молодих спеціалістів із методом XPS не знайома. Слід також врахувати і те, що виробники обладнання орієнтовані на ринки розвинутих країн, і мінімальна вартість сучасного базового варіанту XPS-спектрометра складає € 500–600 тис. При цьому сервісні центри в Україні відсутні, а обладнання не має технічної документації для ремонту

(принципові схеми та перелік комплектуючих не входять у комплектацію приладів). Ремонтні роботи проводять або переміщенням функціональних блоків у країну виробника, або відрядженням звідти спеціалістів, і через брак коштів у більшості випадків прилад вибуває з експлуатації на тривалий термін.

Вихід може бути в створенні парку однотипних, простих, якісних та доступних за ціною вітчизняних XPS-спектрометрів для первинного хімічного аналізу та в відкритті сервісного і навчального центрів. XPS потребують більшість інститутів НАН України з відділень хімії, фізики і астрономії, фізико-технічних проблем матеріалознавства, наук про Землю, профільні кафедри державних університетів. Як уже було зазначено, загалом для України потрібно, як мінімум, 50 спектрометрів. Механізмом реалізації проекту може бути формування держзамовлення на 20–30 сучасних і відносно дешевих XPS-спектрометрів для інститутів НАН України і провідних держуніверситетів та залучення до проекту вітчизняного бізнесу.

Ключова особливість проекту – збереження високих технічних характеристик приладу при зменшенні вартості. Це можливо, якщо врахувати, що якість спектральної інформації XPS-спектрометра визначається енергоаналізатором, який є аналогом диспергуючого елементу в оптиці. Таким чином, енергоаналізатор та частину комплектуючих можна імпортувати, а те, що належить до вакуумної системи (вакуумна та шлюзова камери, форвакуумні насоси, системи управління, охолодження, контроль вакууму, напуск інертних газів, відпал вакуумних камер, нагрівання в вакуумі

зразків і відповідні блоки живлення) можна виготовляти в Україні. Те ж саме стосується рентгенівської, іонної та електронної гармат.

Основні вимоги до проекту: високі технічні характеристики спектрометра, доступність за ціною, підвищена надійність електронних компонент через місцеві умови експлуатації (нестабільність живлення, несанкціоновані виключення, зміна фаз), уніфікація з метою зменшення витрат на ремонт, навчання персоналу, можливість виготовлення в Україні. Виконання проекту дозволяє отримати доступний та якісний вітчизняний XPS-спектрометр для первинного хімічного аналізу. При цьому з'являється можливість створення в Україні нового напрямку наукового приладобудування.

Розробка концепції XPS-спектрометра для первинного хімічного аналізу та великовузлове складання на першому етапі виконання проекту можливе на базі Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, де створено Центр колективного користування «ЦККНП „Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія РФС/ЕСХА”».

Співробітники Центру мають успішний досвід модернізації спектрометра «ЕС-2402» в ІМФ НАН України згідно розпорядження Президії НАН України від 17.04.2003 № 260 та від 06.03.2007 № 143. Після встановлення енергоаналізатора, рентгенівської, іонної та електронної гармат (SPECS) було отримано спектрометр із сучасними технічними характеристиками. За період роботи 2007–2015рр. із використанням модернізованого «ЕС-2402» було опубліковано 18 статей в іноземних журна-

лах, зокрема з ІЗНХ – 2 статті [22,29], ІХП – 11 статей [8, 13,14–15,17,19–20, 23–24,27–28], ДФТІ ім. Галкіна – 3 статті [11–12,16,] з іноземними авторами – 2 статті [9–10] та 29 статей у вітчизняних рецензованих журналах.

У 2017 р. у Центрі було виконано запуск модернізованого рентгенівського фотоелектронного спектрометра, зібраного зі списаних спектрометрів типу «ЕС-2402(03)». Всі роботи зі створення спектрометра виконано в короткий термін без залучення бюджетних коштів. На першому етапі модернізації було розроблено сучасну систему управління XPS-спектрометром із програмним забезпеченням і апаратними блоками та замінено енергоаналізатор. У вакуумній системі спектрометра паромасляні насоси було замінено на турбомолекулярні і магніторозрядні. На другому етапі було розроблено пристрій вводу зразків у вакуум та згідно постанови Бюро Президії НАН України від 04.07.2018 № 210 встановлено сучасні турбомолекулярні насоси, безмасляні форвакуумні насоси та прилади контролю вакууму (Agilent).

**ВИСНОВКИ.** Динаміка розвитку XPS у світі свідчить про високий ступінь інтеграції методу в сучасні технологічні процеси. Це є наслідком того, що розвиток і використання XPS у зазначених секторах науки і промисловості є конкурентною перевагою.

Механізмом вирішення проблем розвитку XPS в Україні може бути формування держзамовлення на виготовлення парку вітчизняних спектрометрів та створення умов для появи нового напрямку наукового приладобудування, тепер вже як високотехнологічного бізнесу. Створення мережі вітчизняних XPS-спектрометрів дозволяє

отримати різке збільшення ефективності наукових досліджень у багатьох галузях науки і техніки, що є одним із чинників переходу України до інноваційної економіки.



Написання статті стало можливим в рамках НДР 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально-орієнтованих наносистем, гетероструктур та композитів».

## PROBLEMS OF DEVELOPMENT OF THE METHOD OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY IN UKRAINE

**O. M. Korduban, V. M. Ogenko,  
T. V. Kryshchuk**

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, Akad. Pal-ladin Avenue, 32/34, Kyiv, 03142, Ukraine  
\*e-mail: akord.ignc@gmail.com*

The article is devoted to the development problems of the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) method in Ukraine. XPS is a modern method for studying the electronic structure of atoms. The XPS method is used at all stages of the synthesis and study of materials, the functional properties of which are determined by the state of the surface or interphase boundaries, charge states of atoms and the type of functional groups, and material degradation processes. The objects of study are catalysts, coatings, chemical sensors, sorbents, coordination and organometallic

compounds (chemistry, materials science, pharmaceuticals), surface condition and composition (microelectronics), thin films (optics), alloys (aviation and space industry), nanopowders, nanofilms (nanotechnology). The method is relevant for the implementation of targeted synthesis of materials. In the world, the XPS method is widespread and integrated into innovative branches of science and technology, and XPS - instrumentation - is a high-tech business. In Ukraine, the method is practically not presented, there is no competition in this field of instrumentation. The article proposes the creation on the basis of the National Academy of Sciences of Ukraine a park of unitary, high-quality and affordable domestic XPS-spectrometers and the opening of a service center. The XPS method is necessary for most of the institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine from the departments of chemistry, physics and astronomy, physical and technical problems of materials science, earth sciences and all specialized faculties of state universities. In general, for Ukraine, this is at least 50 spectrometers. The mechanism for the implementation of the project can be the formation of a state order for the development and manufacture of a batch of XPS spectrometers on the basis of imported and domestic components (50:50) and attracting business to the project. Creation of a network of Domestic XPS-spectrometers allows to obtain a sharp increase in the efficiency of scientific research in chemistry, physics, materials science and is one of the conditions for Ukraine's transition to an innovative economy.

**Keywords:** X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCA, energy analyzer, spectrometer.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Siegbahn, K.* ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy; pres. to the Royal Society of Sciences of Uppsala, Dec. 3rd, 1965 // *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis.* – 1967.
2. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – Москва // *Химия.* – 1984.
3. *D. Briggs, M. P. Seach,* Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy // Chichester – New York, John Wiley & Sons Ltd. – 1983.
4. *C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // New York, Perkin-Elmer Corporation. – 1979.
5. World X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Market Research Report 2022 <https://www.egypt-business.com/Ticker/details/1805-World-X-ray-Photoelectron-Spectroscopy-XPS-Market-Research-Report-2022/212473>
6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Market Analysis & Trends to 2025: Kratos Analytical, Thermo Fisher Scientific, ULVAC and Other <http://www.digitaljournal.com/pr/4157778>
7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) Market: Rising Medical and Pharmaceutical Applications to Bolster Growth Prospects <https://www.prnewswire.com/news-releases/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-market-rising-medical-and-pharmaceutical-applications-to-bolster-growth-prospects-619818163.html>
8. *Sulim I. Y., Borysenko M. V., Korduban O. M., Gun'ko V. M.* Influence of silica matrix

- morphology on characteristics of grafted nanozirconia // *Applied Surface Science*. – 2009. – **255**, 17. – P. 7818.
9. *Caricato A. P., Luches A., Martino M., Valerini D., Kudryavtsev Y. V., Korduban A. M., Mulenko S. A., Gorbachuk N. T.* Deposition of chromium oxide thin films with large thermoelectromotive force coefficient by reactive pulsed laser ablation // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2010. – **12**, 3. – P. 427.
  10. *Caricato A. P., Gorbachuk N. T., Korduban A. M., Leggieri G., Luchesm A., Mengucci P., Mulenko S. A., Valerini D.* Structural, electrical, and optical characterizations of laser deposited nanometric iron oxide films // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 2010. – **28**, 2. – P. 295.
  11. *Yashchishyn I. A., Korduban A. M., Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Volkova G. K., Glazunova V. A., Kandyba V. O.* Structure and surface characterization of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Cr_2O_3$  system // *Applied Surface Science*. – 2010. – **256**, 23. – P. 7175.
  12. *Yashchishyn I. A., Trachevsky V. V., Korduban A. M., Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Volkova G. K., Nosolev I. K.* State Peculiarities of Hydrate Shell on the Surface of Nanoparticles of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  under Cr Doping // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2010. – **11**, 1. – P.181.
  13. *Gun'ko V. M., Bogatyrev V. M., Borysenko M. V., Galaburda M. V., Sulim I. Y., Petrus L. V., Korduban O. M., Polshin E. V., Zauychynny Ya. V.* Morphological, structural and adsorption features of oxide composites with silica and titania matrices // *Applied Surface Science*. – 2010. – **256**, 17. – P. 5263.
  14. *Socol G., Gnatyuk Yu., Stefan N., Smirnova N., Korduban O., Djokić V., Sutan C.* Photocatalytic activity of pulsed laser deposited  $TiO_2$  thin films in  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CH_4$  // *Thin Solid Films*. – 2010. – **518**, 16. – P. 46–48.
  15. *Gnatyuk Y., Smirnova N., Korduban O., & Eremenko A.* Effect of zirconium incorporation on the stabilization of  $TiO_2$  mesoporous structure // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – **42**, 6–7. – P. 1276.
  16. *Yashchishyn I. A., Korduban A. M., Trachevsky V. V., Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Volkova G. K., Nosolev I. K.* XPS and ESP spectroscopy of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Cr_2O_3$  nanopowders // *Functional Materials*. – 2010. – **17**, 3. – P. 306.
  17. *Eremenko A., Smirnova N., Gnatiuk Yu., Linnik O., Vityuk N., Mukha Yu., Korduban A.* Silver and gold nanoparticles on sol-gel  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  surfaces: optical spectra, photocatalytic activity, bactericide properties // *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. – 2011. – **3**. – P. 52.
  18. *Krasnyakova T. V., Zhikharev I. V., Mitchenko R. S., Burkhovetski V. I., Korduban A. M., Kryshchuk T. V., Mitchenko S. A.* Acetylene catalytic hydrochlorination over mechanically pre-activated  $K_2PdCl_4$  salt: A study of the reaction mechanism // *Journal of Catalysis*. – 2012. – **288**. – P. 33.
  19. *Linnik O., Petrik I., Smirnova N., Kandyba V., Korduban O., Eremenko A., Socol G., Stefan N., Ristoscu C., Mihailescu I. N., Ssutan C., Malinovschi V., Djokic V., Janakovic D.*  $TiO_2/ZrO_2$  thin films synthesized by PLD in low pressure N-, C- and/or O-containing gases: structural, optical and photocatalytic properties // *Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2012. – **7**, 3. – P.1343.
  20. *Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A.* Gold nanoparticles into  $Ti_{1-x}Zn_xO_2$  Films: synthesis, structure and application //

- Materials Chemistry and Physics. – 2013. – **142**, 1. – P. 318–324.
21. Bykov I. P., Zagorodniy Y. A., Yurchenko L. P., Korduban A. M., Nejezchleb K., Trachevsky V. V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A. Using the Methods of Radiospectroscopy (EPR, NMR) to Study the Nature of the Defect Structure of Solid Solutions Based on Lead Zirconate Titanate (PZT) // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2014. – **61**, 8. – P.1379.
  22. Pirskey Yu., Murafa N., Korduban O. M., Subrt J. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co (III) and Ni(II) // Journal Applied Electrochemistry. – 2014. – **44**, 11. – P. 1193.
  23. Linnik O., Shestopal N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Kandyba V., Kryshchuk T., Socol G., Stefan N., Popescu-Pelin G., Ristoscu C., Mihailescu I. N. Correlation between electronic structure and photocatalytic properties of non-metal doped TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> thin films obtained by pulsed laser deposition method // Vacuum. – 2015. – **114**. – P. 166.
  24. Pylypchuk I. V., Petranovskaya A. L., Gorbyk P. P., Korduban A. M., Markovsky P. E., Ivasishin O. M. Biomimetic Hydroxyapatite Growth on Functionalized Surfaces of Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb Alloys // Nanoscale Research Letters. – 2015. – **10**, 1. – P. 1.
  25. Inshina O., Korduban A., Tel'biz G., Brei V. Synthesis and study of superacid ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide // Adsorption Science & Technology. – 2017. – **35**, 5–6. – P. 439.
  26. Pylypchuk I. V., Gorbyk P. P., Petranovska A. L., Korduban O. M., Markovsky P. E. Formation of biomimetic hydroxyapatite coatings on the surface of titanium and Ti-containing alloys: Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb // Surface Chemistry of Nanobio-materials. – 2016. – P. 193–229.
  27. Linnik O., Chorna N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Stefan N., Ristoscu C., Socol G., Miroiu M., Mihailescu I. Pulsed Laser-Deposited TiO<sub>2</sub>-based Films: Synthesis, Electronic Structure and Photocatalytic Activity // Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms and Applications. – 2016.
  28. Galaguz V., Korduban O., Panov E., Malovanyi S. The use of Raman and XPS-spectroscopy to study the cathode material of LiFePO<sub>4</sub>/C // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2020. – **0**. – P.11.

## REFERENCES

1. Siegbahn, K. ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy; pres. to the Royal Society of Sciences of Uppsala, Dec. 3rd, 1965. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*. 1967.
2. Nefedov V. Y. Renthenoëlektronnaia spektroskopiyia khymycheskykh soedynenyi. Moskva, Khymya. 1984.
3. Briggs D., Seach M. P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Chichester - New York, John Wiley & Sons Ltd*. 1983.
4. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M.. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. *New York, Perkin-Elmer Corporation*. 1979.



5. World X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Market Research Report 2022 <https://www.egypt-business.com/Ticker/details/1805-World-X-ray-Photoelectron-Spectroscopy-XPS-Market-Research-Report-2022/212473>
6. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Market Analysis & Trends to 2025: Kratos Analytical, Thermo Fisher Scientific, ULVAC and Other <http://www.digitaljournal.com/pr/4157778>
7. X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) Market: Rising Medical and Pharmaceutical Applications to Bolster Growth Prospects <https://www.prnewswire.com/news-releases/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps-market-rising-medical-and-pharmaceutical-applications-to-bolster-growth-prospects-619818163.html>
8. Sulim I. Y., Borysenko M. V., Korduban O. M., Gun'ko V. M. Influence of silica matrix morphology on characteristics of grafted nanozirconia. *Applied Surface Science*. 2009. **255** (17):7818.
9. Caricato A. P., Luches A., Martino M., Valerini D., Kudryavtsev Y. V., Korduban A. M., Mulenko S. A., Gorbachuk N. T. Deposition of chromium oxide thin films with large thermoelectromotive force coefficient by reactive pulsed laser ablation. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2010. **12**(3):427.
10. Caricato A.P., Gorbachuk N.T., Korduban A.M., Leggieri G., Luches A., Mengucci P., Mulenko S.A., Valerini D.. Structural, electrical, and optical characterizations of laser deposited nanometric iron oxide films. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 2010. **28**(2):295.
11. Yashchishyn I.A., Korduban A.M., Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Volkova G.K., Glazunova V.A., Kandyba V.O. Structure and surface characterization of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Cr_2O_3$  system. *Applied Surface Science*. 2010. **256**(23):7175.
12. Yashchishyn I.A., Trachevsky V.V., Korduban A.M., Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Volkova G.K., Nosolev I.K.. State Peculiarities of Hydrate Shell on the Surface of Nanoparticles of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  under Cr Doping. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2010. **11**(1):181.
13. Gun'ko V.M., Bogatyrev V.M., Borysenko M.V., Galaburda M.V., Sulim I.Y., Petrus L.V., Korduban O.M., Polshin E.V., Zaulychnyy Ya.V.. Morphological, structural and adsorption features of oxide composites with silica and titania matrices. *Applied Surface Science*. 2010. **256**(17):5263.
14. Socol G., Gnatyuk Yu., Stefan N., Smirnova N., Korduban O., Djokić V., Sutan C.. Photocatalytic activity of pulsed laser deposited  $TiO_2$  thin films in  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CH_4$ . *Thin Solid Films*. 2010. **518**(16), 4648.
15. Gnatyuk, Y., Smirnova, N., Korduban, O., & Eremenko, A. Effect of zirconium incorporation on the stabilization of  $TiO_2$  mesoporous structure. *Surface and Interface Analysis*. 2010. **42**(6-7):1276.
16. Yashchishyn I.A., Korduban A.M., Trachevsky V.V., Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Volkova G.K., Nosolev I.K.. XPS and ESP spectroscopy of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  -  $Cr_2O_3$  nanopowders. *Functional Materials*. 2010. **17**(3): 306.
17. Eremenko A., Smirnova N., Gnatiuk Yu., Linnik O., Vityuk N., Mukha Yu., Korduban A.. Silver and gold nanoparticles on sol-gel  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  surfaces: optical spectra, photocatalytic activity, bactericide

- properties. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. 2011. **3**:52.
18. Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A.. Acetylene catalytic hydrochlorination over mechanically pre-activated  $K_2PdCl_4$  salt: A study of the reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. 2012. **288**: 33.
  19. Linnik O., Petrik I., Smirnova N., Kandyba V., Korduban O., Eremenko A., Socol G., Stefan N., Ristoscu C., Mihailescu I.N., Ssutan C., Malinovschi V., Djokic V., Janakovic D..  $TiO_2/ZrO_2$  thin films synthesized by PLD in low pressure N-, C- and/or O-containing gases: structural, optical and photocatalytic properties. *Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2012. **7**(3):1343.
  20. Linnik O., Smirnova N., Korduban O., Eremenko A.. Gold nanoparticles into  $Ti_{1-x}Zn_xO_2$  Films: synthesis, structure and application. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. **142**(1):318.
  21. Bykov I.P., Zagorodniy Y.A., Yurchenko L.P., Korduban A.M., Nejezchleb K., Trachevsky V. V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A.. Using the Methods of Radio-spectroscopy (EPR, NMR) to Study the Nature of the Defect Structure of Solid Solutions Based on Lead Zirconate Titanate (PZT). *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2014. **61**(8):1379.
  22. Pirskey Yu., Murafa N., Korduban O.M., Subrt J.. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co(III) and Ni(II). *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. **44**(11):1193.
  23. Linnik O., Shestopal N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Kandyba V., Kryshchuk T., Socol G., Stefan N., Popescu-Pelin G., Ristoscu C., Mihailescu I.N.. Correlation between electronic structure and photocatalytic properties of non-metal doped  $TiO_2/ZrO_2$  thin films obtained by pulsed laser deposition method. *Vacuum*. 2015. **114**:166.
  24. Pylypchuk I.V., Petranovskaya A.L., Gorbyk P. P., Korduban A. M., Markovsky P. E., Ivasishin O.M.. Biomimetic Hydroxyapatite Growth on Functionalized Surfaces of Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb Alloys. *Nanoscale Research Letters*. 2015. **10**(1):1.
  25. Inshina O., Korduban A., Tel'biz G., Brei V.. Synthesis and study of superacid  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  mixed oxide. *Adsorption Science & Technology*. 2017. **35**(5-6): 439.
  26. Pylypchuk I.V., Gorbyk P.P., Petranovska A.L., Korduban O.M., Markovsky P.E. Formation of biomimetic hydroxyapatite coatings on the surface of titanium and Ti-containing alloys: Ti-6Al-4V and Ti-Zr-Nb. *Surface Chemistry of Nanobiomaterials*. 2016. 193.
  27. Linnik O., Chorna N., Smirnova N., Eremenko A., Korduban O., Stefan N., Ristoscu C., Socol G., Miroiu M., Mihailescu I. Pulsed Laser-Deposited  $TiO_2$ -based Films: Synthesis, Electronic Structure and Photocatalytic Activity. *Semiconductor Photocatalysis: Materials, Mechanisms and Applications*. 2016. 135.
  28. Galaguz V., Korduban O., Panov E., Malovanyi S. The use of Raman and XPS spectroscopy to study the cathode material of  $LiFePO_4/C$ . *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2020. **0**:11.

Стаття надійшла 10.12.2020