

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный университет»**

На правах рукописи

Манякин Максим Дмитриевич

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ И
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ОЛОВО –
КИСЛОРОД ПО ДАННЫМ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор С.И. Курганский

Воронеж – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Атомная и электронная структура оксидов олова согласно литературным данным.....	11
1.1 Фазовая диаграмма соединений системы Sn–O	11
1.2 Данные по электронной структуре оксидов олова	13
1.2.1 Металлическое олово.....	13
1.2.2 Моноксид олова – SnO	17
1.2.3 Тетрагональная фаза диоксида олова – SnO ₂ (Т).....	24
1.2.4 Орторомбическая фаза диоксида олова – SnO ₂ (О).....	30
1.2.5 Промежуточные оксиды SnO _x	34
1.3 Обзор результатов исследований электронного строения оксидов олова рентгеноспектральным методом XANES	36
1.3.1 Данные по К спектрам поглощения кислорода	37
1.3.2 Данные по L _{2,3} спектрам поглощения олова.....	39
1.3.3 Данные по M _{4,5} спектрам поглощения олова	41
1.4 Обзор литературных данных по тонким пленкам SnO ₂ (Т) (001).....	50
1.5 Выводы, постановка целей и задач диссертации.....	53
Глава 2. Методы исследования электронной структуры твердых тел	55
2.1 Ab initio методы расчета электронной структуры	55
2.1.1 Основные положения теории функционала плотности	55
2.1.2 Вариационный метод Ритца.....	58
2.1.3 Метод линейаризованных присоединенных плоских волн	59

2.1.4 Описание программного пакета Wien2k.....	62
2.1.5 Моделирование пространственной структуры нанопленок	66
2.2 Экспериментальные методы изучения электронной структуры.....	67
2.2.1 Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом	67
2.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	68
2.2.3 Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии	70
2.2.4 Метод XANES	73
2.3 Метод вычисления спектров XANES.....	79
2.3.1 Приближение остовой дырки	80
2.3.2 Анализ спектров XANES методом линейной комбинации	81
2.4 Получение образцов и регистрация XANES спектров.....	82
Глава 3. Результаты расчетов электронной структуры объемных фаз оксидов олова	85
3.1 Электронная структура металлического олова.....	85
3.2 Электронная структура монооксида олова SnO.....	88
3.3 Электронная структура диоксида олова SnO ₂ (Т).....	96
3.4 Электронная структура орторомбической фазы SnO ₂ (О).....	102
3.5 Моделирование XANES спектров оксидов олова	105
3.5.1 Моделирование XANES К спектров кислорода	105
3.5.2 Моделирование XANES L _{2,3} спектров олова	107
3.5.3 Моделирование XANES M _{4,5} спектров олова	114

3.5.4 Анализ атомной и электронной структуры оксидов олова вблизи Sn M _{4,5} края рентгеновского поглощения методом LCF.....	119
3.7 Основные результаты и выводы к Главе 3	130
Глава 4. Результаты расчетов электронной структуры нанопленок β -Sn и SnO ₂ (Т).....	132
4.1 Электронная структура нанопленок β -Sn (001)	132
4.1.1 Строение валентной полосы нанопленок β -Sn (001).....	134
4.1.2 Результаты расчета XANES спектров нанопленок β -Sn (001)	138
4.2 Электронная структура нанопленок SnO ₂ (Т) (001)	143
4.3 Основные результаты и выводы к Главе 4	151
Заключение и выводы из работы.....	153
Список сокращений и условных обозначений.....	155
Список литературы	156

Введение

Актуальность работы

Материалы системы Sn–O характеризуются удачным набором физических характеристик, благодаря чему привлекают к себе значительный научный и практический интерес. Монооксид олова является полупроводником *p*-типа. Этот материал может применяться при производстве прозрачных тонкопленочных транзисторов и в качестве материала анодов в литий-ионных батареях. Диоксид олова – полупроводник *n*-типа, обладающий прозрачностью в видимой области спектра. Благодаря этому SnO₂ находит широчайшее промышленное применение при производстве фотовольтаических приборов, светоизлучающих диодов, плоских дисплеев, прозрачных проводящих покрытий и электродов, а также предлагается к применению при производстве датчиков газа и вакуума.

Важной задачей является модификации электронного строения материалов на основе оксидов олова с целью улучшения их функциональных характеристик. С этой целью активно синтезируются новые материалы системы Sn–O, характеризующиеся пониженной размерностью и отклонением стехиометрии от стабильных значений. Такие материалы требуют тщательного изучения их атомной и электронной структуры, для чего обычно применяются экспериментальные методы рентгеновской и электронной спектроскопии. Однако с интерпретацией результатов подобных исследований часто возникают сложности, объясняющиеся целым рядом причин. Так, например, применяющийся для определения пространственной структуры материалов метод рентгеновской дифракции является объемочувствительным, в связи с чем его применение для исследования наноструктур может привести к ошибочным результатам.

Для характеристики материала часто проводят сравнение его свойств с хорошо изученными и стабильными родственными соединениями, выступающими в роли эталонов. В случае оксидов олова такой подход также

оказывается затруднен. Результаты экспериментальных исследований эталонных материалов: металлического олова, монооксида олова и орторомбической фазы диоксида олова достаточно противоречивы, что связано в первую очередь с трудностями получения химически чистых образцов этих эталонов. Так, например, SnO является метастабильным соединением и в присутствии атмосферы быстро покрывается промежуточным оксидом SnO_{2-x} , присутствие которого сказывается на результатах экспериментов.

Эффективным решением указанных проблем является применение вычислительных методов для изучения электронной структуры оксидов олова. Данный подход лишен указанных выше недостатков и позволяет изучить свойства эталонных материалов и использовать результаты в дальнейшем, для интерпретации экспериментальных данных для самых различных образцов системы Sn–O.

Цели и основные задачи работы

Целью диссертационной работы является установление закономерностей электронного строения оксидов олова на основе расчетов из первых принципов и определение взаимосвязи между электронной структурой и пространственной атомной структурой реальных образцов материалов системы олово – кислород.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. В рамках теории функционала плотности провести расчеты электронной структуры объемных кристаллов металлического олова β -Sn, монооксида олова SnO, тетрагональной и орторомбической фаз диоксида олова SnO_2 (T) и SnO_2 (O).

2. Получить теоретические данные об особенностях тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения вблизи Sn L_3 , Sn $M_{4,5}$ и O K краев для объемных кристаллов β -Sn, SnO, SnO_2 (T), SnO_2 (O).

3. Исследовать эволюцию тонкой структуры спектров XANES Sn $M_{4,5}$ реальных образцов системы Sn–O путем сопоставления с результатами расчетов и дать интерпретацию трансформации фазового состава образцов при термическом отжиге.

4. Провести моделирование электронной структуры нанопленок β -Sn и SnO₂ (T) различной толщины и установить взаимосвязь между электронной структурой и толщиной исследуемой пленки.

5. Провести вычисления спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения для Sn M_{4,5} края в тонких пленках β -Sn и SnO₂ (T).

Научная новизна работы

1. Впервые методом ЛППВ в рамках теории функционала плотности рассчитаны спектры рентгеновского поглощения вблизи Sn L₃, Sn M_{4,5} и O K краев для объемных кристаллов β -Sn, SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O).

2. Предложена методика оценки фазового состава поверхностных слоев материалов системы олово – кислород по форме их экспериментального спектра Sn M_{4,5} путем линейной комбинации рассчитанных из первых принципов спектров эталонных соединений β -Sn, SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O).

3. Показано, что образование фазы моноксида олова в изучаемых образцах сопровождается появлением в экспериментальных спектрах XANES Sn M_{4,5} энергетической особенности при 488 эВ.

4. Впервые методом ЛППВ в приближении GGA проведено моделирование электронной структуры нанопленок металлического олова и диоксида олова (001) в широком диапазоне толщин. Показан процесс эволюции электронного строения нанопленок β -Sn и SnO₂ (T) с ростом их толщины.

5. Впервые предложены модели, описывающие процесс трансформации электронной структуры вблизи поверхности объемных кристаллов β -Sn и SnO₂ (T).

6. Впервые для нанопленок β -Sn и SnO₂ (T) проведено компьютерное моделирование электронной структуры с комбинированием методов слоистой сверхрешетки и остовой дырки.

Научная и практическая значимость работы

В результате исследования объемных кристаллов и нанопленок оксидов олова получены новые научные знания, расширяющие представления об электронном строении и свойствах этих соединений. Рассчитанные спектры

XANES Sn L₃, Sn M_{4,5} и O K могут применяться в качестве эталонов при анализе тонкой структуры экспериментальных спектров реальных образцов соединений Sn–O. Представлена методика оценки фазового состава материалов системы олово – кислород по форме экспериментально зарегистрированного спектра XANES Sn M_{4,5}.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Возможно проведение фазового анализа поверхностных слоев материалов системы олово – кислород по результатам расчетов из первых принципов рентгеновских Sn M_{4,5} спектров поглощения эталонных соединений.

2. Поверхностные слои образцов, полученных путем магнетронного напыления нанопленок олова и их последующего отжига в атмосфере при температуре 450 °С, содержат до 30% фазы орторомбического SnO₂, обычно получаемой при высоких давлениях.

3. Наблюдающаяся в экспериментальных спектрах XANES Sn M_{4,5} энергетическая особенность при энергии 488 эВ связана с плотностью незанятых *p*-состояний монооксида олова, содержащегося в поверхностных слоях образцов SnO_{2-x}.

4. Расчеты пленок в широком диапазоне толщин показывают, что в качестве модельных объектов, описывающих трансформацию электронной структуры вблизи поверхности объемных кристаллов β-Sn и SnO₂ (Т) можно рассматривать пленки толщиной 33,6 Å для β-Sn и 26,1 Å для SnO₂ (Т).

Достоверность полученных результатов основана на корректном применении современных многократно апробированных методов расчета из первых принципов, реализованных в программном пакете Wien2k, в основе которого лежит теория функционала плотности. Полученные теоретические результаты не противоречат друг другу и показывают высокое согласие с имеющимися экспериментальными данными и данными теоретических исследований других авторов.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VII-X Международная конференция «Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий» (Воронеж, 2014, 2015, 2016, 2017); XI, XII, XIV-XVIII Международный семинар «Физико-математическое моделирование систем» (Воронеж, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017); VII-VIII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН» (Воронеж, 2015, 2018); XXII-XXIII Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Владивосток, 2016; Воронеж, 2019); 17 Европейская конференция «Applications of Surface and Interface Analysis: «ECASIA'17» (Франция, Монпелье, 2017), X Международная научно-техническая конференция «Интеллектуально-информационные технологии и интеллектуальный бизнес (ИНФОС-2019)» (Вологда, 2019).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 29 работ, в том числе 6 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ, 23 тезиса докладов в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора

Постановка задач, определение направлений исследований выполнены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Курганским С.И. Все представленные в работе результаты расчетов электронной структуры и спектральных характеристик исследуемых материалов выполнены автором лично. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был существенным. Обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем профессором Курганским С.И., д.ф.-м.н. Турищевым С.Ю., д.ф.-м.н., профессором Домашевской Э.П., к.ф.-м.н., доцентом Дубровским О.И. Основные результаты

работы и выводы получены лично автором. Обработка и анализ полученных данных полностью проводилась лично соискателем.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 174 страницы, включая 76 рисунков, 10 таблиц, список литературы, который содержит 174 наименования, включая публикации по теме диссертации.

Глава 1. Атомная и электронная структура оксидов олова согласно литературным данным

1.1 Фазовая диаграмма соединений системы Sn–O

Синтез новых материалов на основе оксидов олова и изучение их свойств является интересной и актуальной научной задачей, решению которой посвящено большое число публикаций [1, 2]. С практической точки зрения среди всех материалов системы Sn–O наибольший интерес связан с тетрагональной модификацией диоксида олова. Этот полупроводник обладает удачным набором физических характеристик, благодаря чему активно применяется и предлагается к применению в таких областях, как оптоэлектроника, солнечная энергетика, газовая сенсорика и др. Актуальной задачей является такая модификация свойств диоксида олова, которая позволит расширить возможности его промышленного использования. С этой целью синтезируются новые материалы системы олово – кислород, в т.ч. всевозможные наноструктуры: пленки [3], ленты [4], частицы [5] и др. В связи с этим возникает важная практическая задача – контроль стехиометрического и фазового состава получаемых наноматериалов.

Определение фазового состава реального образца SnO_x – задача нетривиальная, по целому ряду причин. Дело в том, что точный вид фазовой диаграммы для системы олово – кислород в настоящее время не известен. Так, в работе [6] была получена экспериментальная фазовая диаграмма Sn–O для диапазона температур от 298 до 1273 К. В [7] представлен гипотетический вид фазовой диаграммы в более широком интервале температур: от 0 до 3500 К. Авторы [8] приводят рассчитанную ими фазовую диаграмму, которая одновременно согласуется с результатами [6] и [7]. Наконец, Окамото в работе [9] уточнил результат, полученный в [8]. Получившаяся фазовая диаграмма (Рисунок 1), по-видимому, на данный момент является наиболее точной. Однако, необходимо отметить, что вопрос о существовании некоторых оксидных фаз в системе Sn–O (например, фаз Sn_2O_3 и Sn_3O_4) является открытым [10].

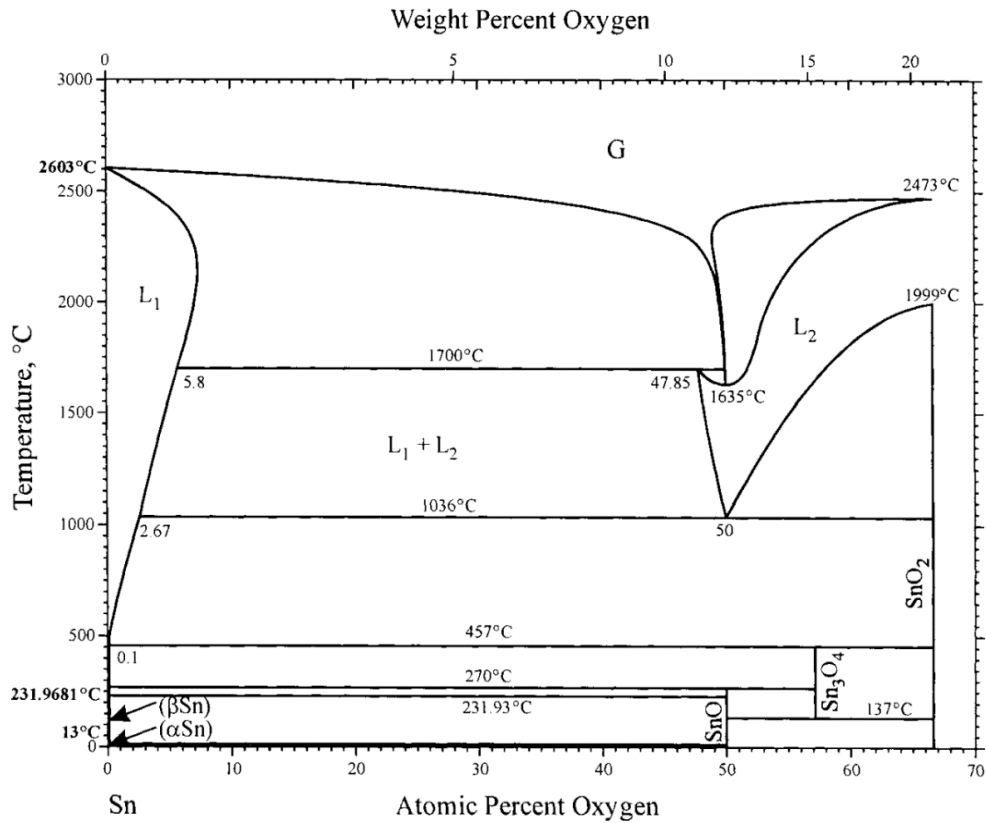


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Sn–O по данным работы [9].

Также определенные затруднения возникают при попытке определения структуры вновь синтезированных наноматериалов SnO_x с помощью классических методов рентгеноструктурного анализа, чувствительных преимущественно к объемным материалам (например, метода рентгеновской дифракции – XRD). В ряде работ [11, 12] применение этого метода привело к противоречивым результатам и не позволило сделать однозначного вывода о пространственной структуре исследованных образцов. Применение метода XRD в [11, 12] показало только наличие фазы SnO_2 в объеме исследованных нанобразцов, в то время как их поверхность по данным других методов исследования сильно отличалась от диоксида олова.

Наконец, диоксид олова при внешнем воздействии склонен к образованию дефектов кристаллической структуры, о чем свидетельствует как экспериментальные данные [13], так и результаты теоретических расчетов [14]. Процесс дефектообразования в свою очередь может приводить к локальной перестройке кристаллической структуры и образованию новых фаз. Как

следствие, в процессе синтеза новых материалов системы Sn–O возможно возникновение неожиданных на первый взгляд фаз. Например, в ряде работ [15, 16] наблюдался рост фазы орторомбического диоксида олова при термодинамических условиях, несвойственных образованию данной фазы [17]. Поэтому одной из целей данной диссертации являлось проведение исследований, способных уточнить динамику фазовых превращений для соединений системы олово – кислород. Данная задача представляется одновременно интересной с научной точки зрения и полезной в практическом отношении. В рамках настоящей работы исследовалось электронно-энергетическое строение только стабильных фаз системы Sn–O, существование и пространственная структура которых не вызывают сомнений: металлическое олово β -Sn, тетрагональный монооксид олова SnO, а также тетрагональная и орторомбическая полиморфные модификации диоксида олова SnO₂ (T) и SnO₂ (O).

1.2 Данные по электронной структуре оксидов олова

1.2.1 Металлическое олово

Олово – 50-й элемент периодической таблицы. Согласно фазовой диаграмме [18] элементарное олово может образовывать две стабильные твердые фазы: «серое олово» и «белое олово», – температура перехода между которыми при нормальном давлении составляет 13.2 °C. Наибольший научный и практический интерес вызывает изучение «белого» олова (β -Sn), поскольку оно является стабильной фазой в широком интервале положительных температур и давлений.

Белое олово обладает тетрагональной объемно-центрированной кристаллической решеткой (Рисунок 2) и характеризуется пространственной группой симметрии $I4_1/amd$. В кристаллической решетке белого олова каждый атом Sn находится в искаженном, но близком к правильному, октаэдрическом окружении другими атомами металла [19]. Расстояние от атома в центре октаэдра до 4 ближайших атомов в его вершинах составляет 3.016 Å, а для 2 других атомов, находящихся в противоположных вершинах октаэдра – 3.175 Å.

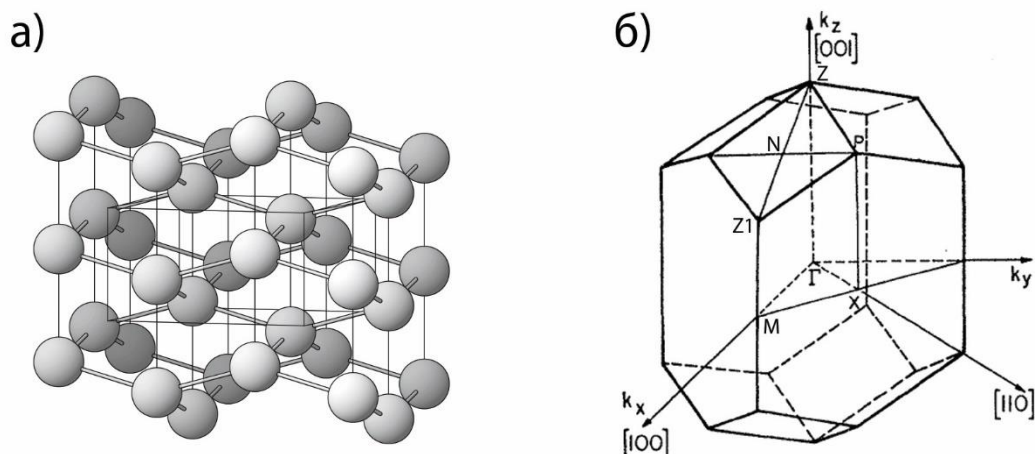


Рисунок 2. Кристаллическая структура (а) и первая зона Бриллюэна (б) металлического олова, по данным работ [19, 20].

Элементарная ячейка β -Sn изображена на Рисунке 2а (выделена линиями). Параметры элементарной ячейки и координаты атомных позиций приведены в Таблице 1. Соответствующая такой кристаллической структуре первая зона Бриллюэна приведена на Рисунке 2б [20].

Таблица 1. Кристаллические параметры β -олова [21].

параметр a, b, Å	5.8192		
параметр c, Å	3.1749		
координаты	x/a	y/b	z/c
Sn 1	0.5	0.25	0.125
Sn 2	0.5	0.75	0.875

Строение валентной зоны β -Sn ранее изучалось экспериментально методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy), в работах [22-24]. В данных работах съемки проводились с использованием излучения от Al K_{α} источника (1486.6 эВ) в условиях высокого вакуума над предварительно очищенными образцами материала. Полученные XPS спектры по форме и положению особенностей на энергетической шкале практически совпадают друг с другом. Вид спектральных кривых из работ [22-24], совмещенных в единой шкале, приведен на Рисунке 3 (кривые 1, 2, 3 соответственно), где за начало отсчета выбрано положение уровня

Ферми. Данные спектры отражают информацию о распределении полной плотности электронных состояний (ПЭС) в валентной зоне.

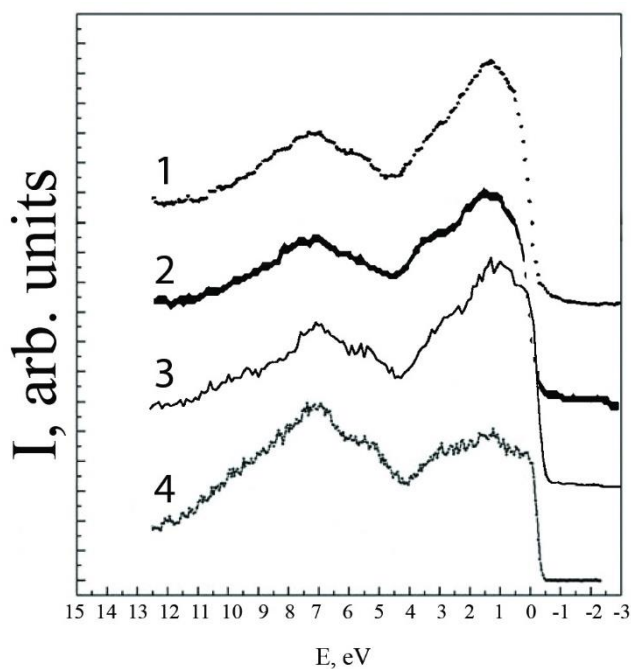


Рисунок 3. Фотоэлектронные спектры валентной полосы металлического олова по данным работ [22-25].

Согласно приведенным данным ширина валентной зоны β -Sn составляет ~ 11.5 эВ. Спектры содержат интенсивный широкий пик вблизи уровня Ферми при энергии ~ -1.5 эВ, локальный максимум при ~ -7.5 эВ и ярко выраженный минимум при ~ -4.5 эВ. Несколько иной результат был получен в работе [25] при исследовании валентной зоны β -Sn методом HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) (кривая 4 на Рисунке 3). В работе [25] для регистрации спектра применялось синхротронное излучение с энергией фотонов 8000 эВ. Основное отличие полученного HAXPES спектра от XPS спектров из работ [22-24] состоит в перераспределении интенсивности между главным и побочным максимумами при ~ -1.5 эВ и ~ -7.5 эВ. Для HAXPES спектра особенности у дна валентной полосы проявляются значительно ярче, чем для XPS спектров.

Белое олово также неоднократно становилось объектом теоретических исследований с использованием различных методов, в частности методами ППВ [26] и ЛППВ [27]. На Рисунке 4 приведены результаты расчета полной плотности электронных состояний (ПЭС), полученные в работах [26, 27].

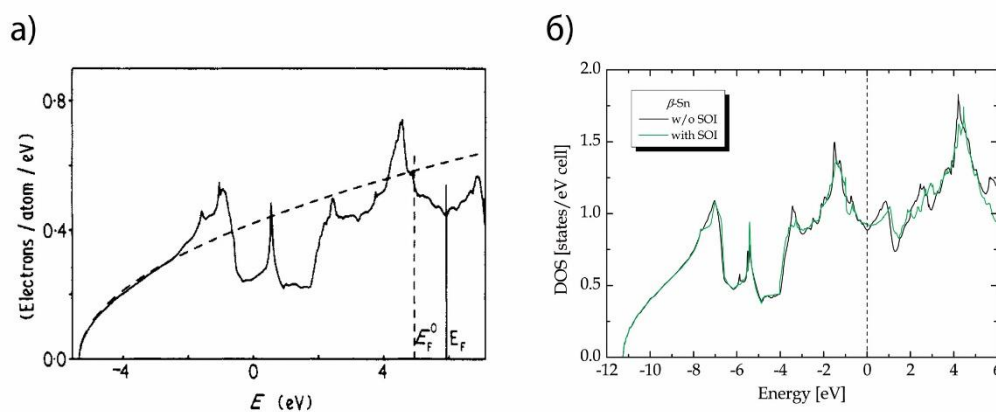


Рисунок 4. Спектры полной ПЭС металлического олова: а) данные работы [26], б) данные работы [27].

Видно, что оба результата практически идентичны и при этом они хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными XPS спектрами. Спектр полной ПЭС β -Sn содержит три выраженных максимума различной интенсивности, вершины которых расположены при ~ -7.5 , -5.5 , -1.5 эВ относительно уровня Ферми. Как отмечается в [26], плотность состояний у дна валентной зоны хорошо соответствует параболическому закону. Хотя результаты работ [26, 27] хорошо согласуются с экспериментальными данными [22-24], они не объясняют наблюдаемых между спектрами XPS [22-24] и HAXPES [25] различий. Для объяснения причины этих различий нужно рассмотреть спектры парциальных плотностей состояний, отражающие вклад, вносимый состояниями различной симметрий в полную плотность состояний. Однако, в работах [26, 27] подобные спектры отсутствуют. Спектры парциальных ПЭС β -Sn были рассчитаны в работах [28, 29], однако использованный авторами слишком малый масштаб представления данных существенно затрудняет их анализ и интерпретацию. Представленные результаты позволяют лишь заключить, что низкоэнергетическая часть валентной зоны состоит почти исключительно из

состояний s -симметрии, в то время как высокоэнергетическая из состояний p -симметрии. По этой причине расчет парциальных ПЭС олова по-прежнему сохраняет свою актуальность.

Также в большом числе работ была рассчитана картина энергетической дисперсии белого олова [20, 26, 27, 30]. Типичная зонная структура β -Sn из работы [26] приведена на Рисунке 5. Видно, что белое олово является проводником электрического тока, поскольку энергетические зоны пересекают уровень Ферми. Валентная зона состоит из двух перекрывающихся, но не пересекающихся частей: низкоэнергетической, лежащей в диапазоне от -11 до -5 эВ и высокоэнергетической от -5 до 0 эВ. Максимум нижней подзоны лежит примерно в точке W зоны Бриллюэна при энергии -3 эВ, в то время как минимум верхней подзоны находится в точке M при энергии -5 эВ. Таким образом, в области перекрывания возможно «перетекание» электронов из одной подзоны в другую с сохранением их энергии и изменением квазиимпульса.

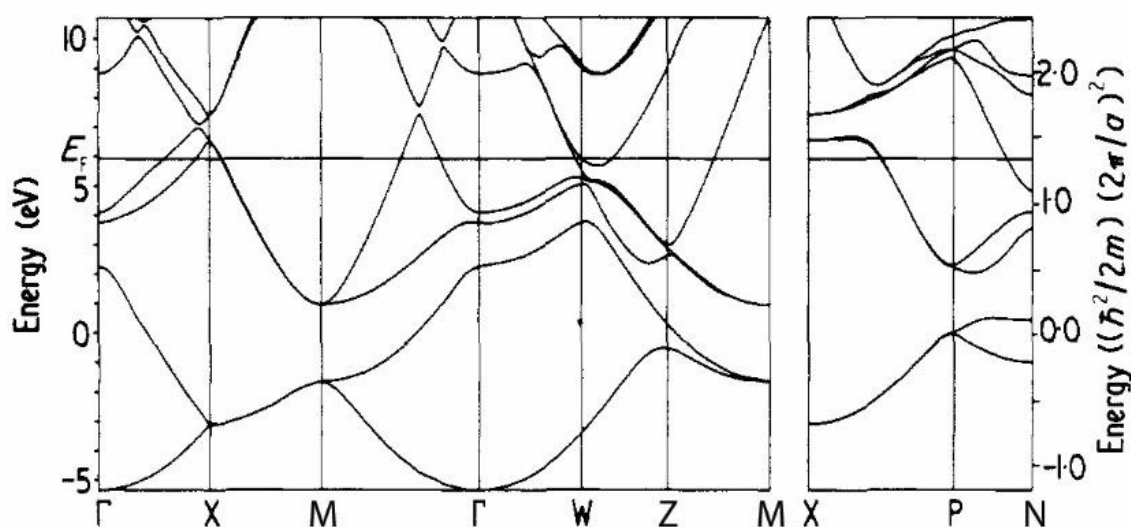


Рисунок 5. Энергетическая зонная структура металлического олова.

1.2.2 Моноксид олова – SnO

При нормальных условиях одной из термодинамически стабильных фаз оксидов олова является моноксид олова – SnO. В природе он встречается в виде

минерала «ромаркита», представляющего собой кристаллы сине-черного цвета. Монооксид олова является полупроводником *p*-типа, в связи с чем тонкие пленки SnO предлагались к применению при производстве прозрачных тонкопленочных транзисторов [31, 32]. Поскольку SnO наравне со SnO₂ является стехиометрическим оксидом, то его можно использовать в качестве эталонного материала при изучении свойств различных промежуточных оксидов олова SnO_x.

Монооксид олова относится к тетрагональной сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии P4/nmm [21]. Он обладает ярко выраженной слоистой структурой, изоструктурной PbO. Кристаллическая структура SnO приведена на Рисунке 6а, соответствующая ей первая зона Бриллюэна – на Рисунке 6б. Параметры элементарной ячейки приведены в Таблице 2.

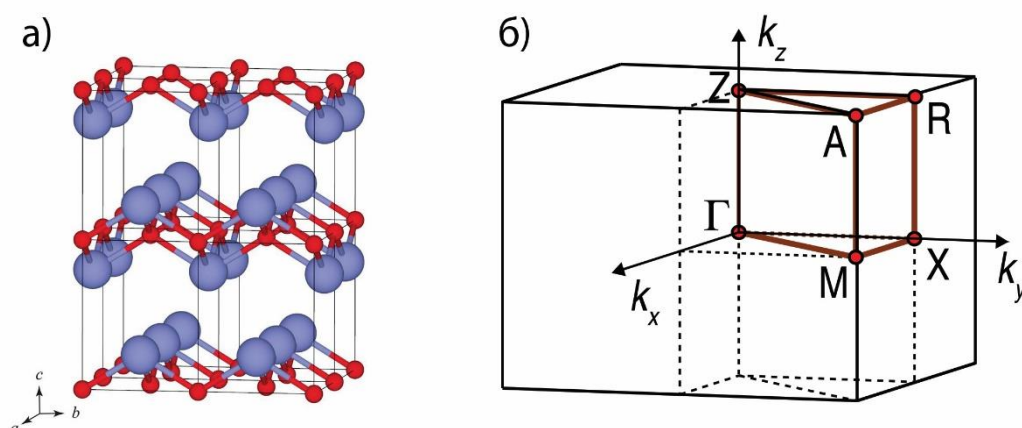


Рисунок 6. а) Кристаллическая структура SnO с обозначенными элементарными ячейками. Атом олова синий, атом кислорода красный. б) Первая зона Бриллюэна SnO с обозначением точек высокой симметрии.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки SnO [21].

параметр a, b, Å	3.7989		
параметр c, Å	4.8410		
координаты	x/a	y/b	z/c
Sn 1	0.25	0.25	0.244
Sn 2	0.75	0.75	0.756
O 1	0.25	0.75	0.0
O 2	0.75	0.25	0.0

На элементарную ячейку SnO приходится 2 формульные единицы. Вдоль кристаллографического направления (001) наблюдается последовательность слоев, каждый из которых содержит по три атомных плоскости: Sn-O-Sn. Расстояние между ограничивающими слои плоскостями атомов олова равно 2.52 Å. Слои взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. Атомы Sn находятся в вершинах регулярных квадратных пирамид, в основаниях которых расположены атомы кислорода. Каждый атом олова связан с четырьмя атомами кислорода, аналогично каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами олова. В структуре SnO расстояние Sn-O равно 2.224 Å., угол O-Sn-O равен 117.3°.

Электронная структура монооксида олова была ранее неоднократно исследована различными теоретическими и экспериментальными методами. Однако между результатами расчетов и экспериментальными данными наблюдаются заметные отличия. Причиной этого скорее всего является неспособность классических расчетных схем в рамках DFT правильно учесть силы Ван-дер-Ваальса, что было показано в работах по моделированию слоистых материалов, например V₂O₅ [33]. Моделирование энергетической структуры SnO было проведено в работах [34-44]. При этом использовались различные методы расчетов: метод LMTO с использованием приближения LDA [34], метод ультрамягкого потенциала [35, 36], эмпирический метод сильной связи [35, 37], метод PAW [38-42] и ЛППВ [43, 44]. При этом в [41] применялась поправка vdW для учета сил Ван-дер-Ваальса, а в [42] рассматривалось влияние различных функционалов (PBE, HSE03, HSE06, GW) на рассчитанное значение ширины запрещенной зоны.

Зонная диаграмма SnO была рассчитана в работах [34-39, 41, 42, 44]. Полученные результаты во многом идентичны, хотя и обладают некоторыми различиями. В качестве типичного примера рассмотрим результат, полученный в работе [41] и представленный на Рисунке 7. На Рисунке 7 приведены зонные диаграммы с отображением вклада парциальных состояний.

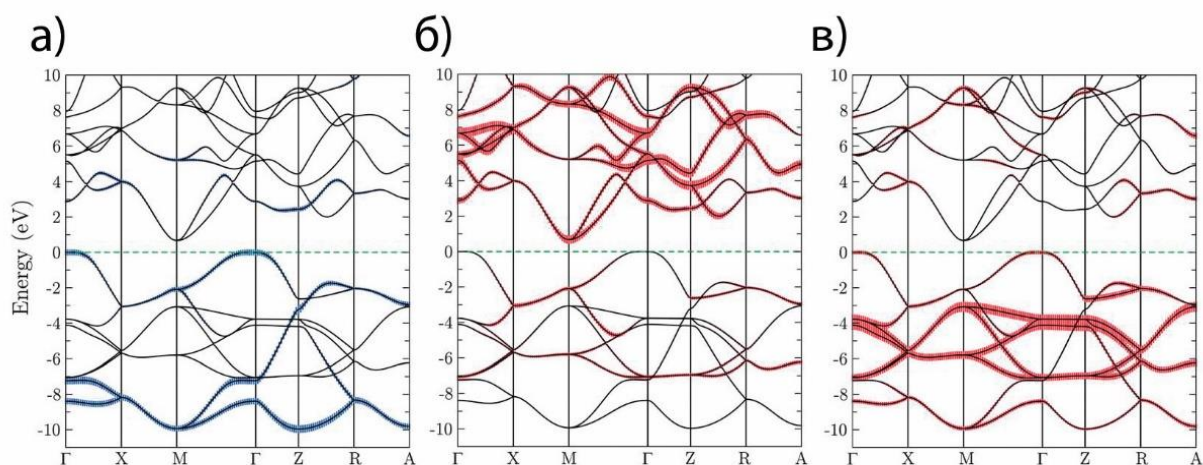


Рисунок 7. Энергетическая зонная диаграмма SnO с отображением вкладов электронных состояний различной природы: а) вклад Sn *s* б) Sn *p* в) O *p*.

Согласно представленным данным, монооксид олова является полупроводником с узкой непрямой запрещенной щелью. Дно зоны проводимости согласно результатам всех рассматриваемых работ лежит в точке M первой зоны Бриллюэна. Потолок валентной зоны находится либо в точке Γ [35, 36, 37], либо немного сдвинут от нее в вдоль направления Γ -M [39, 41]. Ширина фундаментальной запрещенной зоны SnO по данным расчетов лежит в диапазоне от 0.13 эВ [34] и 0.2 эВ [35] до 0.67 эВ [41], хотя в работе [37] была получена даже отрицательная ширина запрещенной зоны, что, очевидно, неверно. По данным работ [34, 36, 39, 43] наименьшая прямая щель составляет ~ 2 эВ, однако в работе [35] было получено значение 2.9 эВ. При этом в различных источниках ее располагают либо в точке Γ [36, 39], либо в точке M [35, 41]. Согласно экспериментальным данным ширина фундаментальной запрещенной зоны SnO составляет 0.7 эВ [31], а оптической равняется 2.5-3.0 эВ [31, 45, 46]. Ширина валентной полосы по данным большинства расчетов составляет ~ 9 эВ, хотя авторы [41] получили результат в 10 эВ, что лучше согласуется с данными XPS спектроскопии.

Расчетные спектры ПЭС SnO, полученные в рамках DFT, также оказываются довольно близкими друг к другу. Рассмотрим результаты (Рисунок

8), полученные авторами [42] с использованием пакета VASP и функционала optB86b-vdW, применяемого для учета сил Ван-дер-Ваальса.

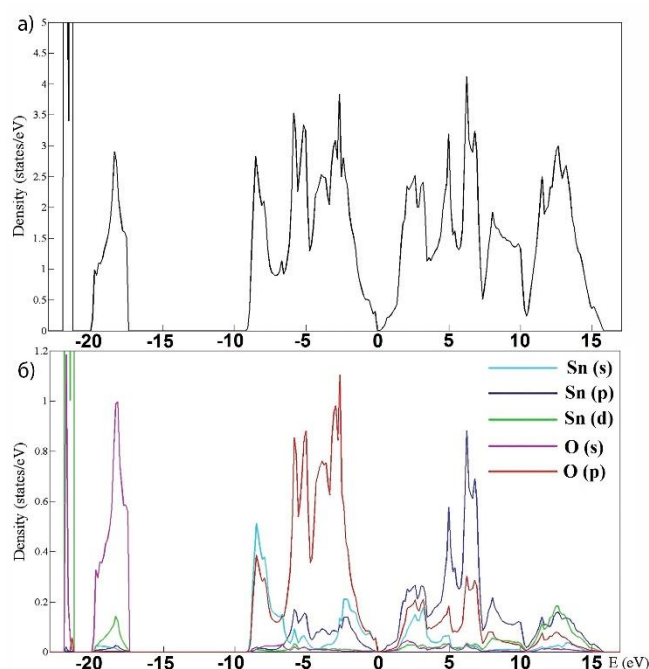


Рисунок 8. Спектр полной (а) и парциальных (б) ПЭС SnO из работы [42].

В спектре ПЭС наблюдаются 4 ярко выраженных максимума, увеличивающих свою интенсивность от дна к потолку валентной зоны, и несколько более слабых максимумов. Такой результат оказывается близок к расчетам [34, 36, 41], но несколько противоречит работам [35, 38, 40, 41, 43], в которых двойной пик при -6 эВ оказывается наиболее интенсивным. Анализируя парциальные ПЭС SnO, весь диапазон валентной области можно условно разбить на 3 участка [39, 41, 42]. В области от -9 до -6 эВ содержатся в основном Sn *s*- и O *p*-состояния. Между -6 и -3 эВ доминируют O *p*-состояния и наблюдается небольшой вклад Sn *p*-состояний. У потолка валентной полосы в области от -3 до 0 эВ вклад вносят как Sn *s*- и *p*-, так и O *p*-состояния, но у самого потолка зоны вклад Sn *p*-состояний пренебрежимо мал. Этот результат хорошо согласуется с представленным на Рисунке 7.

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований электронной структуры SnO методами XPS, NAXPES и XES [23-25, 41, 44, 47]. На Рисунке 9 приведены XPS спектры [23, 24, 47], отражающие информацию о полной ПЭС

SnO. Спектры «1» и «2» [23, 47] весьма близки между собой по форме: их ширина составляет приблизительно 10 эВ, в спектрах наблюдается по 3 хорошо различимых максимума, наиболее интенсивный из которых лежит у потолка валентной зоны. В спектре «3» [24] явно различимы четыре максимума. Эта разница может быть связана с особенностями проведения эксперимента, в частности с отличиями в величине энергетического разрешения: 0.18 эВ в [47] и 0.4 эВ в [24] и разным соотношением сигнал/шум на приведенных спектрах. Авторы указанных работ исследовали полученные различными способами поликристаллические образцы, что также может быть причиной различий.

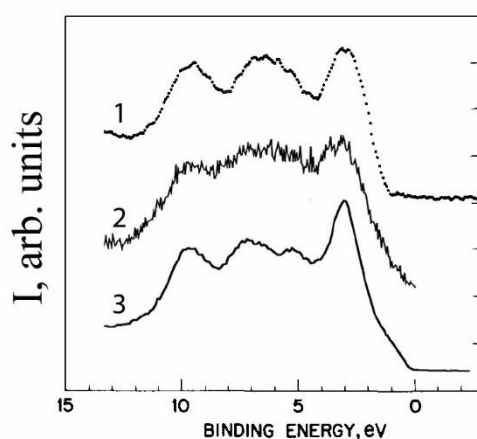


Рисунок 9. XPS спектры SnO, зарегистрированные в работах [23, 24, 47].

Теперь рассмотрим экспериментальные спектры, отражающие распределение парциальных ПЭС. В [48] были получены спектры XPS, XES и НАXPES для пленки монооксида олова, выращенной на иттрий-циркониевой подложке методом импульсного лазерного осаждения (Рисунок 10). На Рисунке 10а приведены спектр XPS, снятый при энергии 1486.6 эВ, и спектры НАXPES, полученные при энергиях в 2 и 4 КэВ. Спектр XPS по форме близок к спектру ПЭС, рассчитанному методом сильной связи [35], но отличается от данных других расчетов и экспериментов. Спектры НАXPES близки друг к другу по форме и по соотношению интенсивностей максимумов. Как и XPS, метод НАXPES отражает информацию о полной плотности состояний, однако при энергии 4 кэВ сечения фотоионизации для Sn 5s- и Sn 5p-состояний оказываются

соответственно в 9.8 и 4.3 раза больше значения сечения фотоионизации O $2p$ -состояний [49].

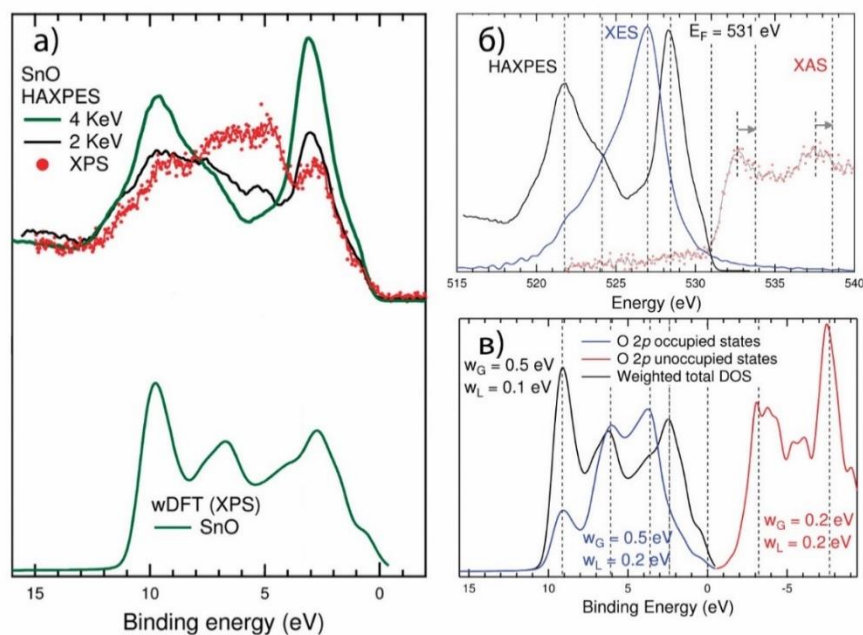


Рисунок 10. Экспериментальные и расчетные HAXPES, XPS и XES спектры валентной полосы SnO из работы [48].

Поэтому спектр HAXPES отражает в основном вклад состояний олова в спектр валентной полосы. Для подтверждения этого утверждения авторы приводят результаты суммирования взвешенных плотностей состояний (Рисунки 10а, 10в). Между результатами наблюдается хорошее согласие по положению особенностей на энергетической шкале, но не по соотношению интенсивностей. Отметим, что в работе [25] был представлен спектр HAXPES SnO снятый при энергии в 8 КэВ, который по своей форме оказывается близок к приведенным на Рисунке 10 спектрам.

Также авторы [48] приводят XES O K спектр, отражающий плотность O $2p$ состояний в валентной зоне (Рисунок 10б). Этот результат хорошо согласуется с аналогичным результатом, полученным в работе [44]. Оба O K XES спектра [44, 48] практически идентичны друг другу. При этом в работе [44] приведено сопоставление между экспериментальной кривой и рассчитанной плотностью p -состояний кислорода, которая совпадает с расчетами, выполненными в работах

[36, 39, 40, 42, 43]. Совместный анализ всех рассмотренных выше данных подтверждает, что Sn $5s$ -состояния вносят вклад у дна и у потолка валентной полосы SnO, а O $2p$ -состояния доминируют в ее центральной части.

1.2.3 Тетрагональная фаза диоксида олова – SnO₂ (Т)

Диоксид олова привлекает к себе наибольший исследовательский интерес среди всех материалов системы Sn–O. Это связано с его термодинамической стабильностью и уникальным набором физических характеристик: диоксид олова одновременно является достаточно хорошим проводником электрического тока и обладает прозрачностью в видимой области спектра [1, 2]. Благодаря этому SnO₂ может применяться в качестве исходного материала при производстве фотовольтаических приборов, светоизлучающих диодов, плоских дисплеев, прозрачных проводящих покрытий и электродов, датчиков газа и вакуума [1, 2]. Изучению свойств SnO₂ и созданию новых функциональных материалов на его основе посвящено значительное число работ.

Монокристаллический диоксид олова (природный минерал касситерит) имеет пространственную структуру типа рутила TiO₂, относится к тетрагональной сингонии и характеризуется группой симметрии $P4_2/mnm$. Согласно экспериментальным данным [21], параметры элементарной ячейки SnO₂ составляют $a = b = 4.7390 \text{ \AA}$ и $c = 3.1877 \text{ \AA}$. Координаты атомных позиций приведены в Таблице 3. Элементарная ячейка (Рисунок 11а) содержит две формульные единицы – два атома олова и четыре атома кислорода. Катион (атом Sn) находится в окружении шести анионов (атомов O), формирующих искаженный октаэдр. Каждый анион в свою очередь окружен тремя катионами. Формальное зарядовое состояние для ионов: Sn⁴⁺, O²⁻. Зона Бриллюэна представляет собой прямоугольный параллелепипед. Ее внешний вид с указанием точек высокой симметрии приведен на Рисунке 11б.

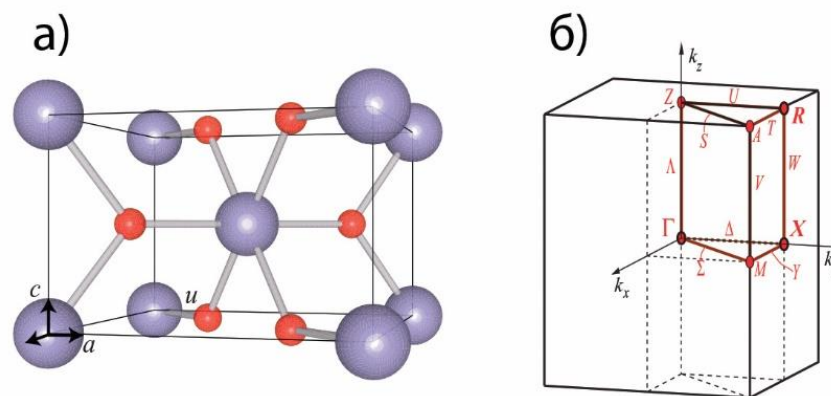


Рисунок 11. Элементарная ячейка (а) и первая зона Бриллюэна (б) SnO_2 . Атом олова сиреневый, атом кислорода красный.

Таблица 3. Координаты атомных позиций для Sn и O в единицах параметров элементарной ячейки SnO_2 (Т) [21].

Атом	x/a	y/b	z/c
Sn	0	0	0
Sn	0.5	0.5	0.5
O	0.306	0.306	0
O	0.694	0.694	0
O	0.194	0.806	0.5
O	0.806	0.194	0.5

Зонная структура SnO_2 многократно становилась объектом моделирования различными теоретическими методами [34, 40, 50-64]. При этом получившиеся результаты (включая и наиболее современные) содержат существенные отличия, касающиеся таких важных аспектов, как тип запрещенной зоны (прямой или непрямой) и ее ширина, ширина валентной зоны, число и порядок следования субвалентных зон. Так, согласно более ранним расчетам [51-54] SnO_2 имеет непрямую запрещенную зону: потолок валентной полосы находится в точке R, а дно зоны проводимости – в точке Γ . Подобные результаты были получены с использованием разных расчетных схем: ППВ [51], ЛМТО [52], ПСВ [53, 54]. Согласно же более современным расчетам запрещенная зона имеет прямой

характер в точке Г. Об этом свидетельствуют результаты, полученные методом FP-LMTO + LDA в работе [34], методом псевдопотенциала [55], DFT + потенциал V3LYP [56], ЛППВ [57], PAW [40] и различными методами во многих других работах [58-63]. Также разное значение в расчетах принимает и ширина запрещенной зоны. В публикациях встречаются минимальные значения E_g равные 0.65 [60] и 0.69 [40], и максимальные 3.69 [52], 3.8 [64] эВ. Такой разброс результатов безусловно связан с применением разных методов расчета и использованием различных обменно-корреляционных функционалов. Известные экспериментальные результаты свидетельствуют, что SnO₂ является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны равной ~ 3.6 эВ [65] – 3.65 эВ [66]. В наиболее современных работах расчеты произведены с использованием гибридных функционалов, например, в [62] применялся функционал HSE06. Получившееся значение $E_g=3.5$ эВ очень хорошо совпадает с приведенными выше экспериментальными результатами. В ряде работ выполнялись расчеты с использованием модифицированного потенциала Бэки-Джонсона (mBJ) [67], который во многих случаях дает значения E_g близкое к эксперименту. Применение потенциала mBJ в программном пакете Wien2k позволило получить E_g SnO₂ равное 2.63 в работе [68], 2.86 эВ в [63] и 3.20 в [59]. Причина таких различий в величине E_g кроется, по-видимому, в выборе различных параметризаций потенциала mBJ.

Кроме ширины запрещенной зоны в расчетных статьях также разнятся и данные по ширине валентной зоны: от ~ 4.5 эВ [51, 69] до ~ 10.5 эВ [64]. Наиболее часто встречающееся в литературе значение ~ 8 – 9 эВ [34, 55, 56, 58-60, 62, 63], достаточно близко к экспериментальным данным в ~ 9 эВ [23, 24, 58, 70, 71]. Применение потенциала mBJ приводит к уменьшению ширины валентной полосы в среднем на 1 эВ, до ~ 7 эВ [59, 63, 68]. В работе [59] было показано, что подобное поведение характерно также для оксидов индия, кадмия и цинка. Типичная картина, иллюстрирующая прямую зонную структуру SnO₂ из работы [58], приведена на Рисунке 12.

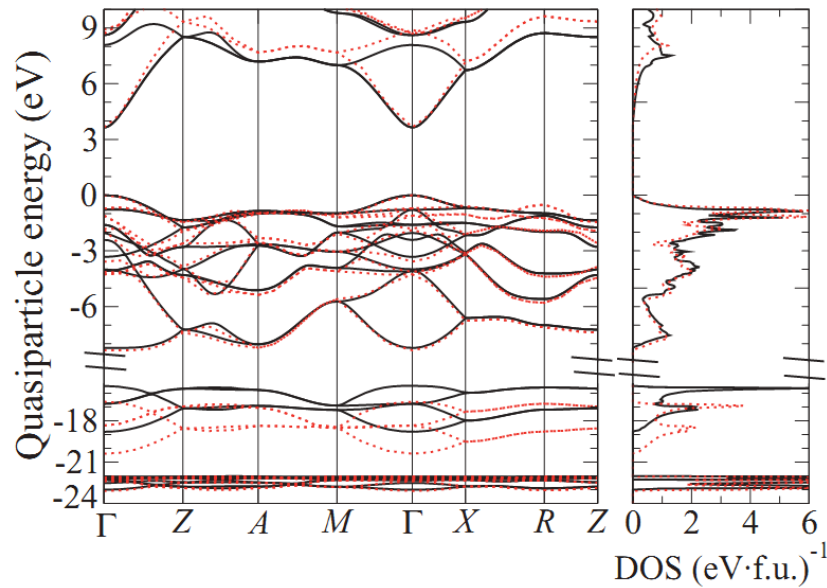


Рисунок 12. Зонная диаграмма и спектр полной ПЭС SnO_2 из работы [58].

Валентная полоса диоксида олова содержит 12 энергетических зон. В центральной части валентной области и вблизи ее дна наблюдается сильная дисперсия в направлениях Γ -Z, Γ -M, Γ -X зоны Бриллюэна. Напротив, у потолка валентной полосы энергетические зоны имеют практически плоский характер. Дно зоны проводимости на направлениях Γ -M, Γ -X демонстрирует поведение, характерное для свободных электронов [53, 54]. Как отмечают авторы работы [68], это должно приводить к меньшим величинам эффективных масс электронов по сравнению с эффективными массами дырок, что качественно подтверждается расчетами [58, 60]. Также на Рисунке 12 зонной диаграмме сопоставлен спектр полной ПЭС диоксида олова. Валентная полоса обладает характерной трехступенчатой структурой с возрастанием интенсивности от дна к потолку зоны. Наиболее интенсивный максимум вблизи потолка валентной зоны соответствует плоским зонам на зонной диаграмме. Подобная форма спектра полной ПЭС SnO_2 (Т) наблюдается абсолютно во всех расчетах [50-63]. Рассмотрим типичные спектры парциальных ПЭС SnO_2 , полученные в [72] (Рисунок 13).

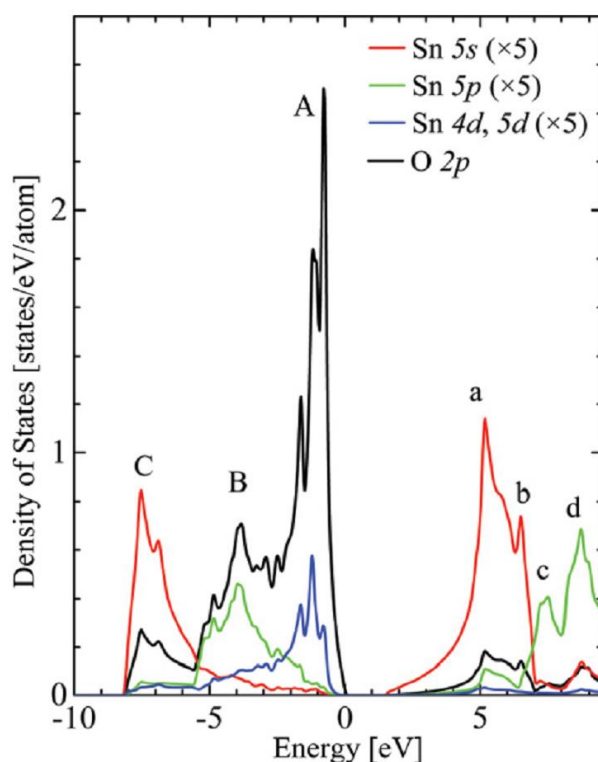


Рисунок 13. Спектр парциальных ПЭС SnO_2 из работы [72].

Доминирующий вклад в ПЭС валентной полосы вносят p -состояния кислорода, которые определяют по сути всю тонкую структуру спектра валентной зоны. Спектр имеет трехкомпонентную структуру, с максимумами при -7.5 , -4 , -1 эВ относительно потолка валентной зоны. Состояния олова также оказываются разделены на три заметные области. У дна валентной зоны значительный вклад вносят Sn s -состояния, в центральной области – Sn p -состояния, а вблизи потолка валентной полосы Sn d -состояния. Причем в каждой из областей спектр указанных состояний олова по форме воспроизводит спектр p -состояний кислорода, что может свидетельствовать о сильных эффектах гибридизации между O p - и Sn s - и p -состояниями [58, 73]. Дно зоны проводимости образовано в основном Sn $5s$ -состояниями.

Теперь покажем, как рассмотренные результаты расчетов согласуются с известными экспериментальными данными. Полная ПЭС SnO_2 в валентной области была исследована экспериментально методом XPS [23, 24, 71]. В указанных работах использовался Al K α источник рентгеновского излучения с

энергией 1486.6 эВ. Во всех случаях XPS спектр имеет трехпиковую структуру, отлично согласующуюся с результатами расчетов полной ПЭС (Рисунок 14а).

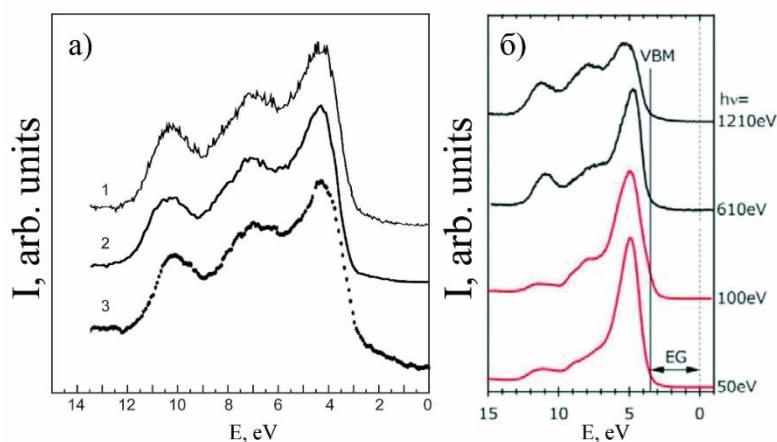


Рисунок 14. а) XPS спектры валентной полосы SnO_2 , полученные в работах 1 – [71], 2 – [24], 3 – [23]. б) XPS спектры валентной полосы SnO_2 из работы [74].

В работе [74] была показана трансформация структуры спектра валентной полосы при варьировании энергии облучающего образец пучка (Рисунок 14б). При уменьшении энергии фотонов форма спектра становится более гладкой, а низкоэнергетические максимумы проявляются значительно слабее. Этот результат хорошо согласуется с зарегистрированными в работе [75] UPS спектрами SnO_2 . Также в работе [74] были приведены величины сечений фотоионизации для состояний олова и кислорода в SnO_2 в зависимости от энергии падающих фотонов. Представленные данные свидетельствуют, что при $h\nu < 100$ эВ экспериментальный спектр отражает почти исключительно парциальную плотность O $2p$ -состояний. Именно поэтому форма спектра, зарегистрированного при малых значениях $h\nu$ оказывается близка к рассчитанному вкладу O $2p$ -состояний в полную ПЭС (Рисунок 13) и к экспериментальному O K спектру рентгеновской эмиссии. Данные по экспериментальной XES спектроскопии O K-уровня в SnO_2 , позволяющие непосредственно оценить вклад $2p$ состояний кислорода в формирование спектра валентной зоны, приведены в работах [72, 74]. Форма обоих спектров идентична. Зарегистрированный в работе [76] O K XES спектр SnO_2 приведен на Рисунке 15.

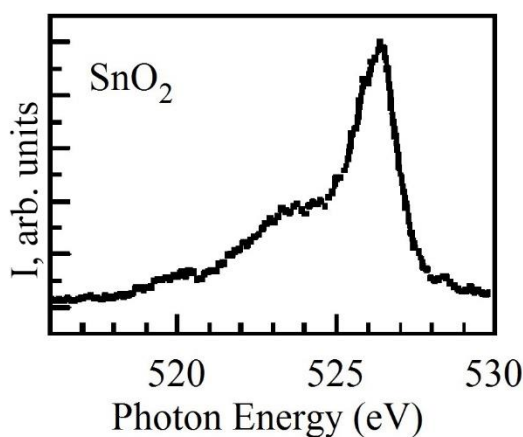


Рисунок 15. О К XES спектр SnO₂ из работы [76].

1.2.4 Орторомбическая фаза диоксида олова – SnO₂ (O)

Кассетерит является наиболее распространенной, но не единственной кристаллической формой диоксида олова. Согласно ряду экспериментальных [17, 77] и теоретических [78-80] работ при приложении внешнего давления SnO₂ испытывает последовательность полиморфных превращений, которая в общем виде представлена в Таблице 4.

Таблица 4. Последовательность полиморфных превращений для SnO₂.

Тип кристаллической структуры	Сингония	Группа симметрии	Внешнее давление, ГПа
TiO ₂	Тетрагональная	P4 ₂ /mm	0
CaCl ₂	Орторомбическая	Pnm	11.8 [17] 12 [78], 13.6 [77]
α-PbO ₂	Орторомбическая	Pbcn	12.5 [17], 17 [78]
FeS ₂	Кубическая	Pa3 ⁻	17 [78], 21 [17], 28.8 [77]
ZrO ₂	Орторомбическая	Pbca	28 [78], 50 [77]

Представленные в работах [17, 77-80] результаты содержат заметные отличия. Достаточно сильно различаются значения внешних давлений, при которых происходят фазовые переходы. Кроме того, не до конца установлена

последовательность фазовых переходов. В частности, авторы работы [77] не наблюдали орторомбическую фазу $\alpha\text{-PbO}_2$, в то время, как авторы [17] и [78] сумели ее получить. Для нас же именно фаза $\alpha\text{-PbO}_2$ представляет наибольший интерес. Хотя согласно результатам большого числа работ для получения орторомбической фазы необходимо значительное внешнее давление – 12.5 ГПа [17], 15.8 ГПа [81], 17 ГПа [78], в целом ряде других работ наблюдалось образование данной фазы при обычном давлении. В работе [82] проводилось поэтапное термическое окисление аморфных пленок SnO на атмосфере при трех значениях температур: 300 °С, 700 °С, 1150 °С. При 300 °С пленка содержала фазу кристаллического монооксида олова, но уже при 700 °С в пленке наблюдалось образование орторомбической фазы SnO₂, которая полностью трансформировалась в тетрагональный SnO₂ при 1150 °С. Появление $\alpha\text{-PbO}_2$ фазы в пленке было неожиданным для авторов [82]. Аналогично, в работах [83, 84] без приложения внешних давлений были синтезированы образцы, содержащие орторомбическую фазу SnO₂. Для этого в [83] порошок из допированных железом наночастиц SnO₂ подвергался облучению пучком высокоэнергетических электронов, а в [84] проводилось термическое окисление смеси металлического Sn и SnO. Наконец, в работе [85] проводилось изучение фазового состава 100 нм пленок олова, термически окисленных на воздухе. Согласно полученному результату, окисление пленки олова начинается с образования тетрагонального монооксида олова, который с повышением температуры отжига превращается в нестабильный орторомбический диоксид олова, переходящий, в свою очередь, в стабильный тетрагональный диоксид олова. Однако полного превращения орторомбического высшего оксида олова в тетрагональный не происходит вплоть до температуры отжига в 700 °С.

Из приведенных выше данных следует, что орторомбическую фазу SnO₂ можно синтезировать различными способами, не связанными с приложением высокого внешнего давления. Отметим, что, по мнению авторов работы [82], ключевую роль в образовании орторомбической фазы SnO₂ играет монооксид

олова, выступающий в качестве прекурсора. Это в принципе согласуется с данными работ [84, 85], где в качестве исходного материала также использовался SnO.

Большинство работ, посвященных исследованиям орторомбической фазы SnO₂, носят экспериментальный характер. Теоретические расчеты структуры и свойств орторомбической фазы SnO₂ проводились в работах [78-80]. При этом использовались различные теоретические методы расчетов, приближения и программные пакеты: пакет CRYSTAL03 и функционал B3LYP в [78], пакет Wien2k и приближения GGA-PBE и mBJ в [79], пакет VASP в [80].

Отметим, что хотя параметры элементарной ячейки орторомбического SnO₂ были определены еще в 1975 г. в работе [81], координаты атомов в ячейке долгое время оставались неизвестными, что отмечено в 2002 г. в [84]. По этой причине основное внимание в расчетных публикациях [78-80] уделяется именно определению параметров кристаллической структуры материала и значениям давлений, при которых происходят фазовые переходы. Данные, полученные в работах [78-80], сведены в Таблицах 5, 6 вместе с данными экспериментальных работ [17, 81].

Таблица 5. Параметры кристаллической решетки орторомбического SnO₂.

a, Å	b, Å	c, Å	работа	год
4.714	5.727	5.214	[81]	1975
4.744	5.707	5.209	[17]	1997
4.707	5.710	5.246	[78]	2007
4.737	5.746	5.279	[79]	2013
4.785	5.822	5.306	[80]	2014

Таблица 6. Координаты атомов орторомбического SnO₂.

	Работа [78]		Работа [79]		Работа [80]	
	Sn	O	Sn	O	Sn	O
X	0.000	0.277	0.000	0.269	0.000	0.270
Y	0.165	0.388	0.164	0.393	0.165	0.393
Z	0.250	0.418	0.250	0.422	0.250	0.422

Элементарная ячейка и первая зона Бриллюэна орторомбического SnO₂ приведена на Рисунке 16.

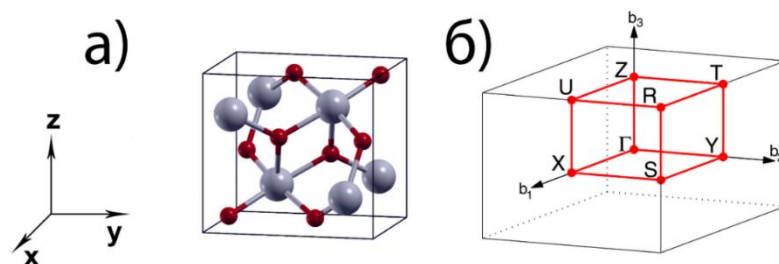


Рисунок 16. Элементарная ячейка (а) и первая зона Бриллюэна (б) орторомбического SnO_2 из работы [86]. Атом олова сиреневый, атом кислорода красный.

Согласно [78], в структуре SnO_2 (O) катион (Sn) обладает шестью связями и расположен в центре сильно искаженного октаэдра. Структура характеризуется тремя различными межатомными расстояниями Sn – O: 2.025, 2.057 и 2.090 Å.

Расчеты электронной структуры SnO_2 (O) малочисленны и касаются в основном оценки ширины запрещенной зоны. По данным [79] SnO_2 (O) обладает прямой запрещенной зоной шириной 1.162 эВ при использовании приближения GGA и 3.222 эВ при использовании mBJ. При этом величина E_g для орторомбического SnO_2 несколько больше, чем для тетрагонального: 0.832 эВ и 2.760 эВ для приближения GGA и mBJ соответственно. Такая же тенденция следует из результатов, представленных в [78]: для SnO_2 (T) $E_g=3.5$ эВ, а для SnO_2 (O) – 3.8 эВ. Что касается результатов расчетов спектров ПЭС и зонной структуры SnO_2 (O), то из перечисленных выше работ они приведены только в [78] и обладают малой визуальной информативностью (Рисунки 17, 18).

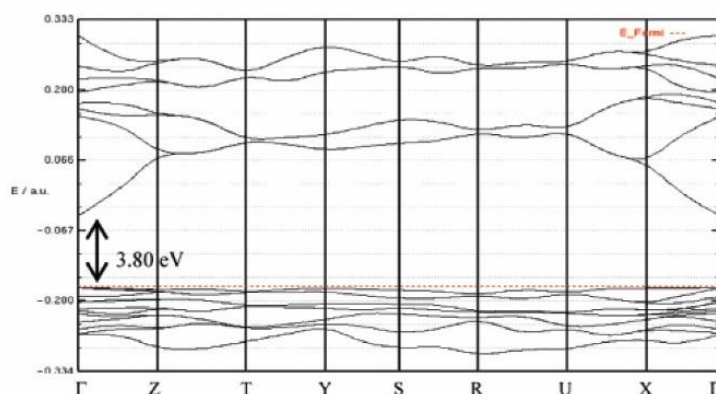


Рисунок 17. Зонная диаграмма орторомбической фазы SnO_2 из работы [78].

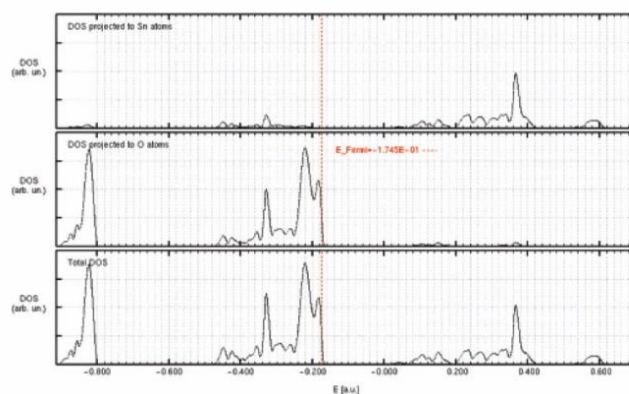


Рисунок 18. Спектры ПЭС орторомбической фазы SnO_2 из работы [78].

Ширина валентной полосы SnO_2 (O) согласно [78] составляет ~ 8.7 эВ, что достаточно близко к ширине валентной зоны для кассетерита. Потолок валентной полосы расположен в точке Γ , а дно валентной полосы – в точке R. Спектр ПЭС валентной зоны SnO_2 (O), как и для SnO_2 (T) характеризуется тремя выраженными областями. Однако центральная область демонстрирует присутствие интенсивного максимума, нехарактерного для тетрагональной фазы. Главный максимум вблизи потолка валентной зоны в спектре оказывается раздвоен. Спектры локальных парциальных ПЭС в работе [78] не приведены.

Другой теоретической работой, содержащей результаты расчетов спектров ПЭС SnO_2 (O) является [86]. В данной работе моделирование электронного строения SnO_2 (O) было проведено методом псевдопотенциала. Полученный результат в целом неплохо согласуется с данными из работы [78]. Однако между результатами наблюдаются отличия в области дна валентной зоны и особенно в области зоны проводимости. Авторы [86] не приводят в тексте работы значение ширины запрещенной зоны для SnO_2 (O), но отмечают, что ее значение больше, чем для SnO_2 (T), что согласуется с данными других вычислений [78, 79].

1.2.5 Промежуточные оксиды SnO_x

Взаимосвязь между особенностями кристаллической и электронной структуры материалов SnO_x изучалась в большом числе работ [3, 23, 87-90], где было показано, что XPS-спектр валентной полосы проявляет значительную

чувствительность к оксидному состоянию олова и может использоваться для определения фазового состава исследуемого образца. Эта возможность возникает, поскольку спектры металла, моно- и диоксида олова обладают уникальными особенностями тонкой структуры которые смещены друг относительно друга на энергетической шкале [23]. Согласно [48] положение потолка ВЗ в SnO и SnO₂ различается на 3.4 эВ. Уже в работе [23] была продемонстрирована возможность разложения XPS-спектра валентной полосы образца окисленного олова на спектры эталонных материалов: Sn, SnO и SnO₂.

В работе [88] было проведено детальное исследование процесса постепенного окисления металлической пластины олова путем постепенного добавления кислорода в сверхвысоковакуумную камеру (Рисунок 19а). Фотоэмиссионные спектры снимались при энергии фотонов 50 эВ. Зарегистрированные спектры показывают плавную трансформацию энергетической структуры от характерной для Sn (спектр «0») к характерной для SnO₂ (спектр « 8×10^{11} »).

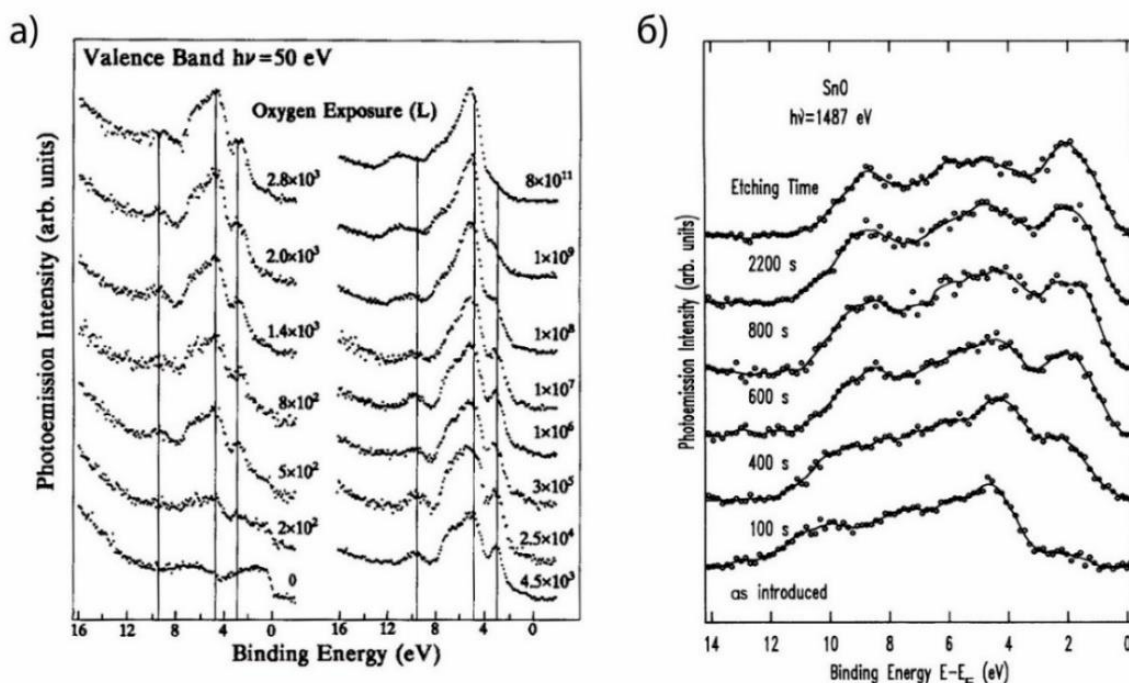


Рисунок 19. а) Фотоэмиссионные спектры постепенно окисляемого образца [88]. б) Спектр валентной зоны образца при разных временах травления [91].

В работе [91] напротив изучался процесс постепенного удаления естественно образовавшегося диоксида с поверхности образца SnO_x . С этой целью авторы [91] проводили травление ионами аргона таблетки из спрессованного порошка монооксида олова и последовательно регистрировали XPS-спектры валентной полосы образца при увеличении времени травления (Рисунок 19б). Спектр исходного образца по форме близок к спектру диоксида олова, но характеризуется присутствием дополнительного энергетического плеча вблизи главного максимума. Аналогичную форму имеют спектры почти полностью окисленного SnO_{2-x} на Рисунке 19а. Процесс травления приводит к трансформации спектральной кривой, которая постепенно приближается по форме к спектру монооксида олова, что свидетельствует об удалении поверхностного слоя SnO_2 .

Результаты работ [88, 91] согласуются с данными XPS-исследований тонкопленочных поликристаллических образцов, представленных в [3, 87, 89]. Во всех случаях спектр по форме близок к спектру SnO_2 но обладает дополнительной энергетической особенностью вблизи потолка валентной полосы, аналогично исходному спектру («as introduced») на Рисунке 19б. Авторы связывают дополнительную спектральную особенность с присутствием включений монооксида олова. Данное предположение было в частности обосновано в работе [3], где авторы, используя методы XRD и XPS основных $\text{O}1s$, $\text{Sn}3d_{5/2}$ и $\text{Sn}4d$ уровней, показывают присутствие фазы SnO в исследуемой пленке.

1.3 Обзор результатов исследований электронного строения оксидов олова рентгеноспектральным методом XANES

Важную информацию об электронном строении оксидов олова можно получить, исследуя спектры ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES). Такие спектры отражают информацию об незанятых электронных состояниях в зоне проводимости. Особый интерес представляет изучение O K , Sn L_3 и $\text{Sn M}_{4,5}$ краев рентгеновского поглощения в оксидах олова.

1.3.1 Данные по К спектрам поглощения кислорода

Согласно правилам отбора спектры поглощения XANES O К-края отражают переходы с основного O 1s-уровня на свободные *p*-состояния в зоне проводимости. Зарегистрированные XANES O К спектры для различных образцов моно- и диоксида олова были представлены в работах [44, 48, 72, 76, 92-94]. Спектр SnO₂ из работы [76] приведен на Рисунке 20а.

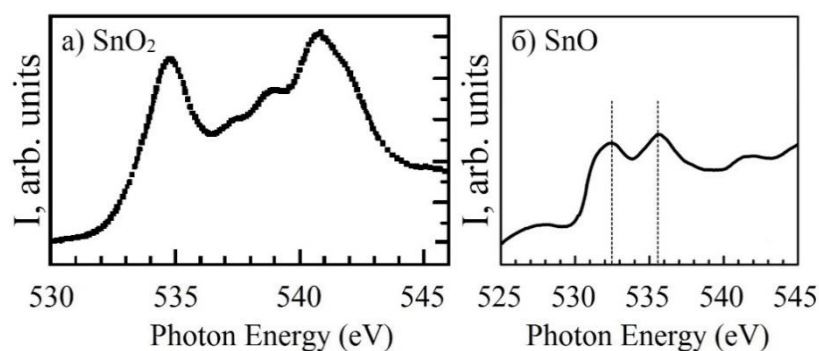


Рисунок 20. Экспериментальные XANES O К спектры: а) SnO₂ [76], б) SnO [94].

Во всех случаях [72, 76, 92] форма спектра XANES O К для SnO₂ оказывается практически идентичной. Общими чертами являются наличие интенсивного узкого максимума непосредственно у края поглощения и широкой структуры с положением максимума отстоящего на ~ 6 эВ от прикраевого пика. В области между этими двумя максимумами наблюдается ряд более слабых энергетических особенностей. Однако, в спектре из работы [92] наиболее интенсивным является первый максимум, в то время как в работе [76] – второй, а в работе [72] оба пика имеют практически равную интенсивность.

Спектры монооксида олова приведены в работах [44, 48, 93, 94]. Во всех случаях исследовались различные по методу получения образцы. Авторы работ [44] и [93] исследовали коммерческий порошок Alfa Aesar. В [48] был зарегистрирован спектр XANES для пленки SnO, выращенной на иттрий-циркониевой подложке методом импульсного лазерного осаждения. В работе [94] исследовался монокристаллический образец SnO. Хотя во всех случаях полученные спектры обладают одинаковой двухпиковой формой, интервал между

двумя максимумами в спектре SnO колеблется от 3 [94] до 6 эВ [93]. Спектр SnO из работы [94] приведен на Рисунке 20б.

Регистрацию О К краев поглощения в оксидах олова также можно проводить методом спектроскопии характеристических потерь электронов (EELS). При этом получаются результаты, аналогичные методу XANES. Подобные исследования проводились Морено и соавторами в работе [95] (Рисунок 21). Авторы исследовали коммерческие порошки SnO и SnO₂ фирмы Aldrich. Согласно полученному результату энергетическое положение первого максимума в спектрах обоих материалов совпадает. В положении второго максимума, напротив, заметна разница. Для SnO интервал между двумя максимумами составляет 3.5 эВ, а для SnO₂ – 6 эВ. Этот результат согласуется с результатами для диоксида олова, приведенными в работах [72, 76, 92, 93], и для монооксида олова [94].

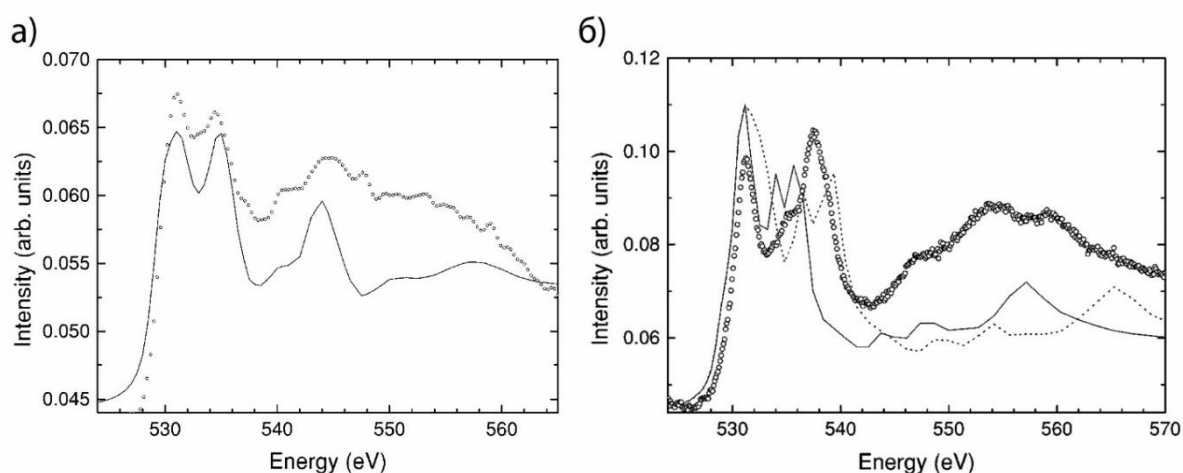


Рисунок 21. Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (линии) EELS спектры SnO (а) и SnO₂ (б) из работы [95].

Кроме экспериментально полученных данных авторы приводят в работе [95] результаты расчета спектра поглощения кислорода методом многократного рассеяния в реальном пространстве (RSMS). При этом в процессе расчета авторами учитывалось влияние остовной дырки. Для монооксида олова (Рисунок 21а) наблюдается высокое согласие результатов теории и эксперимента. Напротив, для диоксида олова (Рисунок 21б) видны явные различия по

положению особенностей в области второго максимума на энергетической шкале. Видно, что результат расчета сильно зависит от вида использованного обменно-корреляционного функционала. Авторы приводят спектры, вычисленные для двух различных функционалов: Хедина-Лунгквиста (непрерывная линия на Рисунке 21б) и Дирака-Хара (пунктирная линия на Рисунке 21б). В обоих случаях разница в положении второго максимума по сравнению с экспериментом составляет порядка 1 эВ, однако применение функционала Дирака-Хара дает лучший результат по общей ширине спектра. Отметим также, что в экспериментально зарегистрированных EELS спектрах для монооксида наиболее интенсивным оказывается первый максимум, а для диоксида – второй. В то же время согласно расчетам, для SnO оба максимума имеют одинаковые интенсивности, а для SnO₂ наиболее интенсивен первый максимум.

1.3.2 Данные по L_{2,3} спектрам поглощения олова

Согласно дипольным правилам отбора, Sn L₃ спектры рентгеновского поглощения отражают переходы электронов с остовных 2p_{3/2}-уровней атомов олова на свободные s- и d-состояния в зоне проводимости. Общее число работ, в которых изучается XANES Sn L₃ край поглощения, относительно невелико. Наиболее подробные результаты представлены в публикациях [96, 97], где получены экспериментальные Sn L₃ спектры для Sn, SnO и SnO₂, и в [98-100], где также приведены экспериментальные спектры некоторых нанобъектов. Информация о Sn L₃ XANES спектрах орторомбической фазы диоксида олова в научной литературе отсутствует.

Непосредственно расчеты Sn L₃ XANES спектров в оксидах олова ранее не проводились, но в работах [12, 95] присутствуют расчетные ПЭС олова в энергетическом интервале, соответствующем L₃ краям. Однако в этих статьях электронная структура рассматривается в более узком энергетическом интервале по сравнению с экспериментом, что осложняет сравнительный анализ.

Sn L_3 XANES спектры энергетически локализованы в области рентгеновского излучения с энергиями квантов ~ 4000 эВ. Благодаря этому они позволяют анализировать слои вещества толщиной ~ 100 нм от поверхности образца без его разрушения [97]. Из-за достаточно большого значения естественной ширины возбуждаемого основного Sn $2p$ -уровня (2.5 эВ [101]) спектральные кривые вблизи Sn L_3 края поглощения характеризуются достаточно слабо выраженной тонкой структурой. Тем не менее, положение энергетических особенностей и распределение относительных интенсивностей в ряду оксидов системы олово – кислород изменяется и требует тщательного рассмотрения.

На Рисунке 22 представлены Sn L_3 XANES спектры, зарегистрированные в работе [96]. Край поглощения в рассматриваемых материалах находится при энергии ~ 3920 эВ. Положения основных особенностей тонкой структуры спектра обозначены на Рисунке 22. В целом, спектральные кривые из работы [96] по своей форме очень близки к спектрам, приведенным в других работах [97, 98].

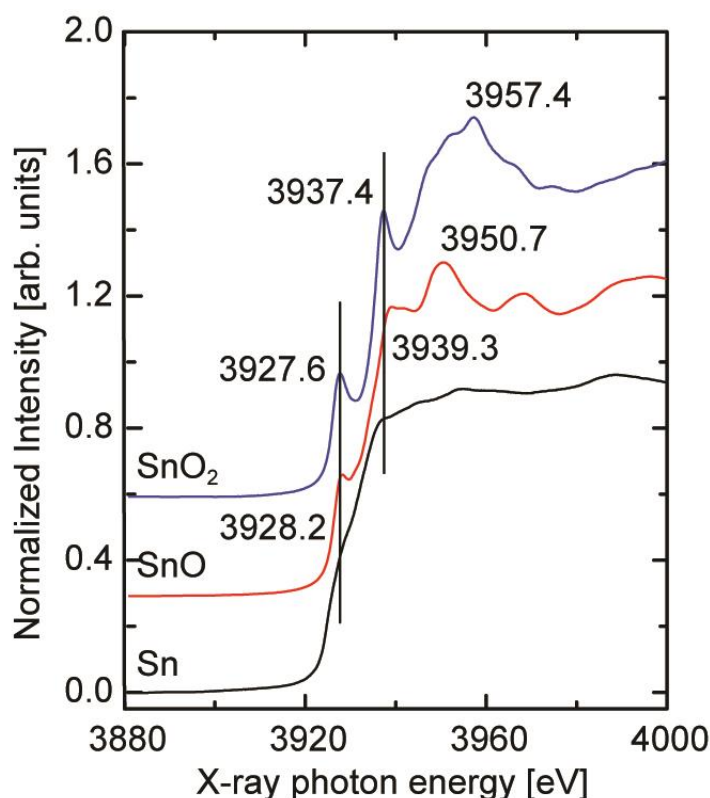


Рисунок 22. XANES Sn L_3 края поглощения для Sn, SnO, SnO₂ из работы [96].

В работе [97] авторы попытались количественно оценить фазовый состав образца SnO_x сравнивая его $\text{Sn } L_3$ XANES спектр с эталонами, в качестве которых использовались экспериментальные спектры олова и его моно- и диоксида. Данная попытка оказалась неудачной в виду недостаточности набора эталонов для моделирования искомого спектра. Таким образом, проведение успешных исследований электронного строения различных форм оксидов олова, методом XANES спектроскопии напрямую связано с необходимостью надежного определения особенностей тонкой структуры спектров «эталонных» материалов, в роли которых рассматриваются объемные образцы металлического олова и его стехиометрические оксиды. При этом особо важную роль занимает компьютерное моделирование спектров.

1.3.3 Данные по $M_{4,5}$ спектрам поглощения олова

Среди работ, посвященных исследованиям электронной структуры оксидов олова методом XANES, наибольшее внимание уделяется $\text{Sn } M_{4,5}$ краям поглощения. Согласно дипольным правилам отбора, спектры XANES $\text{Sn } M_{4,5}$ возникают при переходах электронов с основного $3d$ -уровня на незанятые $5p$ и $4f$ -состояния. Соответственно эти спектры отражают парциальную плотность $5p$ и $4f$ состояний в зоне проводимости. Благодаря тому, что спектры $\text{Sn } M_{4,5}$ краев энергетически расположены в ультрамягкой области рентгеновского спектра ($h\nu \sim 500$ эВ) они показывают исключительно высокую чувствительность к ближнему порядку поглощающего атома. Даже небольшие изменения в ближнем атомном окружении способны привести к заметным изменениям формы спектра. Это предоставляет потенциальную возможность использования спектров в качестве инструмента для диагностики и контроля пространственной структуры изучаемого материала. Применение режима регистрации TEY позволяет получать информацию из тонких (~ 10 нм) приповерхностных слоев материала, что особенно полезно для изучения свойств низкоразмерных структур.

Первые результаты исследования XANES Sn $M_{4,5}$ краев появились, по-видимому, не ранее 2004 г. В работе [102] метод XANES использовался наравне с методами XRD и XPS для анализа кристаллической структуры четырех типов наночастиц SnO_x отличающихся по среднему размеру: ~ 20 , ~ 11 , ~ 5.6 и ~ 2.3 нм. Результаты, полученные методами XRD и XPS, свидетельствуют, что наночастицы состоят из диоксида олова с пространственной структурой рутила. Спектры XANES Sn $M_{4,5}$ наночастиц в порядке уменьшения их размера и спектр объемного эталонного образца SnO_2 из [102] приведены на Рисунке 23.

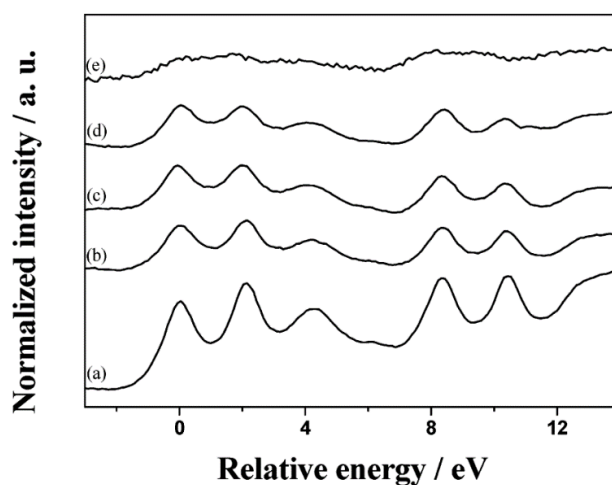


Рисунок 23. Спектры XANES Sn $M_{4,5}$ из работы [102].

XANES спектр эталонного образца SnO_2 (кривая «а» на Рисунке 23) состоит из двух краев поглощения M_5 и M_4 , разделенных энергией ~ 8.4 эВ, соответствующей величине спин-орбитального расщепления основного Sn $3d$ уровня на $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подуровни энергии. Тонкая структура края M_4 фактически воспроизводит структуру края M_5 . Для простоты здесь и далее будет обсуждаться только структура края M_5 (в том числе и для спектров материалов с другой степенью окисления), за исключением случаев, где обсуждение структуры края M_4 будет целесообразным. Кривая, соответствующая M_5 краю поглощения, имеет характерную трехпиковую структуру (далее в тексте пики «А», «В», «С» соответственно). Компоненты спектра разделены интервалом $\sim 2,2$ эВ, центральная компонента В несколько интенсивнее остальных.

Спектры наночастиц из работы [102] характеризуются той же трехкомпонентной структурой, что и спектр объемного эталонного образца. Однако с уменьшением размера частицы происходит снижение интенсивности максимумов спектра, сопровождающееся выравниванием первой и второй компоненты. Уменьшение размера кристалла SnO₂ вплоть до нанодиапазона само по себе не вызывает появления дополнительных спектральных особенностей. Поэтому значительные изменения в форме спектральной кривой и появление в ней дополнительных энергетических особенностей должно свидетельствовать о происходящей перестройке пространственной структуры материала. Именно это наблюдается в спектрах из работ [12, 103] (Рисунок 24).

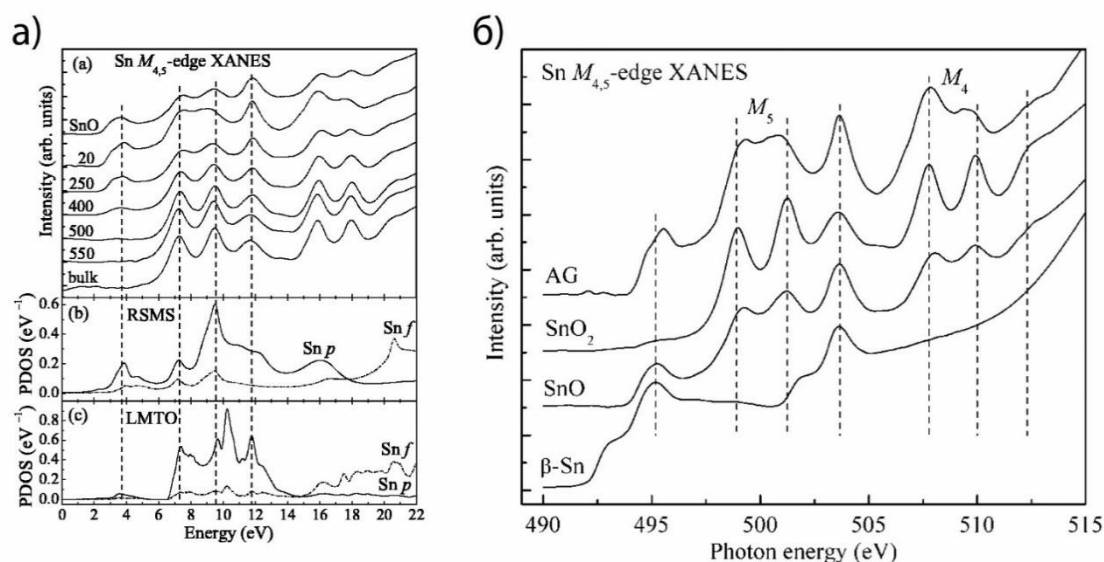


Рисунок 24. Спектры XANES Sn M_{4,5} из работы [12, 103].

В [12, 103] исследовался твердый аэрогель, полученный на основе диоксида олова. Образец аэрогеля подвергался термическому воздействию в температурном диапазоне от 20 до 550 °C для изучения влияния отжига на пространственную структуру материала. Контроль фазового состава аэрогеля методом XRD показал присутствие только частичек SnO₂. Авторы подчеркивают отсутствие фазы SnO в образце по данным XRD-анализа. Тем не менее, XANES спектр аэрогеля имеет существенные отличия от рассмотренного выше спектра диоксида олова. Оно заключается в сильном размытии первых двух компонент А и В спектра практически до их объединения в одну компоненту. В тоже время третья

компонента С остается четко разрешенной. Также наблюдается возникновение дополнительного максимума (далее A_1), лежащего на ~ 3.5 эВ ниже по энергии, чем первый максимум в спектре SnO_2 . Влияние температурного отжига приводит к уменьшению интенсивности предкраевой компоненты A_1 с одновременным ростом интенсивностей и резкостей первой и второй компонент А и В трехпиковой структуры спектра. Спектр образца, отожженного при температуре 550°C , фактически совпадает со спектром эталонного диоксида олова. При этом авторы, пытаясь дать анализ структурных особенностей спектра аэрогеля, также приводят [103] зарегистрированные ими спектры «эталонных» материалов – монооксида олова и металлического олова (отметим, что эти «эталонные» спектры по-нашему мнению недостоверны). В спектре SnO также наблюдается возникновение предкраевой особенности A_1 и понижение контрастности компонент А и В. В целом наблюдается заметная схожесть спектра исходного неотожженного аэрогеля со спектром SnO , что отмечают и сами авторы. Этот результат вступает в явное противоречие с результатом их собственного анализа методом XRD, показавшего отсутствие фазы SnO в образце аэрогеля.

Появление предкраевого пика A_1 авторы [12, 103] связывают с дефицитом атомов кислорода в приповерхностных слоях материала и нескоординированными атомами олова на его поверхности. В целях интерпретации полученного результата авторы [12] методами RSMS и LMTO провели компьютерное моделирование спектров парциальных плотностей p - и f -состояний олова в SnO_2 , соответствующих $M_{4,5}$ краю поглощения (Рисунок 24). При этом в своих расчетах авторы не учитывают влияние остовной дырки, которая должна оказывать серьезное воздействие на спектр. Расчет выполненный методом LMTO, неплохо воспроизводит форму XANES спектра, в отличие от результата полученного методом RSMS. При этом в обоих случаях авторы получают локальный максимум в плотности состояний в области, соответствующей предкраевому пику A_1 в спектре. Авторы трактуют это как подтверждение своего предположения о связи препика с нескоординированными атомами на поверхности. Нам это утверждение кажется необоснованным,

поскольку моделирование в [12] проводилось для объемного материала. Влияние поверхности и вакансий по кислороду при таком расчете не учитывается и, следовательно, не должно сказываться на конечный результат. Таким образом, результаты работ [12, 103] не объясняют природу предкраевого максимума A_1 в спектре XANES Sn $M_{4,5}$ и причины других изменений в форме спектра.

Большое число публикаций, содержащих исследования тонкой структуры Sn $M_{4,5}$ спектра в нанобъектах SnO_x принадлежит группе профессора Т. К. Шама из Университета Западного Онтарио [11, 104, 105]. В работе [11] проводились исследования нанолент окисленного олова, которые по данным рентгеновской дифракции содержат только монокристаллический SnO_2 со структурой рутила. Спектры XANES регистрировались в режимах TEY и FLY. Хотя тонкая структура спектра в обоих случаях оказывается очень близка к спектру эталонного диоксида олова, в спектре, полученном в режиме TEY, присутствует небольшая предкраевая особенность (аналогичная особенности A_1 из работ [12, 103]), не наблюдаемая в спектре, полученном в режиме FLY. Поскольку режим TEY является преимущественно поверхностно чувствительным, а режим FLY – объемочувствительным, то появление предкраевой особенности в спектре XANES TEY свидетельствует об изменениях пространственной структуры материала, происходящих вблизи поверхности. Авторы [11], как и авторы [12, 103], связывают появление предкраевой особенности с нескоординированными атомами олова на поверхности, появляющимися из-за дефицита атомов кислорода. При этом авторы [11] считают, что особенность A_1 соответствует уровню энергии в запрещенной зоне, а авторы [12, 103] помещают ее в зону проводимости.

В более поздних работах группы профессора Шама спектры XANES применялись для исследования свойств гибридных наноконпозитов – частиц SnO_x на поверхности углеродных нанотрубок [104] и на листах графена [105]. Как и в рассмотренных выше статьях, рентгеновская дифракция позволила обнаружить лишь фазу тетрагонального диоксида олова в рассматриваемых наночастицах. При этом спектры XANES гибридных наноконпозитов отличаются от спектров

нанолент из работы [11]. Наблюдается заметный рост предкраевой особенности («а» на Рисунке 25) одновременно с ростом третьей компоненты спектра («d» на Рисунке 25) и снижением контрастности компонент b и c.

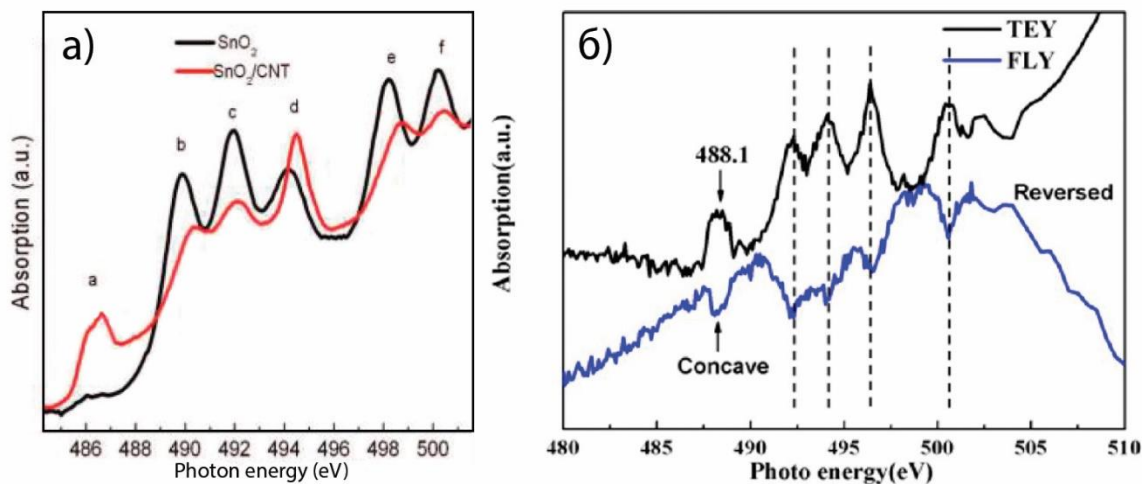


Рисунок 25. XANES спектры нанокompозитов из работ [104, 105].

Возникновение интенсивного префика «а» в спектре наночастиц [104] авторы объясняют малым размером частиц и, как следствие, большим относительным вкладом поверхности. Говоря о снижении интенсивности максимумов b и c, авторы предполагают, что это связано с происходящим перераспределением заряда между наночастицами SnO_x и углеродной нанотрубкой, выступающей в качестве подложки. Аналогичное объяснение авторы дают и спектру на Рисунке 25б [105]. Отметим, что спектры нанокompозитов, приведенные в работах [104, 105], по форме практически идентичны спектру аэрогеля из работ [12, 103]. Поскольку форма спектра связана с ближним атомным порядком и плотностью свободных электронных состояний, то близость результатов [104, 105] и [12, 103] позволяет предположить, что исследованные в этих работах материалы обладают схожей пространственной и электронной структурой. Но в материале аэрогеля [12, 103] нет ни углеродных нанотрубок, ни графена, поэтому предположение о перераспределении заряда,

высказанное авторами [104, 105] в качестве объяснения формы спектра, по нашему мнению не верно.

Во всех рассмотренных выше случаях XANES Sn $M_{4,5}$ спектры образцов SnO_x сохраняли основные черты, присущие спектру диоксида олова, хотя и обладали заметными отличиями. Это позволило предположить, что в рассматриваемых материалах SnO_2 является доминирующей фазой. Поэтому особый интерес представляют результаты, представленные в работе [106]. В этой работе авторы исследовали образцы тонких пленок диоксида олова допированных атомами железа (Fe-doped SnO_2). Эти пленки подвергались облучению пучком быстрых тяжелых ионов золота Au^{8+} с энергией 100 МэВ и плотностью 5×10^{12} ион/см². Результаты регистрации спектров XANES исходной пленки и облученного образца представлены на Рисунке 26.

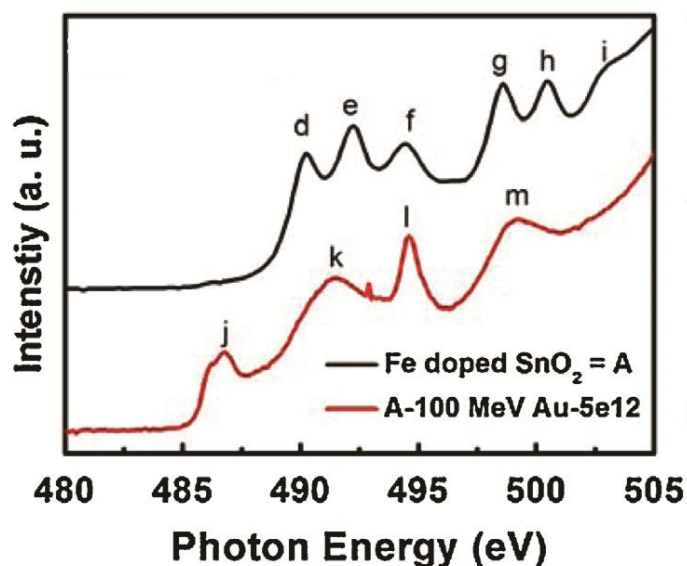


Рисунок 26. XANES спектры пленок из работы [106].

Спектр исходной пленки воспроизводит структуру спектра SnO_2 , тогда как, спектр облученного образца, показывает кардинальную перестройку тонкой структуры. Предкраевая особенность A_1 (на Рисунке 26 обозначена j) обладает значительной интенсивностью, равно как и третья компонента спектра C (обозначена i). Первые две компоненты A и B отсутствуют, на их месте расположена одна широкая компонента, положение максимума которой

соответствует минимуму между компонентами А и В. Изменения, происходящие с тонкой структурой спектра, авторы [106] объясняют вероятной фазовой трансформацией образца и изменением его валентных состояний, происходящих в результате облучения пучком ионов. Появление предкраевого пика A_1 и увеличение пика С авторы связывают с эффектом беспорядка в приповерхностных слоях материала.

Результаты, приведенные в рассмотренных выше работах, в целом охватывают большую часть представленных в международной научной литературе по данной проблематике. Теперь подробнее обсудим спектры эталонных оксидов олова. Спектр диоксида олова приведен в большом числе работ, например [93, 102-104, 107, 108], при этом везде его форма демонстрирует одинаковую трехкомпонентную структуру. Учитывая это, и принимая во внимание, что SnO_2 является наиболее термодинамически стабильной фазой оксида олова, можно считать форму эталонного диоксида олова установленной с высокой степенью достоверности. При этом обратим внимание, что спектры, приведенные в различных работах, по-разному расположены на энергетической шкале. Разброс в положении края поглощения достигает ~ 10 эВ. Хотя это не так важно в случае спектра диоксида олова, это, однако, затрудняет сопоставление спектров различных материалов переходного состава SnO_x , демонстрирующих широкую вариативность тонкой структуры.

Для монооксида олова ситуация выглядит существенно запутаннее. Во-первых, спектр SnO приведен в значительно меньшем числе публикаций [12, 93, 94, 103, 107, 108], чем спектр SnO_2 . Во-вторых, приведенные результаты демонстрируют существенные отличия. Даже в работах [12, 103, 107, 108], где форма спектра оказывается весьма близкой к приведенной на Рисунке 24, наблюдаются различные соотношения интенсивностей между компонентами тонкой структуры. Особняком стоят результаты, полученные в работе [94]. Как заявляют авторы [94], им удалось синтезировать образец монокристаллического тетрагонального монооксида олова SnO . Контроль фазового состава образца проводился методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и

электронной дифракции (selected area electron diffraction – SAED). При этом образец получился черного цвета, что и ожидается от кристалла SnO. Совокупность приведенных в работе [94] данных позволяет с большой степенью достоверности считать синтезированный материал чистым монооксидом олова. XANES спектр исследованного образца из работы [94] приведен на Рисунке 27.

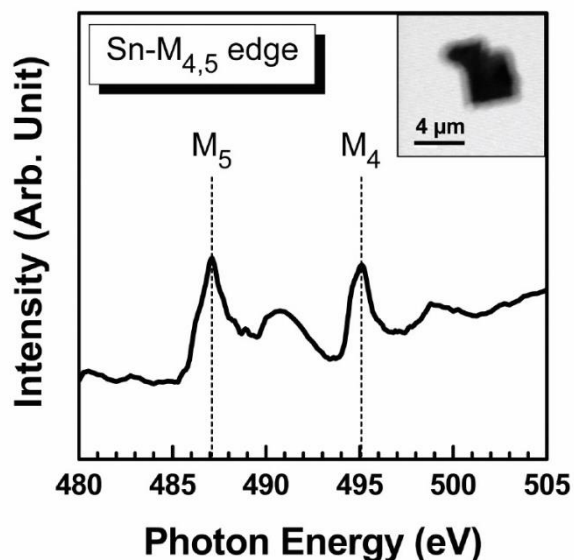


Рисунок 27. Sn M_{4,5} XANES спектр монокристалла SnO из работы [94].

Как видно, спектр SnO содержит всего две доминирующие особенности тонкой структуры. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными Морено методом EELS [109]. Учитывая, что термодинамически SnO менее стабилен, чем SnO₂, на его поверхности могут происходить процессы доокисления, влияющие на фазовый состав и, следовательно, форму спектра. В частности, авторами [93] в работе [25] было показано, что частички порошка SnO содержат на поверхности слой переходного оксида SnO_{2-x}. В силу указанных противоречий форму спектра SnO нельзя считать надежно установленной из экспериментов.

Таким образом проанализировав всю совокупность данных по экспериментальной XANES спектроскопии Sn M_{4,5} краев поглощения оксидов олова можно заключить, что только форма спектра тетрагональной фазы SnO₂ является надежно установленной. Спектры Sn и SnO, опубликованные в различных источниках [93, 103], не согласуются друг с другом. Спектры

орторомбической фазы SnO_2 в литературе отсутствуют. Следовательно, проведение расчетов спектров XANES $\text{Sn M}_{4,5}$ для эталонных материалов системы Sn-O является важной в практическом плане научной задачей.

1.4 Обзор литературных данных по тонким пленкам SnO_2 (Т) (001)

Современные микро- и наноэлектроника основаны на использовании планарной технологии, что ставит перед наукой задачу систематического изучения особенностей строения и свойств твердотельных нанопленок и поверхностей объемных кристаллов. Материалы системы Sn-O не являются исключением. Значительное число публикаций по тематике оксидов олова посвящено изучению свойств именно поверхностей и нанопленок. Во многих работах описывается получение тонких пленок SnO_2 и установление особенностей их кристаллической структуры и морфологии поверхности [110-112]. Сведения об электронном строении образовавшихся нанопленок в данных работах крайне малочисленны. Наиболее хорошо изученными являются пленки SnO_2 , имеющие кристаллографическую ориентацию плоскости поверхности (110) [64], поскольку именно она является энергетически наиболее стабильной [40, 69] и, как следствие, наиболее часто встречающейся в реальных образцах SnO_2 [1, 113]. Изучению свойств пленок (110) путем компьютерного моделирования посвящены работы [1, 64, 113]. В данных публикациях приведены рассчитанные спектры плотностей состояний и зонные диаграммы для нанопленок (110). В работе [1] указывается, что по данным фотоэмиссионной спектроскопии в пленках (110) наблюдается возникновение дополнительного максимума в спектре плотности состояний, локализованного на 1.4 эВ выше потолка валентной зоны объемного кристалла. Генезис этого максимума связывается с плотностью $\text{Sn } 5s$ -состояний. Близкий результат был получен в работе [113], где методом псевдопотенциала, используя программу CASTEP, было проведено моделирование нанопленок SnO_2 (110). В рассчитанных спектрах ПЭС пленок также наблюдается дополнительный максимум вблизи потолка валентной зоны,

но его возникновение связывается с поверхностными p -состояниями атомов кислорода.

Имеющиеся в настоящее время сведения об электронной структуре пленок SnO_2 , имеющих другую ориентацию плоскости поверхности, малочисленны и не систематизированы. Нам известно лишь о нескольких работах, содержащих результаты компьютерного моделирования пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (001). Одной из наиболее значительных является работа [40]. Автор, используя метод псевдопотенциала и программный пакет VASP, провел расчеты энергетической структуры поверхностей (001), (100), (010), (110), (011), (101), и (111) для моно- и диоксида олова. Помимо важных результатов фундаментального плана, данная работа содержит полезные сведения методического характера. Так, автор определил, что число слоев в пленке, необходимое для воспроизведения свойств поверхности, должно быть не меньше 6, а ширина вакуумной области, обеспечивающая адекватный результат, не менее 10 Å. Автор также обнаружил, что в то время, как для монооксида олова поверхность (001) является наиболее стабильной, для диоксида олова ситуация противоположна. Поверхность (001) в SnO_2 обладает высокой поверхностной энергией, поскольку для ее образования необходимо разрушить сразу несколько химических связей между атомами олова и кислорода. По этой причине поверхность (001) занимает предпоследнее место в ряду стабильности поверхностей SnO_2 , который выглядит следующим образом: (110)>(010)>(100)>(101)/(011)>(001)>(111).

На Рисунке 28 приведено сравнение рассчитанных спектров ПЭС для объемного кристалла и трех верхних атомных слоев в 13-слойной пленке (001) [40]. Можно заметить, что спектр полной ПЭС пленки по форме оказывается достаточно близким к спектру объемного кристалла. В то же время спектры, характеризующие отдельные атомные слои, имеют видимые отличия. Как и следует ожидать, наиболее заметно они проявляются для спектра поверхностного слоя пленки.

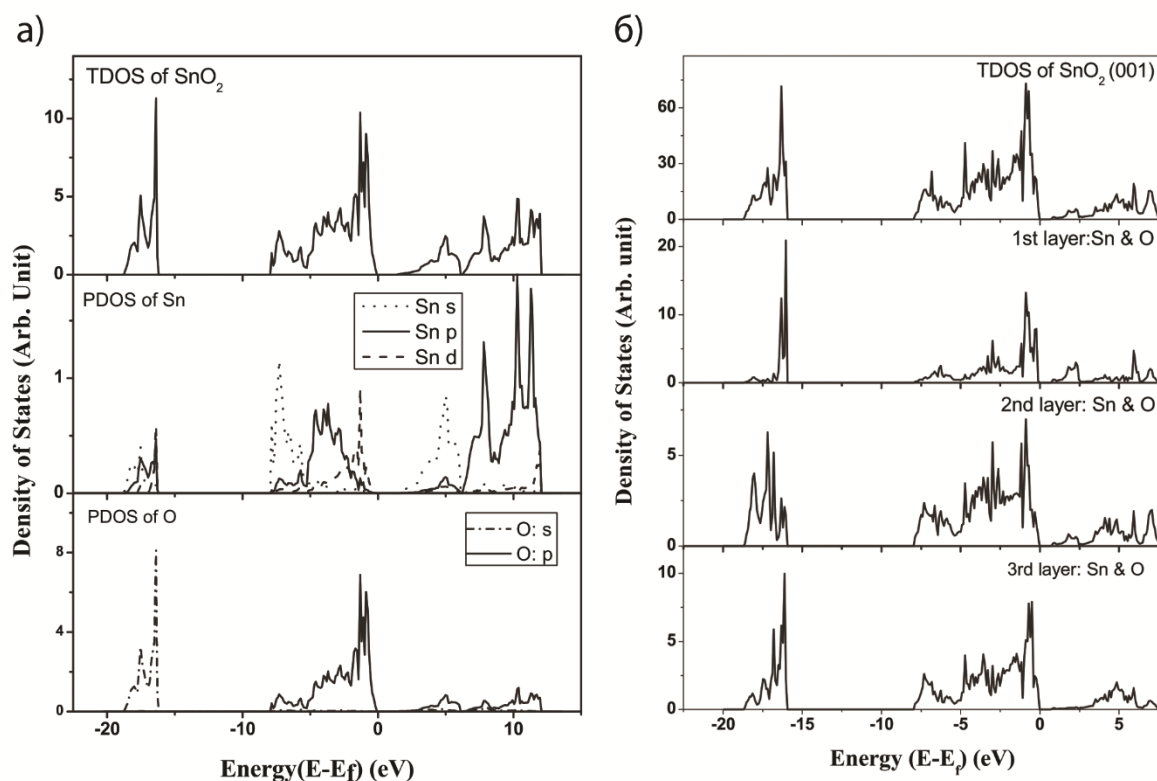


Рисунок 28. Спектры полной ПЭС объемного кристалла (а) в равнении со спектром полной ПЭС 13-слойной пленки (001) SnO₂ и трех ее верхних слоев (б) [40].

Однако в указанной работе отсутствует целый ряд важных данных. Так, автор не приводит спектры, характеризующие вклады отдельных атомов в ПЭС пленки, равно как и результаты расчетов зонных диаграмм. Кроме того, в данной работе было проведено моделирование только одной 13-слойной пленки, что не позволяет оценить влияние изменения толщины пленки на ее электронную структуру.

Указанные пробелы были частично заполнены в работе [114], где методом функций Грина была выполнена серия расчетов электронной структуры нанопленок SnO₂ (001) различной толщины: в 2, 4 и 8 элементарных ячеек по оси Z. Согласно полученным результатам сверхтонкие пленки SnO₂ сохраняют полупроводниковый тип зонной структуры с прямой запрещенной щелью в точке Г. При этом величина E_g уменьшается с ростом толщины пленки. Авторы дают этому следующее объяснение: с ростом толщины пленки снимаются ограничения

для движения электронов. В результате эффект конфинмента в пленке ослабевает, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Однако, данная работа также не лишена ряда недостатков. Так, получившаяся у авторов ширина валентной зоны в ~ 5 эВ для объемного SnO_2 существенно меньше других расчетных и экспериментальных значений. В свою очередь, это затрудняет даже качественную оценку влияния толщины нанопленки на ширину валентной зоны. Кроме того, выбранная авторами визуализация результатов затрудняет анализ поведения отдельных зон на энергетической диаграмме. Наконец, в работе [114] отсутствуют спектры ПЭС нанопленок.

1.5 Выводы, постановка целей и задач диссертации

Проведённый анализ научной литературы показывает большое количество работ, посвященных исследованию электронной структуры объемных и наноразмерных материалов системы олово – кислород. Оксиды олова обладают интересными электрофизическими характеристиками и имеют хорошие перспективы применения в самых разных областях электронной промышленности. Наибольший интерес вызывает синтез и изучение свойств новых функциональных наноматериалов на основе оксидов олова.

Однако, как было показано, известные к настоящему моменту данные об электронном строении даже стехиометрических оксидов олова являются достаточно противоречивыми и требуют уточнения. Что касается результатов экспериментальных исследований нанообъектов промежуточного химического состава SnO_x , в частности исследований методом XANES, то они представляются достаточно запутанными и однозначно нуждаются в надежной интерпретации. При этом, в силу рассмотренных ограничений свойственных экспериментальным методам исследования твердых тел представляется продуктивным проведение теоретических расчетов. На основе литературного обзора сформулируем цели и задачи диссертации:

Целью диссертационной работы является установление закономерностей электронного строения оксидов олова на основе расчетов из первых принципов и определение взаимосвязи между электронной структурой и пространственной атомной структурой реальных образцов материалов системы олово – кислород.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. В рамках теории функционала плотности провести расчеты электронной структуры объемных кристаллов металлического олова β -Sn, монооксида олова SnO, тетрагональной и орторомбической фаз диоксида олова SnO₂ (Т) и SnO₂ (О).

2. Получить теоретические данные об особенностях тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения вблизи Sn L₃, Sn M_{4,5} и О К краев для объемных кристаллов β -Sn, SnO, SnO₂ (Т), SnO₂ (О).

3. Исследовать эволюцию тонкой структуры спектров XANES Sn M_{4,5} реальных образцов системы Sn–О путем сопоставления с результатами расчетов и дать интерпретацию трансформации фазового состава образцов при термическом отжиге.

4. Провести моделирование электронной структуры нанопленок β -Sn и SnO₂ (Т) различной толщины и установить взаимосвязь между электронной структурой и толщиной исследуемой пленки.

5. Провести вычисления спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения для Sn M_{4,5} края в тонких пленках β -Sn и SnO₂ (Т).

Глава 2. Методы исследования электронной структуры твердых тел

2.1 Ab initio методы расчета электронной структуры

2.1.1 Основные положения теории функционала плотности

В основе большинства методов расчета электронной структуры твердых тел, применяемых в настоящее время, лежит теория функционала электронной плотности – ТФП (Density Functional Theory – DFT). Отправной точкой в ее развитии стали работы Хоэнберга-Кона [115] и Кона-Шэма [116]. Хоэнберг и Кон сформулировали и доказали теорему, согласно которой для всякой многоэлектронной системы в присутствии внешнего поля V_{ext} (в которое также входит поле ядер) полная энергия E является функционалом от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ этой системы [115]. Причем эта энергия имеет минимум, равный энергии основного состояния системы, если $\rho(\mathbf{r})$ в свою очередь является точной электронной плотностью основного состояния. В рамках DFT полная энергия системы представляется в виде следующего функционала:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (1)$$

Стоящие в правой части уравнения (1) члены описывают соответственно кинетическую энергию невзаимодействующих электронов, энергию взаимодействия электронов с ядрами, кулоновское взаимодействие электронов между собой, включая самодействие, и обменно-корреляционную энергию E_{xc} . Полная энергия системы совпадает с экстремумом функционала $\delta E[\rho]_{\rho=\rho_0(\mathbf{r})}=0$. Таким образом, для нахождения полной энергии системы E не нужно знать волновые функции всех электронов, достаточно лишь определить некоторый функционал $E[\rho]$ и найти его минимум.

Кон и Шэм предложили искать решение уравнения (1) в виде плотности $\rho(\mathbf{r})$ некоторой системы невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем поле:

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_I \frac{2Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} \quad (2)$$

Здесь \mathbf{R}_I – положение ядра заряда Z_I . Электронная плотность при этом записывается в виде

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3)$$

где N – число электронов, $\psi_i(\mathbf{r})$ – волновые функции. Индекс i пробегает по всем состояниям, которые заняты электронами в соответствии с принципом Паули. Выполняя варьирование по новым переменным ψ_i с обычными условиями на их нормировку, получаем [117]:

$$\left[-\nabla^2 - \sum_I \frac{2Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} + \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (4)$$

Здесь ε_i – множители Лагранжа, образующие спектр энергий одночастичных состояний. V_{xc} в уравнении (4) – обменно-корреляционный потенциал, который является функциональной производной обменно-корреляционной энергии

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5)$$

Введя эффективный потенциал V_{eff}

$$V_{eff} = -\sum_I \frac{2Z_I}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} + \int \frac{2\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (6)$$

уравнение (4) можно записать в виде, аналогичном уравнению Шрёдингера:

$$[-\nabla^2 + V_{eff}] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (7)$$

Уравнение (7) носит название уравнения Кона-Шэма. Его решение позволяет вычислить электронную плотность и полную энергию основного состояния системы. Очевидно, что уравнение Кона-Шэма следует решать самосогласованно, поскольку $V_{eff}(r)$ зависит от тех орбиталей $\psi_i(r)$, которые мы ищем. Приведенные выше уравнения являются точными, в том смысле, что они определяют точную электронную плотность и полную энергию, если известно

точное значение функционала $E_{xc}(\rho)$. Таким образом, именно способ построения функционала $E_{xc}(\rho)$ является центральной проблемой ТФП [117].

На практике, при выполнении конкретных зонных расчетов обычно используют те или иные приближения для обменно-корреляционной энергии. Наиболее простыми и часто используемыми являются приближение локальной электронной плотности (LDA – local density approximation) [118] и обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) [119]. В общем виде, для спин-неполяризованных систем приближение LDA можно записать в виде

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (8)$$

где $\varepsilon_{xc}(\rho)$ – обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа с зарядовой плотностью ρ . Аналогично, приближение GGA записывается в виде

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) d\vec{r} \quad (9)$$

Оба рассмотренных приближения показывают хорошую применимость при расчете электронной структуры металлов. Их слабым местом является систематическое занижение ширины запрещенной зоны в полупроводниках и диэлектриках [120]. К настоящему времени разработано множество различных приближений обменно-корреляционной энергии применяемых для решения конкретных практических задач. В частности, для получения корректной ширины запрещенной зоны часто используется модифицированный обменный потенциал Бэки-Джонсона (modified Becke-Johnson exchange potential – mBJ) [67]. Как было показано в большом числе работ [59, 121], применение потенциала mBJ во многих случаях позволяет значительно улучшить результаты расчетов электронной структуры полупроводников и получить значение E_g близкое к экспериментальному.

2.1.2 Вариационный метод Ритца

Решение уравнения Кона-Шема позволяет найти электронную плотность, а также собственные функции $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и собственные значения энергии $E_i(\mathbf{k})$ электрона. Задача отыскания собственных функций и собственных значений энергии эквивалентна задаче отыскания экстремальных значений функционала [122]

$$D[\psi] = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi \, d\mathbf{r}} \quad (10)$$

на классе функций, удовлетворяющих тем же блоховским граничным условиям, что и волновая функция электрона $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Интегрирование в (10) ведется по элементарной ячейке. Данную задачу решают вариационным методом Ритца, который сводит проблему решения дифференциального уравнения 2-го порядка к алгебраической задаче собственных значений и собственных векторов. Волновая функция $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ представляется в виде линейной комбинации базисных функций $\varphi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r})$, удовлетворяющих граничным условиям и по возможности наилучшим образом соответствующих сущности задачи:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} v_{\mu}^i \varphi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) . \quad (11)$$

Подставляя (11) в функционал (10) и проводя минимизацию функционала получаем систему уравнений для коэффициентов v_{μ}^i :

$$\sum_{\mu} v_{\mu}^i [H_{\mu\nu} - E_i(\mathbf{k})O_{\mu\nu}] = 0, \quad (12)$$

где

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (13)$$

$$O_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r})\varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

являются матричными элементами гамильтониана и матричными элементами перекрытия, соответственно. Уравнения для отыскания собственных значений энергии $E_i(\mathbf{k})$ получаются из условия разрешимости системы (12):

$$\det[H_{\mu\nu} - E_i(\mathbf{k})O_{\mu\nu}] = 0 . \quad (15)$$

2.1.3 Метод линейризованных присоединенных плоских волн

Вычислительные методы зонной теории различаются лишь выбором базисных функций $\varphi_{\mathbf{k}\mu}$ (\mathbf{r}). Эффективность того или иного метода определяется тем, насколько хорошо пробная волновая функция (11) совпадает с реальной волновой функцией в кристалле. Одним из наиболее мощных и точных методов решения зонной задачи является метод линейризованных присоединенных плоских волн – ЛППВ (linearized augmented plane wave – LAPW). Данный метод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими методами зонных расчетов, а именно: независимость секулярного уравнения от энергии, быструю сходимость для d -подобных состояний, относительно простое определение матричных элементов. В этом методе в качестве базисных функций процедуры Ритца используются линейризованные присоединенные плоские волны, при определении которых делается предположение о том, что кристаллический потенциал имеет “muffin–tin” (MT) форму. Рассмотрим полнопотенциальное MT–приближение [117]. При таком подходе элементарная ячейка объемного кристалла разбивается на две области: область I внутри непересекающихся сфер, окружающих каждый атом кристалла и область II, заполняющая образовавшиеся между сферами промежутки (Рисунок 29).

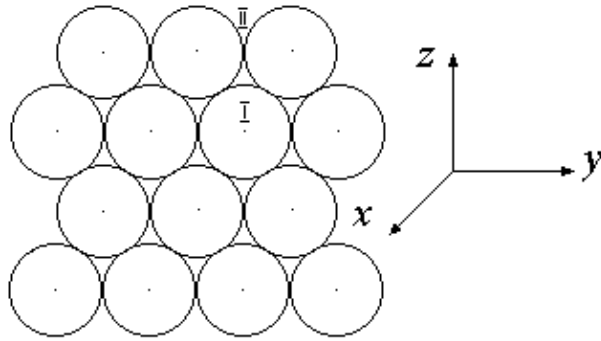


Рисунок 29. Схематическое изображение разбиения кристалла на области двух типов: I – MT-сферы и II – промежуточную.

Внутри MT-сфер кристаллический потенциал раскладывают по сферическим гармоникам, а вне MT-сфер – в ряд Фурье:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\vec{r}) & \vec{r} \in I \\ \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in II \end{cases} \quad (16)$$

где \mathbf{K} – вектор обратной решетки, Y_{LM} – сферические гармоники.

Исходя из симметрии потенциала для каждой из двух областей выбираются базисные функции своего вида. В области I базисная функция записывается в виде разложения по сферическим гармоникам

$$\varphi_{\mathbf{k}\mu}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm}^s(\mathbf{k}\mu) R_{sl}(E_l, r) + B_{lm}^s(\mathbf{k}\mu) \dot{R}_{sl}(E_l, r)] \times Y_{lm}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s) \quad (17)$$

Здесь $\boldsymbol{\tau}_s$ указывает положение s-го атома в элементарной ячейке; $\mathbf{k}\mu \equiv \mathbf{k} + \mathbf{K}\mu$, где \mathbf{k} – волновой вектор состояния, принадлежащий зоне Бриллюэна, а $\mathbf{K}\mu$ – вектор обратной решетки. В выражение (17) входят функции $R_{sl}(E_l, r)$, являющиеся решениями радиального уравнения Шредингера внутри s-ой MT-сферы при некоторых фиксированных значениях энергии $E = E_l$

$$h_{sl} R_{sl}(r, E) = E R_{sl}(r, E) \quad (18)$$

где

$$h_{sl} = -\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_s(r). \quad (19)$$

Используемая в (17) функция $\dot{R}_{sl}(r, E_l)$ является энергетической производной радиальной функции

$$\dot{R}_{sl}(r, E_l) = \left. \frac{\partial R_{sl}(r, E)}{\partial E} \right|_{E = E_l}. \quad (20)$$

В области II, расположенной за пределами МТ–сфер, базисная функция может быть представлена в виде плоской волны

$$\varphi_{\mathbf{k}_\mu}^{(2)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}_\mu \mathbf{r}). \quad (21)$$

Здесь Ω – объем элементарной ячейки Вигнера-Зейтца кристалла.

Т.о. полная базисная функция метода ЛППВ может быть представлена следующим образом:

$$\varphi_{\mathbf{k}_\mu}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm}^s(\mathbf{k}_\mu) R_{sl}(E_l, r) + B_{lm}^s(\mathbf{k}_\mu) \dot{R}_{sl}(E_l, r)] \times Y_{lm}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s), & \mathbf{r} \in \Omega_1 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k}_\mu \mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \Omega_2 \end{cases} \quad (22)$$

Коэффициенты A_{lm}^s и B_{lm}^s определяются из условия непрерывности и дифференцируемости базисной функции на поверхности s -ой МТ–сферы.

На определенных согласно (22) базисных функциях строятся матричные элементы гамильтониана $H_{\mu\nu}$ и перекрытия $O_{\mu\nu}$. Используя вариационный принцип Ритца, для отыскания вариационных коэффициентов ν_{μ}^i получаем

систему линейных алгебраических уравнений (12), из условия разрешимости которой вытекает уравнение для нахождения собственных значений энергии электрона в кристалле (15).

2.1.4 Описание программного пакета Wien2k

Для расчетов электронной структуры оксидов олова нами применялся программный пакет Wien2k, разработанный в Венском техническом университете научной группой под руководством профессоров П. Блахи и К. Шварца (P. Blaha, K. Schwarz) [123]. Он позволяет определять фундаментальные характеристики электронного строения материалов, в том числе зонную структуру, спектры полной и парциальных плотностей электронных состояний, спектры рентгеновского излучения, поглощения и др. В основе программного пакета Wien2k лежит описанный выше полнопотенциальный метод ЛППВ. Процесс работы с Wien2k можно условно разделить на 4 этапа:

1. моделирование кристаллической структуры исследуемого материала;
2. проведение предварительных вычислений;
3. расчет электронной плотности в цикле самосогласования;
4. расчет характеристик электронного строения материала.

Схема, поясняющая структуру пакета Wien2k и последовательность выполнения программ при проведении предварительных вычислений и выполнения цикла самосогласования, приведена на Рисунке 30.

В начале работы пользователь проводит моделирование пространственной структуры исследуемого материала с помощью программы STRUCTGEN (на схеме не обозначена). Затем требуется выполнить линейную последовательность ряда программ, которые образуют этап предварительных вычислений (этап инициализации), предшествующий непосредственному расчету электронной структуры. Они нужны, чтобы подготовить входные данные для цикла самосогласования.

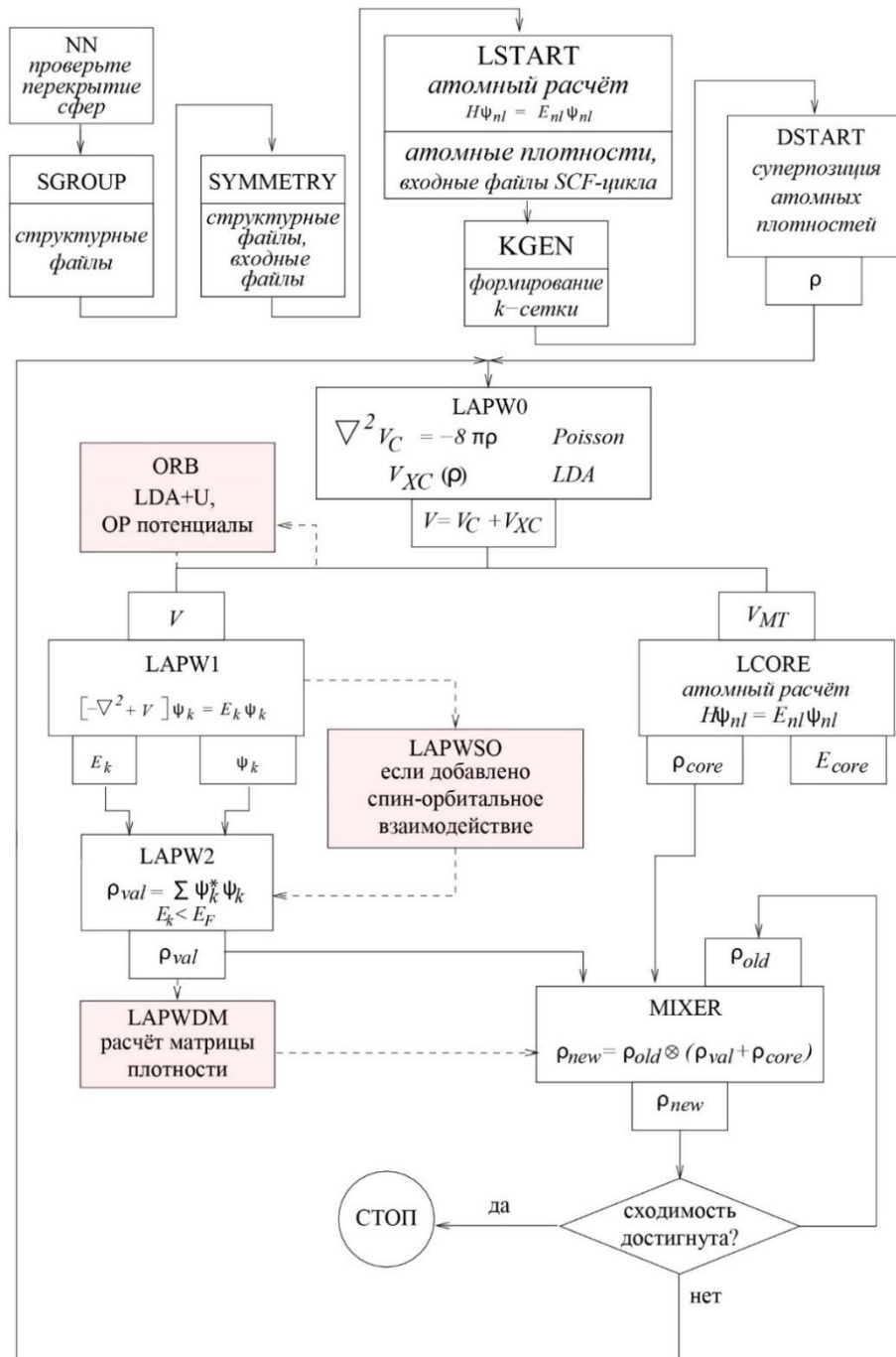


Рисунок 30. Блок-схема этапа инициализации и SCF-цикла программного пакета Wien2k.

На этапе инициализации программа уточняет кристаллическую структуру исследуемого материала, определяет его точечную и пространственную группы симметрии, рассчитывает атомную и начальную кристаллическую электронные плотности. Пользователь может самостоятельно задавать метод расчета (ППВ / ЛППВ), аппроксимацию обменно-корреляционной энергии (LDA / GGA / mBJ и др.), сетку точек k зоны Бриллюэна, в которых будет проводиться расчет, и

другие важные параметры. Программа автоматически создает входные текстовые файлы, содержащие перечисленные параметры и всю необходимую информацию для последующего вычисления электронной плотности в цикле самосогласования.

Программа **NN** – вычисляет расстояния ℓ_{NN} между соседними атомами и позволяет уточнить радиусы атомных сфер.

Программа **SGROUP** – определяет точечную и пространственную группу симметрии для заданной кристаллической структуры.

Программа **SYMMETRY** – находит операции симметрии пространственной группы, определяет точечную группу симметрии каждой атомной позиции, генерирует ℓm разложение по решеточным гармоникам.

Программа **LSTART** – генерирует атомные зарядовые плотности и определяет, каким образом следует рассматривать атомные орбитали в расчетах зонной структуры (т.е. в качестве остовных или зонных состояний). Здесь же необходимо выбрать обменно-корреляционный потенциал и задать величину энергии (E_{sep}), отделяющую валентные состояния от остовных.

Программа **KGEN** – генерирует сетку особых точек в неприводимой части первой зоны Бриллюэна (BZ) обратного **k**-пространства.

Программа **DSTART** – генерирует затравочную электронную плотность заряда ρ для цикла самосогласования посредством суперпозиции атомных плотностей, сгенерированных в **LSTART**.

После завершения этапа инициализации затравочная электронная плотность и другие сгенерированные данные передаются в качестве входных параметров в цикл самосогласования (SCF cycle – self-consistent field), в котором программа решает уравнение Шредингера-Кона-Шэма исследуемой системы самосогласованным методом. Данный подход необходим из следующих соображений. Для того, чтобы решить уравнение Кона-Шэма в кристалле (ур-е 7), необходимо знать кристаллический эффективный потенциал $V_{eff}(\mathbf{r})$ (ур-е 6), для чего в свою очередь нам необходима электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, которая согласно ур-ю (3) зависит от орбиталей $\psi_i(\mathbf{r})$. Но сами орбитали нам не известны,

пока не решено уравнение Кона-Шэма. Эта проблема разрешается следующим образом. На первой итерации цикла в него передается значение затравочной электронной плотности ρ , сгенерированной ранее в **DSTART**. Затем в программе **LAPW0** решается уравнение Пуассона

$$\nabla^2 V_c = -8\pi\rho, \quad (23)$$

из которого находится кулоновская часть V_c эффективного потенциала. Обменно-корреляционный потенциал V_{xc} определяется по одной из предлагаемых аппроксимаций. Полный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ вычисляется как сумма кулоновского V_c и обменно-корреляционного V_{xc} вкладов. Далее в программе **LAPW1** определяются собственные значения и собственные функции для валентных состояний, для чего решается уравнение Кона-Шэма с полученным значением $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Из найденных на этом этапе орбиталей ψ_i вычисляется валентная электронная плотность (программа **LAPW2**). На четвертом этапе (**LCORE**) вычисляются остовные состояния и остовная электронная плотность. На завершающем этапе (**MIXER**) полученные электронные плотности остовных, полуостовных и валентных состояний складываются в новую (выходную) полную электронную плотность, значение которой сравнивается со значением входной плотности. Поскольку фундаментальной варьируемой функцией является электронная плотность, то критерий самосогласованности заключается в требовании, чтобы выходная плотность заряда ρ^m_{out} приблизительно равнялась входной плотности ρ^m_{in} после m -й (конечной) итерации. Если разница в значениях плотностей больше, чем некоторая предварительно заданная величина (критерий сходимости), определяющая точность расчета, то новая плотность ρ^m_{out} передается на первый этап (**LAPW0**), и цикл повторяется вновь. Итерации цикла будут повторяться до тех пор, пока не будет достигнуто требуемое значение точности. Затем происходит выход из цикла, после чего можно проводить непосредственные расчеты электронных свойств исследуемого материала.

2.1.5 Моделирование пространственной структуры нанопленок

Для расчета электронного строения в пакете Wien2k необходимо, чтобы исследуемая кристаллическая структура обладала пространственной периодичностью. Это условие по умолчанию выполняется при моделировании объемных кристаллов. Однако, поскольку нанопленки являются двумерным объектом, у них отсутствует периодичность в направлении, перпендикулярном к поверхности. Поэтому для расчета электронного строения нанопленок необходимо проводить моделирование их пространственной структуры в приближении слоистой сверхрешетки, формализм которого описан в [124]. В рамках такого подхода используются методы расчета электронного строения трехмерных периодических структур, но исследуемая структура представляется в виде системы тонких пленок, называемых слэбами (slab), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками. На Рисунке 31 изображена упрощенная модель двух элементарных ячеек структуры, моделирующей четырехслойную нанопленку.



Рисунок 31. Модель двух элементарных ячеек четырехслойной нанопленки.

Каждая из ячеек состоит из одного слэба и двух вакуумных областей, равных по толщине половине от общей протяженности вакуумной области (d_{vac}) вдоль вертикального направления. Общая протяженность вакуумной области (d_{vac}) является важным параметром, влияющим на конечный результат расчета. С одной стороны, она должна быть достаточно велика, чтобы свести

взаимодействие между соседними слэбами к минимуму. С другой же стороны, ее слишком большое значение может весьма существенно увеличить трудоемкость расчетов. В большинстве случаев значения d_{vac} , равного 25 атомным единицам длины, оказывается достаточно.

2.2 Экспериментальные методы изучения электронной структуры

2.2.1 Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

Если вещество облучается рентгеновским излучением и энергия рентгеновских фотонов сравнима с энергией ионизации атомов в веществе, то оно способно поглощать данное излучение. Как правило, процесс поглощения сопровождается фотоэффектом (выбиванием электронов с остовных уровней), в результате чего на внутренних уровнях возникает дырка. Данное состояние крайне неустойчиво и в течение короткого времени $\sim 10^{-15}$ - 10^{-16} с релаксирует за счет перехода электронов с внешних уровней на освободившееся место. При этом на вышележащих уровнях образуется вакансия, что, в свою очередь, вызывает аналогичные процессы. Излишки энергии при этом теряются за счет процессов рентгеновской флуоресценции и выбивания Оже-электронов [117, 125]. Схематически процессы сопровождающие поглощение рентгеновского излучения в твердом теле изображены на Рисунке 32. Таким образом, при поглощении веществом рентгеновского излучения наблюдаются процессы фотоэффекта, выбивания Оже-электронов и рентгеновской флуоресценции. Распределение излучаемых объектов по энергии характерно и позволяет получить информацию об электронных уровнях в твердом теле. На данных эффектах основаны такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) и другие.

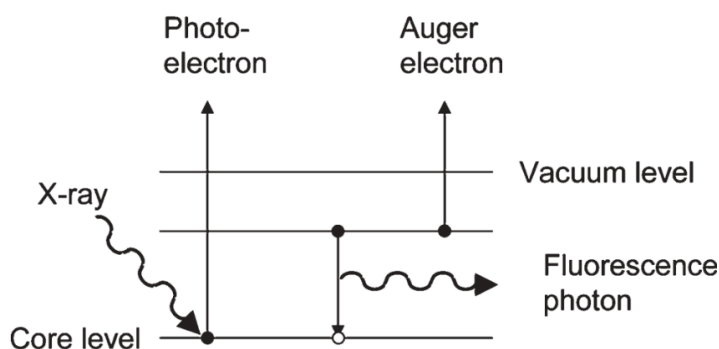


Рисунок 32. Схематическое изображение рождения и аннигиляции основной дырки в результате поглощения рентгеновского излучения веществом.

2.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Существует множество экспериментальных методов исследования электронной структуры твердых тел, среди которых одним из наиболее известных и информативных является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS – X-ray photoelectron spectroscopy). Он позволяет получать информацию об атомном и электронном строении тонких приповерхностных слоев твердых тел.

В основе метода РФЭС лежит явление внешнего фотоэффекта: под действием квантов света из вещества выбиваются электроны, называемые фотоэлектронами [126]. Распределение покинувших образец фотоэлектронов по их кинетическим энергиям образует рентгеновский фотоэлектронный спектр. В соответствии с законом сохранения энергии можно записать:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{к}} + A_{\text{вых}} \quad (24)$$

где $h\nu$ – энергия падающего на образец кванта излучения, $E_{\text{св}}$ – энергия связи, необходимая для удаления электрона из твердого тела, $E_{\text{к}}$ – кинетическая энергия вылетевших электронов, $A_{\text{вых}}$ – работа выхода материала спектрометра [127]. Поскольку величины $h\nu$ и $A_{\text{вых}}$ известны, а $E_{\text{к}}$ определяется экспериментально, то можно легко рассчитать $E_{\text{св}}$. Спектр эмитированных фотоэлектронов в шкале

кинетических энергий повторяет энергетическое распределение электронов в твердом теле (Рисунок 33).

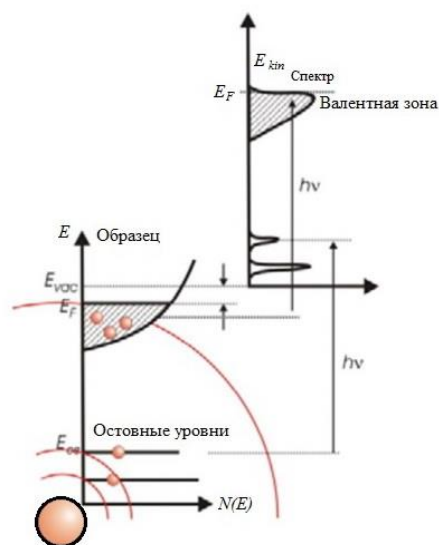


Рисунок 33. Связь между диаграммой энергетических состояний электронов в твердом теле и энергетическим распределением электронов фотоэмиссии.

Анализируя количественное распределение фотоэлектронов по их кинетическим энергиям, можно получить прямую экспериментальную информацию о полной плотности занятых электронных состояний твердого тела, сорте и зарядовом состоянии атомов на поверхности исследуемого материала.

В зависимости от используемого источника первичного излучения энергия кванта $h\nu$ может меняться от нескольких десятков до нескольких тысяч эВ, поэтому регистрируемые спектры часто условно разделяют на фотоэлектронные и рентгеноэлектронные [126]. Если используется ультрафиолетовое излучение ($5 \text{ эВ} < h\nu < 50 \text{ эВ}$), то говорят о фотоэлектронных спектрах. Обычно используют квант излучения энергией 21,2 эВ, который соответствует линии спектра He (I), или 40,8 эВ (линия спектра He (II)). Если используется рентгеновское излучение ($100 \text{ эВ} < h\nu < 5000 \text{ эВ}$), то говорят о рентгеноэлектронных спектрах. В качестве возбуждающих линий чаще всего используют линии Mg K α с $h\nu = 1254 \text{ эВ}$ и Al K α с $h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$. Также в качестве источника квантов используют излучение синхротрона с энергиями квантов от нескольких десятков до нескольких тысяч

эВ. В зависимости от величины $h\nu$ может изменяться глубина анализируемого слоя материала. Так, информативная глубина для РФЭС составляет до 5 нм при использовании стандартного лабораторного оборудования (рентгеновские трубки с Al или Mg анодами). В то же время в методе фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий (HAXPES – Hard X-ray photoelectron spectroscopy) глубина информативного слоя может быть существенно больше.

2.2.3 Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии

Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии – РЭС (X-ray Emission Spectroscopy – XES), является одним из немногих прямых методов изучения электронной структуры твердых тел, поскольку позволяет получать наиболее полную информацию о распределении электронных состояний в широком интервале энергий. Процесс образования рентгеновского эмиссионного спектра состоит из нескольких этапов и схематически изображен на Рисунке 34.

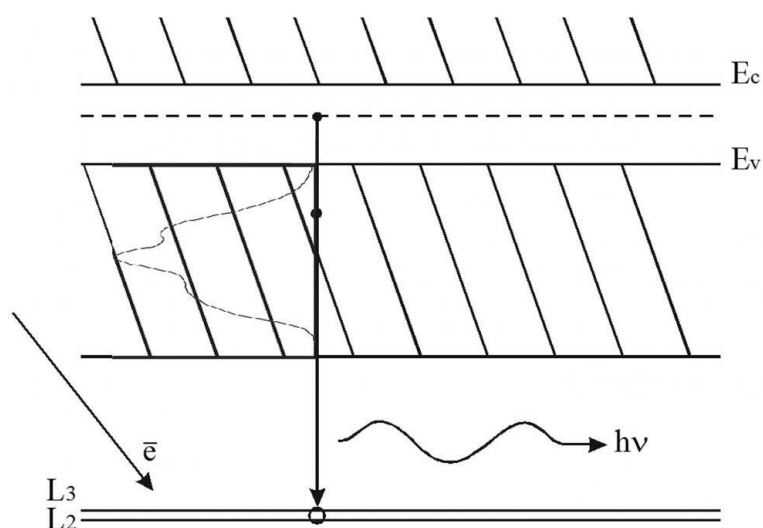


Рисунок 34. Схематическое изображение процессов приводящих к образованию $L_{2,3}$ полосы рентгеновского эмиссионного спектра.

На первом этапе в результате облучения исследуемого образца высокоэнергичными электронами или фотонами происходит образование дырки

на основном уровне. Эта дырка спустя короткий промежуток времени заполняется электроном, перешедшим из валентной зоны. Излишек энергии $h\nu$ при этом выделяется в виде рентгеновского фотона. Внутренний уровень в твердом теле является энергетически и пространственно локализованным. Благодаря этому тонкая структура рентгеновских спектров испускания, образованная распределением по энергиям вылетевших фотонов, позволяет судить о распределении по энергиям заполненных электронных состояний в валентной зоне твердого тела [128].

Согласно [129, 130] интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы в твердом теле может быть представлена в виде

$$I(E) \sim \int_{S(E)} \frac{P(E(k))}{|\nabla_k E|} ds dE \quad (25)$$

Эта формула учитывает возможность целого множества состояний электрона в валентной зоне с данной энергией E и различными волновыми векторами \mathbf{k} . Интегрирование ведется по изоэнергетической поверхности $S(E)$ в пространстве волновых векторов. Множитель $P(E(\mathbf{k}))$ в подынтегральном выражении задает вероятность перехода электрона из валентной зоны на основной уровень. Эта вероятность пропорциональна квадрату матричного элемента $P \sim M^2$

$$P(E(\vec{k})) \sim M^2 = \left| \int \varphi_0^*(\vec{r}) \hat{r} \psi(\vec{r}, \vec{k}) d\tau \right|^2 \quad (26)$$

где φ_0 – волновая функция основного уровня, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ – волновая функция валентного электрона. Известно [130, 131], что плотность состояний в твердом теле можно рассчитать путем интегрирования обратного градиента энергии в \mathbf{K} пространстве по поверхности постоянной энергии:

$$N(E) = \int_{S_n(E)} \frac{1}{|\nabla E_n(K)|} \frac{dS}{4\pi^3} \quad (27)$$

Сопоставляя формулы (25) и (27) можно заключить, что интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы $I(E)$ должна иметь те же особенности, что и плотность состояний. Поэтому выражение для интенсивности рентгеновской эмиссионной полосы может быть записано [128, 130, 132] в виде

$$I(E) \sim P(E) \cdot N(E) \quad (28)$$

При этом необходимо отметить, что при записи данного выражения было сделано существенное допущение. Функция $P(E(\mathbf{k}))$, значение которой в общем случае зависит от значения волнового вектора \mathbf{k} заменена на ее среднее значение $P(E)$ вдоль изоэнергетической поверхности S в пространстве волновых векторов. Обычно в пределах эмиссионной полосы $P(E)$ изменяется плавно и незначительно [128, 133]. Таким образом, кривая $I(E)$ позволяет судить о зависимости $N(E)$, а вероятность перехода $P(E)$ соответственно описывает отклонение наблюдаемой величины $I(E)$ от плотности состояний $N(E)$ [130].

Переходы электрона из валентной зоны на остоновый уровень подчиняются правилам отбора [132]. В дипольном приближении разрешенными являются только те переходы, для которых орбитальное квантовое число начального l' и конечного l состояний электрона различается на единицу $l=l' \pm 1$. Тогда в общем виде интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы можно записать [117, 132]:

$$I_{l'}(E) = E^3 \left[\frac{l'}{2l'-1} \cdot M^2(l'-1, n'l', \varepsilon) \cdot N_{l'-1}(\varepsilon) + \frac{l'+1}{2l'+3} \cdot M^2(l'+1, n'l', \varepsilon) \cdot N_{l'+1}(\varepsilon) \right] \quad (29)$$

Здесь $E = \varepsilon - \varepsilon_{\text{core}}$ определяет энергию эмитированных рентгеновских фотонов, $N_l(\varepsilon)$ – локальная (внутри атомной сферы) парциальная (l -подобная) плотность валентных состояний, соответствующая энергии ε валентных электронов, $M^2(l, n'l', \varepsilon)$ – радиальная вероятность перехода из l -подобных валентных состояний с энергией ε в остоновую дырку, характеризуемую квантовыми числами $n'l'$ с энергией $\varepsilon_{\text{core}}$. Подставляя значения l' в ур-е (29) получаем формулы для расчета интенсивности различных эмиссионных полос [134]:

$$\begin{aligned} I_K(E) &\propto \frac{1}{3} E^3 M^2(p, 1s, \varepsilon) N_p(\varepsilon) \\ I_{L_{III}}(E) &\propto E^3 \left[M^2(s, 2p, \varepsilon) N_s(\varepsilon) + \frac{2}{5} M^2(d, 2p, \varepsilon) N_d(\varepsilon) \right] \\ I_{M_V}(E) &\propto E^3 \left[\frac{2}{3} M^2(p, 3d, \varepsilon) N_p(\varepsilon) + \frac{3}{7} M^2(f, 3d, \varepsilon) N_f(\varepsilon) \right] \end{aligned} \quad (30)$$

Если радиальная остовная волновая функция $P_{n'l'}^{A(core)}(r_A)$ полностью локализована внутри атомной сферы A , то вероятность перехода определяется выражением:

$$M_A^2(l, n'l', \varepsilon) = \left(\int_0^{R_A} P_l^A(\varepsilon, r_A) r_A P_{n'l'}^{A(core)}(r_A) dr_A \right)^2 \quad (31)$$

где $P_l^A(\varepsilon, r_A)$ – радиальная волновая функция валентного состояния с энергией ε . Уравнения 30, 31 лежат в основе метода расчетов рентгеновских эмиссионных спектров в пакете Wien2k [123].

2.2.4 Метод XANES

Интенсивность прошедшего сквозь вещество рентгеновского излучения экспоненциально падает с толщиной образца, что можно описать выражением

$$I_x = I_0 \exp(-\mu D) \quad (32)$$

где I_x – интенсивность прошедшего пучка, I_0 – интенсивность входящего излучения, D – толщина образца, μ – линейный коэффициент поглощения, зависящий от энергии квантов рентгеновского излучения [135]. Когда энергия рентгеновского фотона приближается к энергии связи глубокого внутреннего уровня атома, в материале происходит резкий рост коэффициента поглощения. Для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, за краем поглощения наблюдается тонкая структура, имеющая осциллирующий характер (Рисунок 35а). Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения [136, 137] (Рисунок 35б).

Различие поведения фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния является причиной того, что тонкую структуру спектров поглощения приходится делить на две части:

1. низкоэнергетическую область, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure), которой соответствует энергия фотоэлектронов до ~ 50 эВ, где существенным оказывается многократное рассеяние;

2. высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой – EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

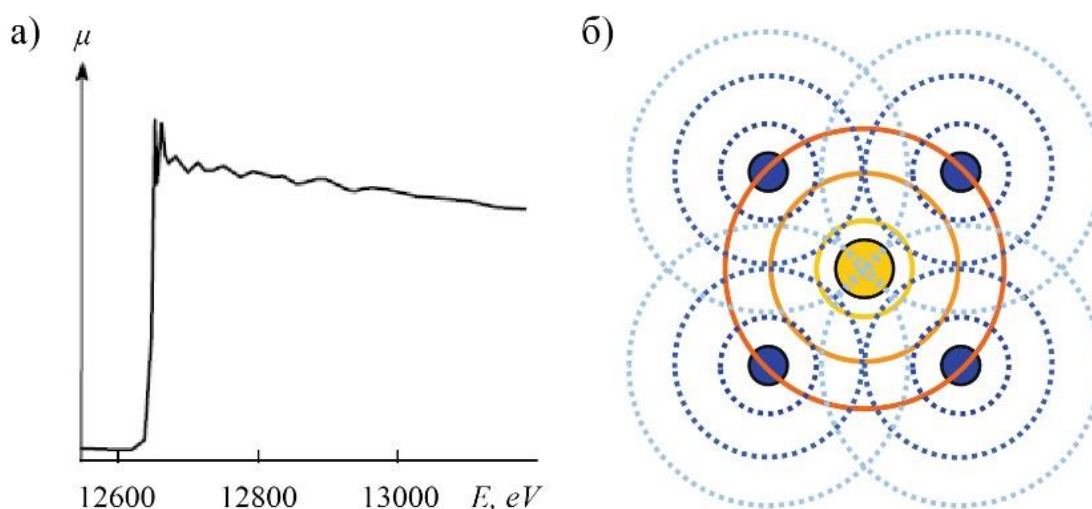


Рисунок 35. а) Типичный спектр коэффициента рентгеновского поглощения в области К-края. б) Схематическое изображение поглощающего атома (желтый) и его ближайших соседей (синие). Интерференционная картина создается исходящими (сплошные оранжевые линии) и отраженными (пунктирные синие линии) фотоэлектронными волнами.

К области XANES-спектроскопии относятся область края поглощения, предкраевая область (около 25 эВ до порога поглощения) и область до 30-50 эВ выше скачка поглощения. Особенностью механизма XANES является то, что в нем принимают участие фотоэлектроны с длиной волны порядка расстояния между центральным атомом и его ближайшим соседом, тогда как в механизме EXAFS действуют фотоэлектроны с более короткой длиной волны. Большая длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией, соответствующей интервалу XANES, приводит к неизбежному многократному

рассеянию на атомах, окружающих поглощающий центральный атом. В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в режиме EXAFS, причем в рассеянии участвуют атомы не только из первой координационной сферы, но и из сфер, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего атома. Благодаря этому анализ спектров XANES позволяет получать информацию о локальной геометрии расположения атомов вокруг поглощающего атома, в том числе и о валентных углах, которые слабо влияют на спектр EXAFS [137]. Положение края поглощения на абсолютной энергетической шкале, в частности, очень чувствительно к степени окисления поглощающего атома.

Вероятность возбуждения электрона из начального состояния φ_i в конечное состояние φ_f рентгеновскими фотонами обычно описывается с помощью сечения рентгеновского поглощения σ_x , которое равно отношению числа электронов n_e возбужденных в единицу времени τ к числу фотонов n_γ падающих в течении времени τ на единичную площадь $S_{ед}$. Таким образом сечение фотоионизации имеет размерность [длина]².

$$\sigma_x = \frac{n_e}{\tau} : \frac{n_\gamma}{\tau * S_{ед}} = \frac{n_e}{n_\gamma} * S_{ед} \quad (33)$$

Основываясь на золотом правиле Ферми и используя дипольное приближение, σ_x может быть записано [138, 139]:

$$\sigma_x = \frac{4\pi^2 h^2 e^2}{m^2} \frac{1}{hc h\omega} N(E) |\langle \varphi_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \varphi_i \rangle|^2 \delta(h\omega + E_i - E_f) \quad (34)$$

где $h\omega$ – энергия падающего фотона, e и m соответственно заряд и масса электрона, $N(E)$ – энергетическая плотность конечных состояний, $|\langle \varphi_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \varphi_i \rangle|$ – дипольная матрица и $\delta(h\omega + E_i - E_f)$ – дельта-функция для сохранения энергии. Анализ выражения (34) позволяет сделать ряд важных выводов:

1. Наличие дипольного матричного члена показывает важность эффективного взаимодействия между единичным вектором направления падающих рентгеновских фотонов \mathbf{e} и полным оператором линейного импульса

электронов p . Присутствие дипольного матричного члена означает, что возбуждение XANES спектра должно подчиняться дипольному правилу отбора, согласно которому изменение квантового числа орбитального момента должно быть $\Delta l = \pm 1$ между начальным и конечным состояниями. Поэтому для переходов на К-края (из начального s -состояния) конечные состояния должны иметь вклады из p -орбиталей. Аналогично, для переходов на L-края (из начального p -состояния) конечными состояниями могут быть s или d -орбитали.

2. Сечение рентгеновского поглощения пропорционально энергетической плотности конечных состояний $N(E)$, что качественно объясняет прямые корреляции между спектром XANES и природой незанятых состояний.

Поглощение рентгеновского фотона с резонансной энергией $h\omega$ приводит к возбуждению электрона с основного уровня до незанятого состояния. Измерения XANES выполняются после перехода в не возбужденное состояние, которое сопровождается выходом Оже-электрона или флуоресцентного фотона. Т.е в XANES измерениях резонансные переходы измеряются уже после аннигиляции основной дырки, а не после ее создания. Энергия, приобретенная в процессе аннигиляции, может быть высвобождена в виде излучения флуоресцентных фотонов или эмиссии Оже-электронов (Рисунок 33). Экспериментально, спектры XANES могут быть записаны путем измерения как полного выхода электронов (режим TEY – total electron yield), так и выхода флуоресцентных квантов (режим FLY) в виде функции энергии падающего фотона [135]. Одним из главных различий между режимами TEY и FLY является получение информации с значительно большей глубины вещества для метода FLY. При этом оба режима регистрации спектров отражают одинаковую информацию об электронном строении вещества (Рисунок 36).

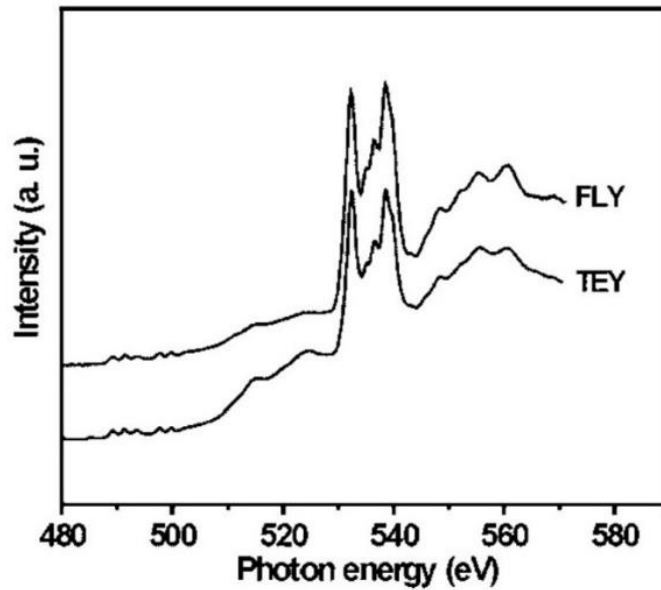


Рисунок 36. O K край и Sn M_{4,5} край XANES для нанолент SnO₂, зарегистрированные в режимах TEY и FLY из работы [11].

На практике спектры XANES обычно измеряются по величине квантового выхода χ . Под квантовым выходом χ понимается отношение числа ежесекундно вылетевших электронов к числу ежесекундно падающих квантов рентгеновского излучения. В работе Румша [140] было показано, что квантовый выход внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей $\chi(\lambda)$ пропорционален линейному коэффициенту поглощения рентгеновского пучка $\mu(\lambda)$. В результате этого спектр квантового выхода фотокатода имеет распределение интенсивности, подобное спектральному ходу поглощения материала фотокатода. Данная пропорциональность описывается формулой:

$$\chi(\lambda) = \frac{[1-R(\theta)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin \theta} \quad (35)$$

Здесь θ – угол скольжения рентгеновского пучка, отсчитываемый от поверхности образца (град), $R(\theta)$ – коэффициент отражения от верхней границы образца, являющегося фотокатодом. При малых значениях угла скольжения θ коэффициент отражения R отличается от нуля, а при дальнейшем уменьшении θ стремится к единице, что соответствует явлению полного внешнего отражения. Из приведенной формулы следует, что для различных углов скольжения величина

квантового выхода также будет различной. Если принять условие, что E не зависит от λ , то при достаточно больших углах падения θ , квантовый выход будет пропорционален коэффициенту рентгеновского поглощения $\chi \sim \mu$. В свою очередь, коэффициент поглощения пропорционален плотности состояний в веществе. Коэффициент рентгеновского поглощения вблизи края можно приближенно записать как:

$$\mu(E) \sim \sum_k |M_{f0}|^2 \delta(E - E_f) \quad (36)$$

где M_{f0} – матричный элемент перехода с основного уровня на уровень f в зоне проводимости.

$$M_{f0} = \int \psi_f^* \nabla \psi_0 dV \quad (37)$$

где ψ_f и ψ_0 – волновые функции, описывающие состояния электронов в зоне проводимости и на основном уровне соответственно, а ∇ – оператор возмущения электромагнитного поля. Суммирование ведется по незанятым электронным состояниям. Полную плотность состояний в зоне проводимости можно представить в виде:

$$N(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_k \delta(E - E_f) \quad (38)$$

где Ω – объем элементарной ячейки кристалла. Оба выражения содержат под знаком суммы одинаковый член $\delta(E - E_f)$. Из этого следует, что для каждого значения k коэффициент рентгеновского поглощения оказывается пропорционален плотности состояний в зоне проводимости с точностью до квадрата матричного элемента перехода.

Таким образом, квантовый выход будет пропорционален коэффициенту рентгеновского поглощения и, соответственно, плотности состояний в зоне проводимости $\chi \sim \mu \sim N(E)$.

Из вышесказанного следует, что спектры XANES отражают парциальную плотность незанятых состояний в зоне проводимости, проявляют чувствительность к локальному атомному окружению и в зависимости от режима регистрации (TEY или FLY) обладают различной информативной глубиной.

2.3 Метод вычисления спектров XANES

При расчете спектров XANES методами зонной теории основная идея состоит в том, что возбужденный электрон отражает плотность незанятых состояний $N(E)$, умноженную на квадрат матричного элемента [131, 136]. В таком случае дифференциальное сечение при неупругом рассеянии можно записать в виде:

$$\frac{d^2I}{d\Omega dE} \propto |M(E)|^2 N(E) \quad (39)$$

В области от 10 до 20 эВ выше края поглощения матричные элементы изменяются относительно медленно и большая часть структуры проявляет особенности плотности состояний. Уравнение (39), не учитывает правила отбора для неупругого рассеяния. Для малых углов вполне приемлемо дипольное приближение. В этом случае квантовое число углового момента для конечного состояния l' будет $l+1$ или $l-1$, где l – квантовое число начального состояния. В целом канал рассеяния $l+1$ более значим, чем канал $l-1$. Выражение (39) для дифференциального сечения можно переписать как [131]:

$$\frac{d^2I}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^2} [|m_{l+1}|^2 N_{l+1}(E) + |m_{l-1}|^2 N_{l-1}(E)] \quad (40)$$

где a_0 – боровский радиус, γ – релятивистский фактор, m_{l+1} – матричный элемент для переходов в состояния с угловым моментом $l+1$ и N_{l+1} – плотность состояний для углового момента $l+1$. Аналогичные значения имеют члены выражения с индексами $l-1$.

В качестве примера рассмотрим процесс расчета Sn $M_{4,5}$ XANES спектра в программном пакете Wien2k. Sn $M_{4,5}$ спектр образуется за счет перехода электронов с основного $3d$ -уровня на свободные $5p$ - и $4f$ -состояния. На Рисунке 37а приведены спектры плотностей парциальных p - и f -состояний олова в зоне проводимости. На Рисунке 37б показаны соответствующие данным переходам матричные элементы для состояний $l+1$, $l-1$. На Рисунке 37в приведен рассчитанный Sn $M_{4,5}$ XANES спектр.

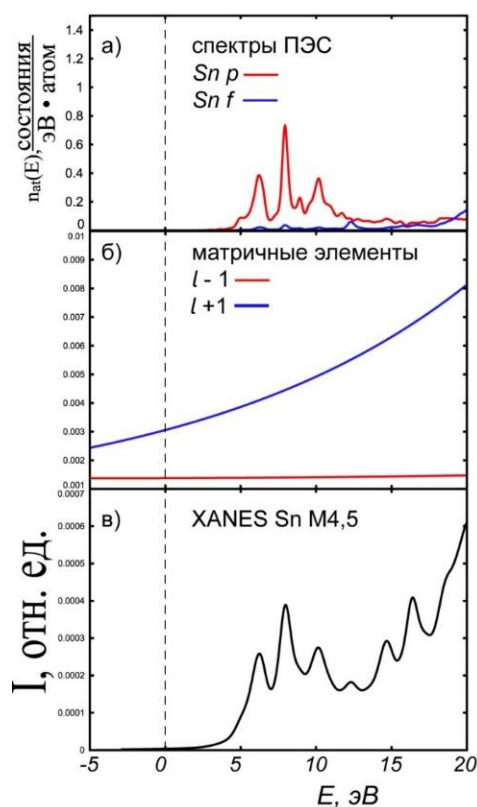


Рисунок 37. Спектры ПЭС Sn p - и f -состояний (а), соответствующие им значения матричных элементов (б) и рассчитанный Sn $M_{4,5}$ XANES спектр (в).

2.3.1 Приближение остовой дырки

Как следует из выражения (40) для расчета спектра XANES необходимо знать парциальные плотности состояний для возбужденного атома. Вычислить их можно путем проведения моделирования электронной структуры материала согласно «правилу конечного состояния». «Конечное состояние» после поглощения веществом рентгеновского фотона предполагает наличие «дырки» на остовном уровне и дополнительного электрона в зоне проводимости. Таким образом, при проведении моделирования необходимо учесть переход электрона с остовного уровня атома в зону проводимости под действием кванта рентгеновского излучения, для чего применяется приближение «остовой дырки» [141, 142]. С этой целью создается так называемая суперъячейка – область кристалла, объем которой в несколько раз больше объема элементарной ячейки. Такая суперъячейка используется при моделировании кристаллической

структуры, содержащей точечный дефект, которым формально в данном случае является атом с остовой дыркой. Далее создается сама остовная дырка. Для этого у заранее выбранного атома суперъядчейки, спектр поглощения которого нужно рассчитать, удаляется один остовный электрон, который добавляется в зону проводимости для сохранения электронейтральности. Остовная дырка моделируется на том же энергетическом уровне, на котором она возникает при проведении эксперимента. После этого проводится расчет зонной структуры. При этом объем суперъядчейки должен быть достаточно большим, чтобы исключить взаимодействие соседних атомов, имеющих остовные дырки, между собой. Так как объем, удовлетворяющий этому условию, заранее не известен, то выполняется серия расчетов для суперъядчеек последовательно увеличивающегося размера. Совпадение между собой результатов двух последовательных расчетов говорит о том, что атомы с остовными дырками больше не взаимодействуют друг с другом и, следовательно, требуемый размер суперъядчейки найден, а искомый спектр поглощения рассчитан.

2.3.2 Анализ спектров XANES методом линейной комбинации

Одним из методов анализа данных XANES-спектроскопии является метод линейной комбинации (linear combination fitting – LCF), подробное описание которого приведено в [143, 144]. Теоретическим обоснованием метода LCF является аддитивность природы поглощения рентгеновского излучения материалами самой различной структуры. Спектр поглощения материала представляет собой сумму спектров поглощения от компонент, из которых он состоит. Последнее справедливо как для отдельных атомов, так и для химических соединений и различных фаз, образующих исследуемое вещество [143]. Для реального образца его полный коэффициент рентгеновского поглощения μ может быть записан как взвешенная сумма коэффициентов поглощения μ_i всех фаз в образце. Благодаря этому появляется возможность оценить состав материала по форме его экспериментального спектра поглощения.

Согласно методу LCF, рентгеновский спектр поглощения вещества неизвестного состава можно представить в виде линейной комбинации эталонных спектров известных образцов [135, 143, 144]. Математически это выглядит как

$$M = \sum_i f_i \cdot S_i \quad (41)$$

где M – это модельная подборка спектра методом наименьших квадратов в выбранном энергетическом диапазоне, f_i – весовой коэффициент для интенсивности каждого эталонного спектра S_i в том же диапазоне. Сумма всех весовых коэффициентов

$$\sum_i f_i = 1 \quad (42)$$

поэтому вклад каждого эталонного спектра в суммарный модельный спектр равен относительному весовому количеству данной компоненты в образце. В идеале, весовой коэффициент, найденный по методу LCF, является количественной долей каждого эталонного материала в исследуемом образце. Точность результатов такого подбора ограничена точностью эталонных спектров в представлении химических компонентов, присутствующих в образце, а также уникальностью особенностей спектров поглощения различных эталонов, таких, например, как эффективность квантового выхода. Все эталонные спектры, включенные в подборку методом LCF, должны иметь одинаковое энергетическое разрешение и согласованную нормировку. Метод LCF ранее использовался многими авторами для анализа XANES-спектров различных соединений [145], в том числе содержащих олово [146].

2.4 Получение образцов и регистрация XANES спектров

С применением описанных выше методов моделирования в данной работе были рассчитаны XANES спектры рентгеновского поглощения стабильных соединений: β -Sn, SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O). Эти спектры в дальнейшем использовались в качестве эталонов в процедуре линейной комбинации при анализе тонкой структуры экспериментально зарегистрированных спектров ряда

реальных объемных и тонкопленочных образцов оксидов олова. Подготовка экспериментально исследованных образцов и регистрация XANES спектров была выполнена на кафедре Физики твердого тела и наноструктур (ФТТиНС) ВГУ соавторами по работам [147-149].

Были исследованы коммерческие эталонные образцы производства компании Alfa Aesar [150]: оловянная фольга, называемая далее «**Sn**», образец «**SnO**» в виде порошка черного цвета, небольшие куски спрессованного и спеченного диоксида олова «**SnO₂**». Также исследованы несколько образцов, подготовленных самостоятельно. Образец «**Sn плавленный**» был подготовлен путем плавного нагрева оловянной фольги **Sn** в сверхвысоком вакууме (10^{-10} Торр) подготовительной камеры спектрометра до температуры ≈ 240 °С. При этом на горизонтальном держателе визуально наблюдалось образование капли при расплаве фольги. После 15 минут выдержки в таких условиях образец был плавно охлажден естественным образом до комнатной температуры. Вторым образцом, называемый далее «**Sn чистый В**», представлял собой кусочек той же исходной металлической фольги олова, механически очищенной в подготовительной камере спектрометра при давлении 10^{-10} Торр, вплоть до приобретения фольгой светло-серого цвета и исчезновения желтоватого оттенка. Третий образец, называемый далее «**Sn чистый А**», представлял собой кусочек той же исходной металлической фольги олова, механически очищенной на атмосфере непосредственно перед проведением эксперимента. Четвертый образец, называемый «**SnO_x/Si 100 нм исходная**» был получен магнетронным напылением пленки олова толщиной 100 нм на подложку кремния. Еще один образец «**SnO_x/Si 100 нм 170°**», был получен из пленки «**SnO_x/Si 100 нм исходная**» путем её последующего отжига на воздухе при 170 °С в течение 1 часа. Подобный способ был применен при получении серии образцов нанослоев оксидов олова толщиной 30 нм на подложке кремния. Исходные пленки Sn получали магнетронным распылением оловянной мишени чистотой 99.999 % на постоянном токе в плазме аргона на подложки Si (100). Давление аргона в рабочей камере составляло 10^{-3} Торр, ток разряда 60 мА, напряжение 360 В. Затем полученные слои окислялись

на воздухе в трубчатой кварцевой печи в две стадии: первая — нагрев до 200 °С и отжиг в течение 2 часов; вторая — медленный нагрев в интервале температур 240 – 650 °С и отжиг еще в течение часа. Образцы этой серии называются соответственно «**SnO_x/Si 30 нм T°**», где T° указывает температуру отжига. Часть образцов, минуя первую стадию окисления, медленно нагревалась до 170 °С и отжигалась при этой температуре в течение 1 часа. Эти образцы обозначены как «**SnO_x/Si 30 нм 170°**».

XANES исследования O K и Sn M_{4,5} краев поглощения были проведены на Российско-Германском канале RBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Использовалась станция HIREC, оснащенная подготовительными и экспериментальными сверхвысоковакуумными камерами. Поток фотонов составлял 10¹² – 10¹³ фот/сек, ток накопителя 150 – 300 мА. Аппаратурное уширение ~ 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10⁻¹⁰ Торр. Спектры XANES регистрировались в режиме TEY методом измерения тока, возникающего при компенсации выхода фото- и Оже-электронов с поверхности образца. Глубина информативного слоя составляла ~10 нм. Использовались стандартные процедуры нормализации зарегистрированных спектров [139, 151].

Экспериментальные рентгеновские спектры L₃ края поглощения олова были получены на канале DCM (Double-Crystal Monochromator) синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин - Мэдисон, г. Стоутон, США. Глубина информативного слоя при получении указанных спектров составляла свыше 100 нм при аппаратном уширении ~ 2 эВ. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра составлял ~ 10⁻⁸ Торр, энергия пучка и ток в кольце синхротрона 1 ГэВ и 160 – 260 мА, соответственно. Спектры регистрировались при помощи методики измерения компенсационного тока исследуемого образца, нормировались на текущий ток в кольце и тестовый сигнал, полученный от пленки чистого золота толщиной 5 мкм.

Глава 3. Результаты расчетов электронной структуры объемных фаз оксидов олова

При вычислении электронной структуры объемных кристаллов олова и его оксидов использовалось 5000 точек \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна для элементарной ячейки и 200 точек \mathbf{k} для суперъячеек. Параметр $r_{\text{mt}} \cdot k_{\text{max}}$, определяющий число базисных функций, брался равным 6.0, где r_{mt} – радиус muffin-tin сферы (2.5 атомные единицы), k_{max} – граница обрыва плоских волн.

3.1 Электронная структура металлического олова

Рассмотрим полученные нами результаты расчетов электронной структуры металлического олова [149]. На Рисунке 38 приведено совмещение энергетической зонной структуры и вычисленных спектров полной и парциальных ПЭС β -Sn. Согласно расчету белое олово является металлом. Ширина валентной зоны составляет 11.19 эВ, а ее минимум наблюдается в центре (точка Γ) первой зоны Бриллюэна. Полученная нами картина энергетической дисперсии и спектры ПЭС хорошо согласуются с данными более ранних расчетов [20, 26-30]. Максимумы полной атомной ПЭС находятся при энергиях -6.92 , -5.36 , -3.38 и -1.42 эВ относительно уровня Ферми. При энергии -4.03 эВ наблюдается минимум ПЭС в валентной зоне. Анализ парциальных ПЭС показывает, что в данной точке происходит пересечение спектральных кривых плотностей s - и p -состояний. Область пониженной плотности состояний, в которой локализован минимум ПЭС, является достаточно широкой (~ 1 эВ). В зонной структуре этой области соответствует непрямая «щель» запрещенных энергий, которая разделяет валентную зону на две перекрывающиеся, но не пересекающиеся части. Этот результат аналогичен имеющимся в литературе данным [26, 27]. Нижняя часть валентной зоны образована в основном за счет Sn s -состояний с небольшой примесью p -состояний. При этом форма спектра p -состояний повторяет форму спектра s -состояний, хотя и со значительно меньшей

интенсивностью, что может свидетельствовать о частичной гибридизации s - и p -состояний в нижней части валентной полосы. В верхней части валентной зоны и на уровне Ферми преобладают уже p -состояния. Полная ПЭС олова на уровне Ферми равна 0.224 сост/(эВ·атом). Величины локальных ПЭС на E_F равны: s – 0.042, p – 0.165, d – 0.015, f – 0.001 сост/(эВ·атом).

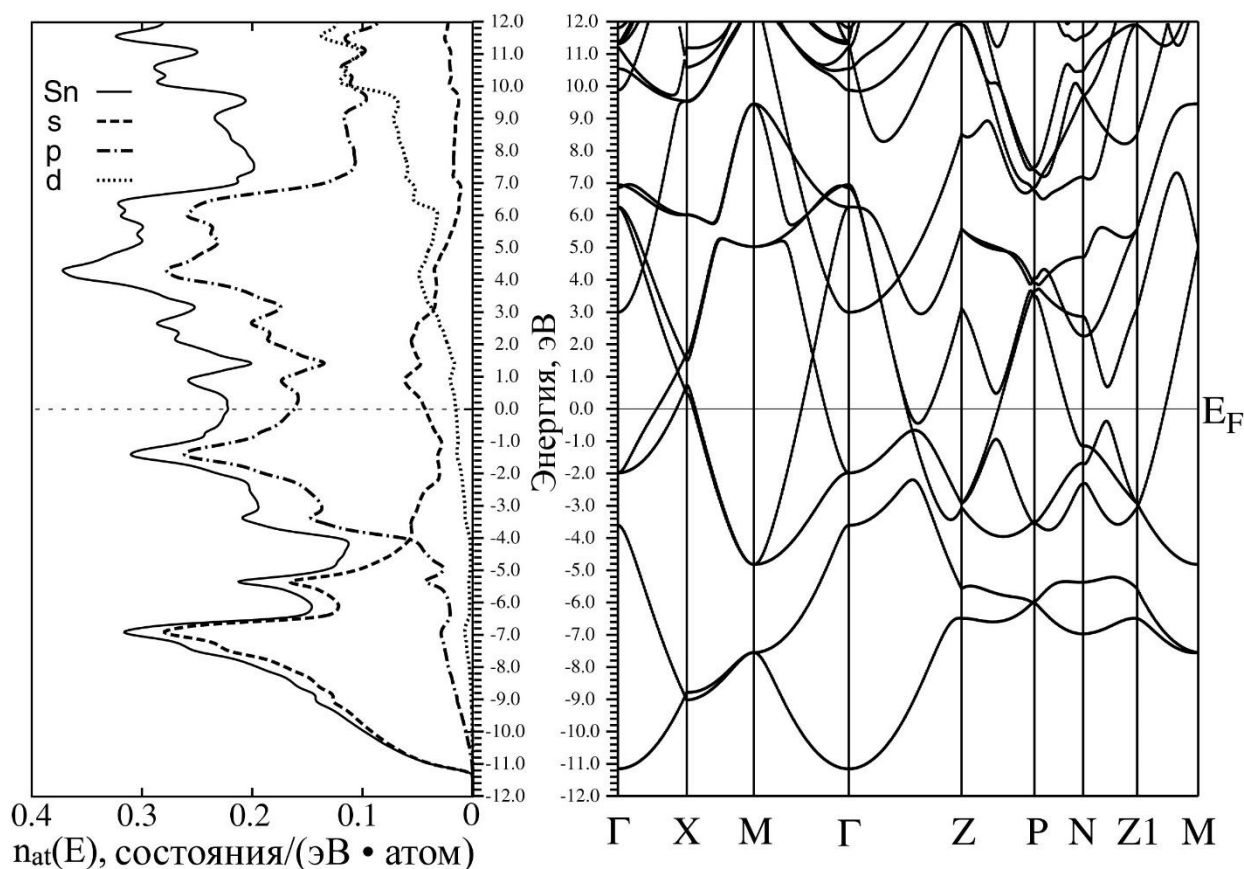


Рисунок 38. Полная (Sn) и локальные парциальные (s , p , d) плотности электронных состояний β -Sn; Зонная структура β -Sn.

Результаты расчета полной ПЭС Sn в валентной зоне мы сравнили с экспериментальными спектрами, полученными ранее методами XPS [24] и НАХРЭС [25] (Рисунок 39). Для упрощения процедуры сравнения расчетный спектр полной ПЭС был подвергнут энергетическому размытию в 0.4 эВ. Видно, что рассчитанная кривая хорошо соотносится с экспериментальными по положению особенностей на энергетической шкале. Однако, как отмечалось в Разделе 1.2, между результатами самих экспериментов наблюдается определенное различие в соотношении интенсивностей основных особенностей.

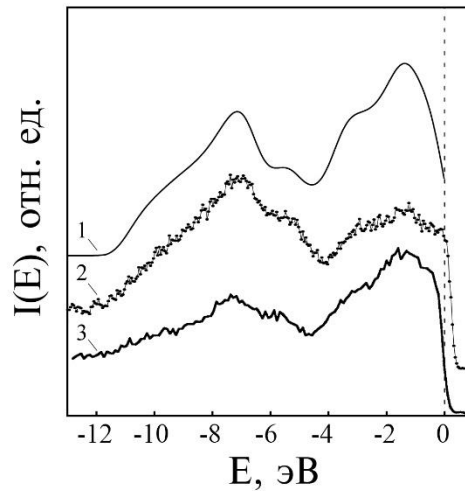


Рисунок 39. Спектры, характеризующие валентную зону β -олова: 1 – рассчитанный нами спектр полной ПЭС, 2 – экспериментальный NAXPES спектр [25], 3 – экспериментальный XPS спектр [24].

Наблюдаемое перераспределение интенсивностей в экспериментальных фотоэлектронных спектрах [24, 25] связано, по нашему мнению, с существенным отличием в энергии налетающих квантов. Так, при регистрации XPS спектра в работе [24] использовался Al K α источник излучения (рентгеновская трубка) с энергией 1486.6 эВ, а при регистрации NAXPES спектра в работе [25] – синхротронное излучение с энергией квантов в 8000 эВ. Известно [152], что интенсивность тока фотоэлектронов с точностью до постоянного множителя дается как сумма локальных парциальных ПЭС n_l с весами, определяемыми сечениями фотоионизации σ_l :

$$I(E, h\nu) \sim \sum_l \sigma_l(E, h\nu) \cdot n_l(E), \quad (43)$$

где $h\nu$ – энергия возбуждающих фотонов, l – орбитальное квантовое число, а σ_l – сечение фотоионизации:

$$\sigma_l(E, h\nu) \sim \left| \int \psi_c^* \cdot \hat{r} \cdot \psi_{vl} dV \right|^2, \quad (44)$$

где ψ_{vl} – волновая функция начального связанного состояния в валентной зоне, соответствующего энергии E и симметрии l , ψ_c – волновая функция конечного свободного состояния фотоэлектрона, соответствующего энергии

$E+h\nu$. Видно, что сечение фотоионизации зависит от симметрии начального состояния электрона l . Согласно [153, 154] при высоких энергиях квантов, соответствующих области NAXPES, величина сечения фотоионизации для состояний s -симметрии атомов металлических элементов оказывается значительно большей, чем для состояний p -, d -, f -симметрий, что приводит к заметному увеличению вклада s -состояний в спектр. Поскольку, согласно нашему расчету (Рисунок 38) нижняя часть валентной полосы образована преимущественно состояниями именно s -симметрии, а верхняя часть – состояниями p -симметрии, то относительная интенсивность максимума при энергии -6.92 эВ в NAXPES спектре [25] оказывается больше, чем в XPS спектре [24].

3.2 Электронная структура монооксида олова SnO

Перейдем к обсуждению результатов расчета электронной структуры монооксида олова. Как было показано в Главе 1, литературные данные по электронному строению SnO являются во многом противоречивыми и неполными. Это касается как экспериментальных, так и теоретических данных. Поэтому интерпретацию полученного результата необходимо проводить с большой долей осторожности.

Результаты расчетов электронной структуры монооксида олова были частично представлены нами в работах [148, 155]. Мы провели серию расчетов электронно-энергетического строения SnO с использованием различных приближений, учитывающих обменно-корреляционное взаимодействие. Кроме классического функционала GGA мы использовали 3 различные параметризации модифицированного потенциала Бэки-Джонсона (mBJ) и немодифицированный потенциал Бэки-Джонсона, доступные в программном пакете Wien2k:

- 1) Оригинальный потенциал mBJ [67], далее «mBJ-1»
- 2) Потенциал mBJ в параметризации Коллера и соавторов [156], далее «mBJ-2»
- 3) Потенциал mBJ в параметризации для полупроводников, далее «mBJ-3»

4) Не модифицированный потенциал Бэки-Джонсона [157], далее «BJ»

Во всех случаях результаты оказываются очень близкими. Поэтому подробнее рассмотрим лишь расчеты, выполненные с использованием приближений GGA и BJ, поскольку между ними наблюдаются наибольшие отличия. На Рисунке 40 представлены рассчитанные нами зонные структуры SnO.

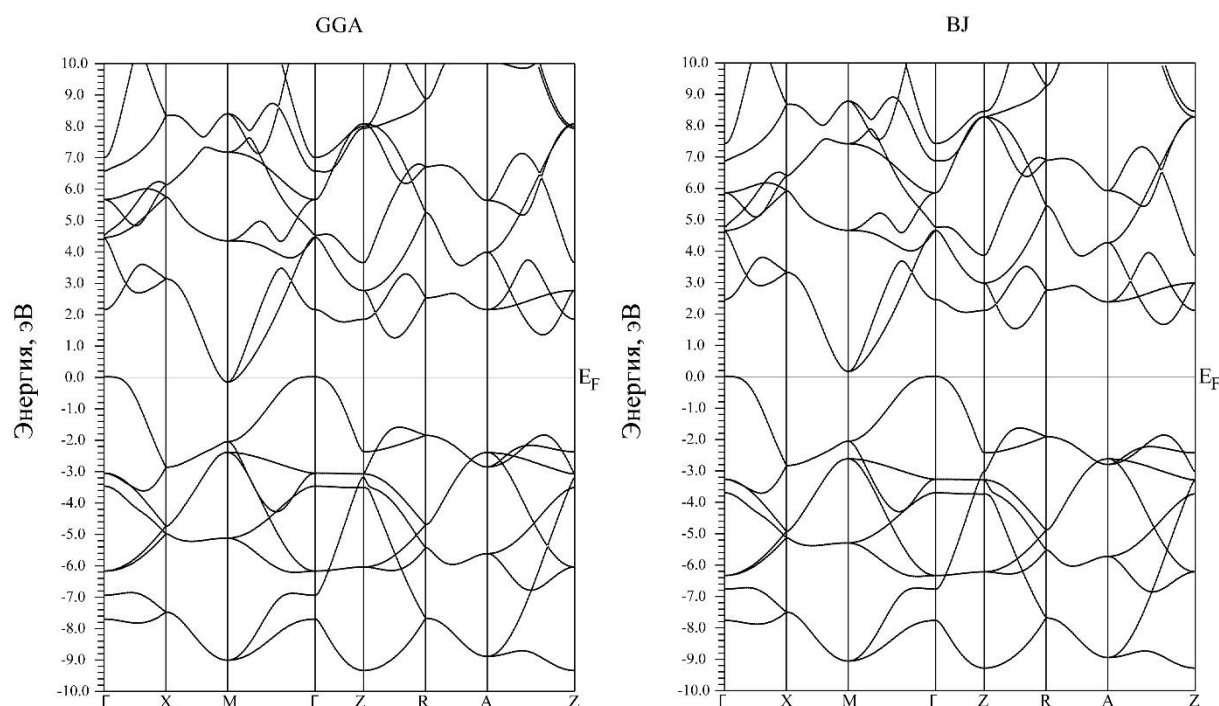


Рисунок 40. Зонные структуры SnO, рассчитанные в приближениях GGA и BJ.

В обоих случаях картины зонной дисперсии оказываются практически одинаковыми. Главное отличие состоит в вычисленном значении ширины запрещенной зоны. Расчеты с применением функционала GGA приводят к перекрытию валентной полосы и зоны проводимости на энергетической шкале, в результате чего образуется отрицательное значение E_g . Аналогичный результат был получен ранее авторами работ [35, 37], однако он противоречит известным экспериментальным данным [31, 45, 46]. Использование же потенциала BJ, напротив, дает положительное значение ширины запрещенной зоны. Этот результат представляется более достоверным, поскольку согласуется с данными большинства других расчетов [34, 36, 38-40] и экспериментальных исследований [31, 45, 46]. В случае же использования различных параметризаций потенциала mBJ наблюдается касание либо же незначительное перекрытие потолка

валентной зоны и дна зоны проводимости. Значения E_g , получившиеся в результате расчетов с использованием различных функционалов, приведены в Таблице 7.

Таблица 7. Характеристики зонной структуры SnO.

	GGA	mBJ-1	mBJ-2	mBJ-3	VJ	Эксперимент
E_g , эВ	-0.16	0.00	-0.01	-0.03	0.16	0.7 [31]
ΔE_Γ	2.14	2.54	2.55	2.57	2.44	–
ΔE_M	1.90	2.29	2.29	2.31	2.22	–
$E_{вал}$	9.34	9.41	9.42	9.44	9.28	–

Согласно результату расчета с использованием потенциала VJ, ширина валентной зоны SnO составляет 9.28 эВ, что хорошо согласуется с известными из литературы теоретическими значениями 9.31 [36], 10 эВ [41]. Запрещенная зона имеет непрямой характер: максимум валентной зоны расположен в точке Γ , а минимум зоны проводимости – в точке M. В Главе 1 говорилось, что отсутствует общепризнанное мнение касательно того, в какой точке первой зоны Бриллюэна находится наименьший прямой переход через запрещенную зону. Согласно нашему расчету, ширина запрещенной зоны в точке M составляет 2.22 эВ, а в точке Γ – 2.42 эВ. Значения этих же характеристик зонной структуры, рассчитанных с применением других приближений приведены в Таблице 7: ΔE_Γ – величина щели в точке Γ , ΔE_M – величина щели в точке M, $E_{вал}$ – ширина валентной зоны.

На Рисунке 41 приведены спектры полной и локальных парциальных плотностей состояний монооксида олова, рассчитанные в приближении GGA и VJ. В целом, результаты расчетов ПЭС в обоих использованных приближениях оказываются близки между собой. Спектр полной ПЭС валентной зоны SnO характеризуется присутствием четырех максимумов при энергиях -8.7, -5.5, -4, -2.5 эВ. Атомы олова и кислорода вносят равноценный вклад в образование электронных состояний у дна валентной зоны и во всем рассматриваемом интервале зоны проводимости. В указанных энергетических диапазонах формы спектральных кривых ПЭС атомов олова и кислорода оказываются практически

идентичны, что свидетельствует об эффектах гибридизации. В центральной части валентной полосы и у ее потолка доминируют состояния кислорода. Анализируя спектры парциальных ПЭС SnO видно, что наибольший вклад в валентную полосу вносят $2p$ состояния кислорода и $5s$ -состояния олова. При этом распределение p -состояний кислорода фактически определяют форму полной ПЭС SnO. Парциальный спектр O- $2p$ ПЭС характеризуется присутствием тех же особенностей структуры, что и спектр полной ПЭС SnO.

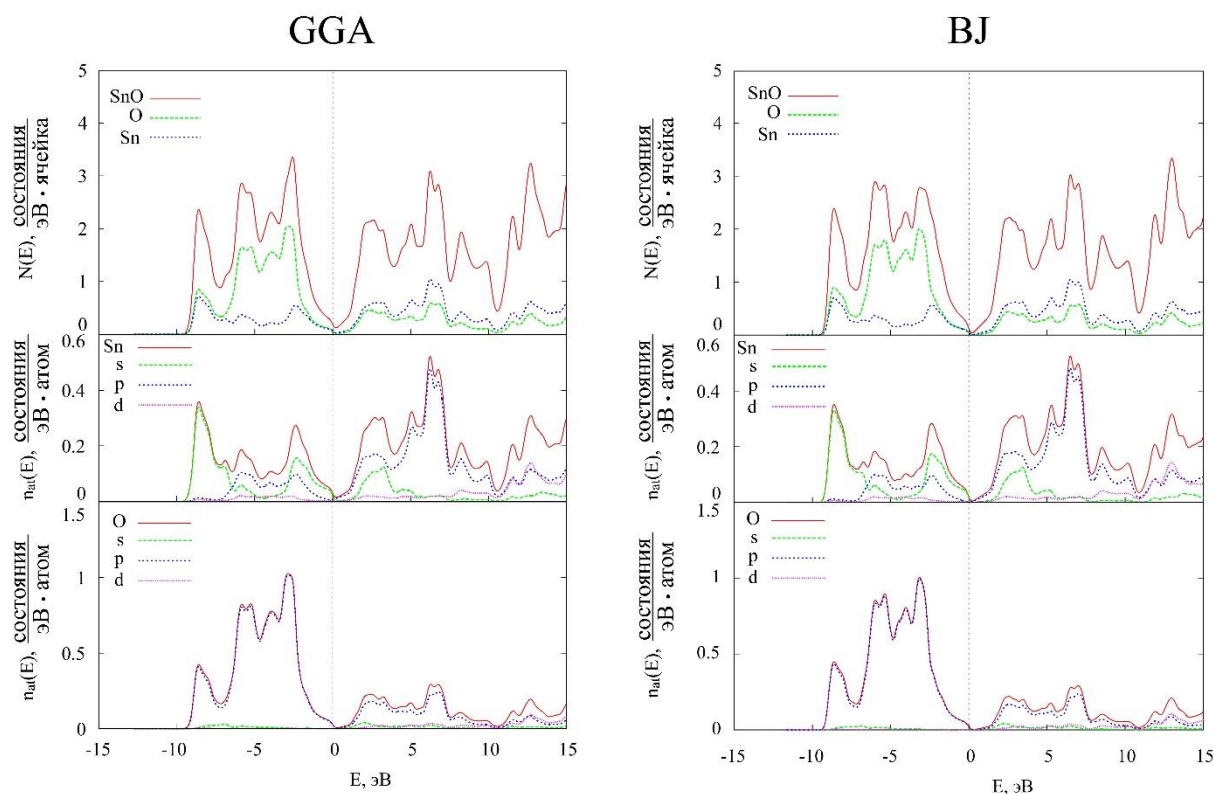


Рисунок 41. Спектры ПЭС SnO, рассчитанные в приближении GGA и VJ.

Оценим влияние выбора обменно-корреляционного функционала на результат расчета. Из Рисунка 41 видно, что для спектров полной ПЭС SnO соотношение интенсивностей первых трех максимумов совпадает в обоих вариантах расчета. Заметным отличием является интенсивность максимума при энергии -2.5 эВ, наиболее близко расположенного к потолку валентной зоны и образованного преимущественно $2p$ -состояниями атома кислорода. В случае использования функционала GGA этот максимум оказывается наиболее интенсивным в спектре ПЭС. В случае же применения потенциала VJ наблюдается перераспределение интенсивности в спектре p -состояний кислорода,

в результате чего снижается относительная интенсивность максимума при -2.5 эВ в спектре полной ПЭС.

Рассчитанный нами в приближении GGA спектр ПЭС близок результатам расчетов из работ [34, 36, 42]. В свою очередь, результаты, полученные нами в приближении VJ весьма схожи с ранее приведенными в работах [35, 40, 43]. Это свидетельствует о заметной чувствительности результатов расчета электронной структуры SnO к выбору приближения для учета обменно-корреляционных эффектов. Этому можно дать следующее объяснение. О $2p$ -состояния энергетически локализованы у потолка валентной полосы. Как было показано в [38, 158], порождаемая ими электронная плотность пространственно локализована в промежутках между трехплоскостными слоями Sn-O-Sn, образующими кристаллическую структуру SnO. Эти слои взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса, которые трудно учитывать при проведении моделирования методом DFT. Поэтому влияние выбора обменно-корреляционного функционала заметно сказывается именно на области вблизи потолка валентной зоны SnO, образованной $2p$ -состояниями кислорода и значительно слабее сказывается на других участках электронного спектра. В частности, на Рисунке 41 спектр ПЭС, характеризующий зону проводимости SnO, оказывается практически идентичным для расчетов с использованием приближений GGA и VJ. Можно заключить, что влияние выбора функционала на результат расчета электронной структуры зоны проводимости SnO оказывается несущественным. По этой причине при расчетах спектров XANES SnO мы применяли только приближение GGA, как менее ресурсозатратное.

Для определения степени достоверности результатов моделирования мы провели сопоставление рассчитанных спектров ПЭС с известными экспериментальными данными. На Рисунке 42 приведено сравнение рассчитанных спектров полной ПЭС валентной полосы монооксида олова с экспериментальными XPS спектрами [23, 24, 47]. Спектры ПЭС были сопоставлены с XPS спектрами по положению основного максимума в единой экспериментальной энергетической шкале.

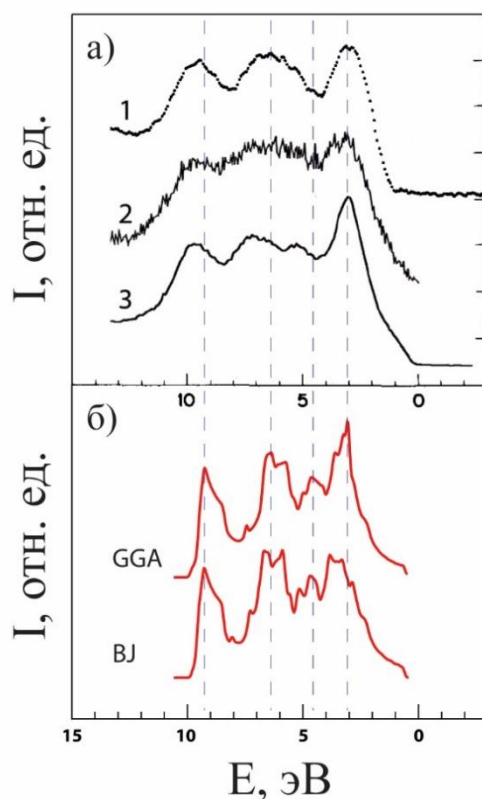


Рисунок 42. Сравнение рассчитанных полных ПЭС SnO и XPS спектров из работ [23, 24, 47].

В целом, между результатами моделирования и данными XPS исследований наблюдается взаимно однозначное соответствие. Оба модельных спектра неплохо согласуются с экспериментами 1, 2 [23, 47] и несколько хуже с экспериментом 3 [24]. Самым заметным отличием является меньшая ширина валентной полосы в наших расчетах, по сравнению с экспериментальными спектрами. Следствием этого является небольшое смещение положения спектральных максимумов в сторону уровня Ферми в расчетных спектрах по сравнению с их экспериментальными аналогами. Также в экспериментальных спектрах наиболее интенсивным является максимум вблизи потолка валентной зоны. Это позволяет предположить, что спектр полной ПЭС, рассчитанный в приближении GGA, лучше характеризует электронное строение валентной полосы SnO, чем спектр, рассчитанный в приближении BJ.

Теперь приведем сопоставление рассчитанных спектров парциальных ПЭС SnO с соответствующими им экспериментальными данными. Плотность O $2p$

электронных состояний отражается в экспериментальных О К XES спектрах [44, 48]. На Рисунке 43 приведено сопоставление по положению главного максимума в единой энергетической шкале экспериментального О К XES спектра [44] с рассчитанными нами в приближениях GGA и VJ теоретическими О К XES спектрами. И теоретические, и экспериментальный спектры обладают характерной трехкомпонентной структурой и взаимно однозначно согласуются между собой по положению особенностей на энергетической шкале и соотношению их интенсивностей. Наиболее интенсивным в спектрах является максимум (iii) вблизи потолка валентной зоны.

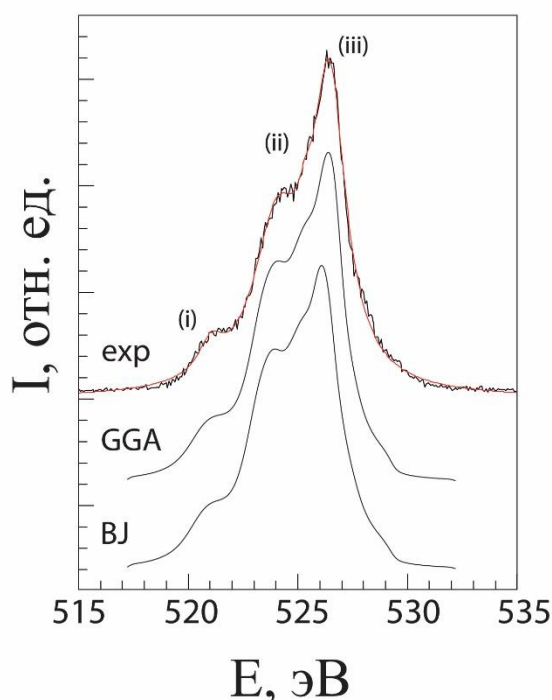


Рисунок 43. Сравнение рассчитанных спектров XES О К с экспериментом [44].

В литературе отсутствуют экспериментальные данные, которые отражали бы непосредственно распределение плотности Sn *s*-состояний монооксида олова. Мы провели сравнение рассчитанной нами ПЭС Sn-*s* с экспериментальными НАХРЭС спектрами из работ [25, 48], зарегистрированными при энергии 2, 4 и 8 кэВ, соответственно, поскольку, как было отмечено в предыдущем параграфе, спектры, зарегистрированные в режиме НАХРЭС, отражают преимущественно

вклад s -состояний металлов. Результаты такого сравнения приведены на Рисунке 44.

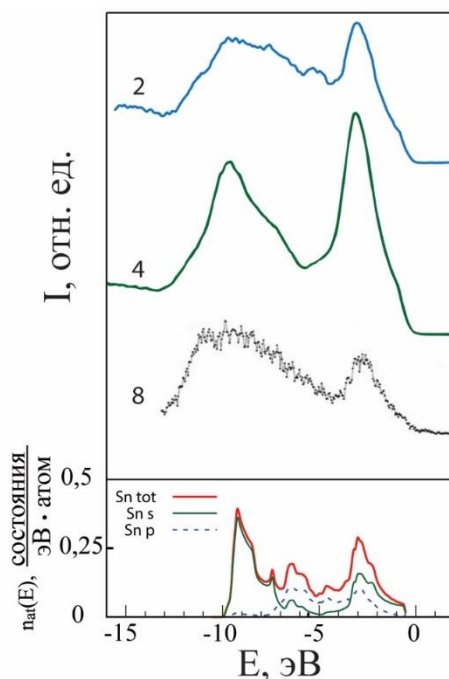


Рисунок 44. Сравнение ПЭС Sn- s с экспериментальными спектрами NAXPES, зарегистрированными при энергии 2, 4, 8 кэВ из работ [25, 48].

Между экспериментальными спектрами и данными нашего расчета видно хорошее соответствие. Sn- s спектр имеет два заметных максимума: у дна валентной зоны и у ее потолка. Практически такую же форму имеют и экспериментальные спектры. Однако в спектрах [48], полученных при энергиях 2 и 4 кэВ наиболее интенсивным является максимум, локализованный вблизи потолка валентной зоны, а в спектре, полученном при 8 кэВ [25], напротив, максимум, расположенный у её дна. Согласно нашему расчету и большинству других известных расчетов [36, 41-44, 158] именно максимум у дна валентной зоны обладает наибольшей интенсивностью в спектре ПЭС s -состояний Sn. При меньших энергиях возбуждения (2 и 4 КэВ) заметный вклад в спектр дают также p -состояния. Поскольку они расположены в верхней части валентной зоны, то при этих энергиях возбуждения высокоэнергетический максимум спектра оказывается относительно более интенсивным, чем низкоэнергетический.

Таким образом, представленные результаты сопоставления спектров парциальных ПЭС Sn-*s* и O-*p* с экспериментами позволяют сделать вывод о высокой достоверности полученного нами результата.

3.3 Электронная структура диоксида олова SnO₂ (Т)

Рассмотрим результаты расчетов электронной структуры тетрагональной фазы SnO₂, представленные нами в работах [147, 148, 155]. Зонная структура диоксида олова, рассчитанная в приближении mBJ-2, приведена на Рисунке 45.

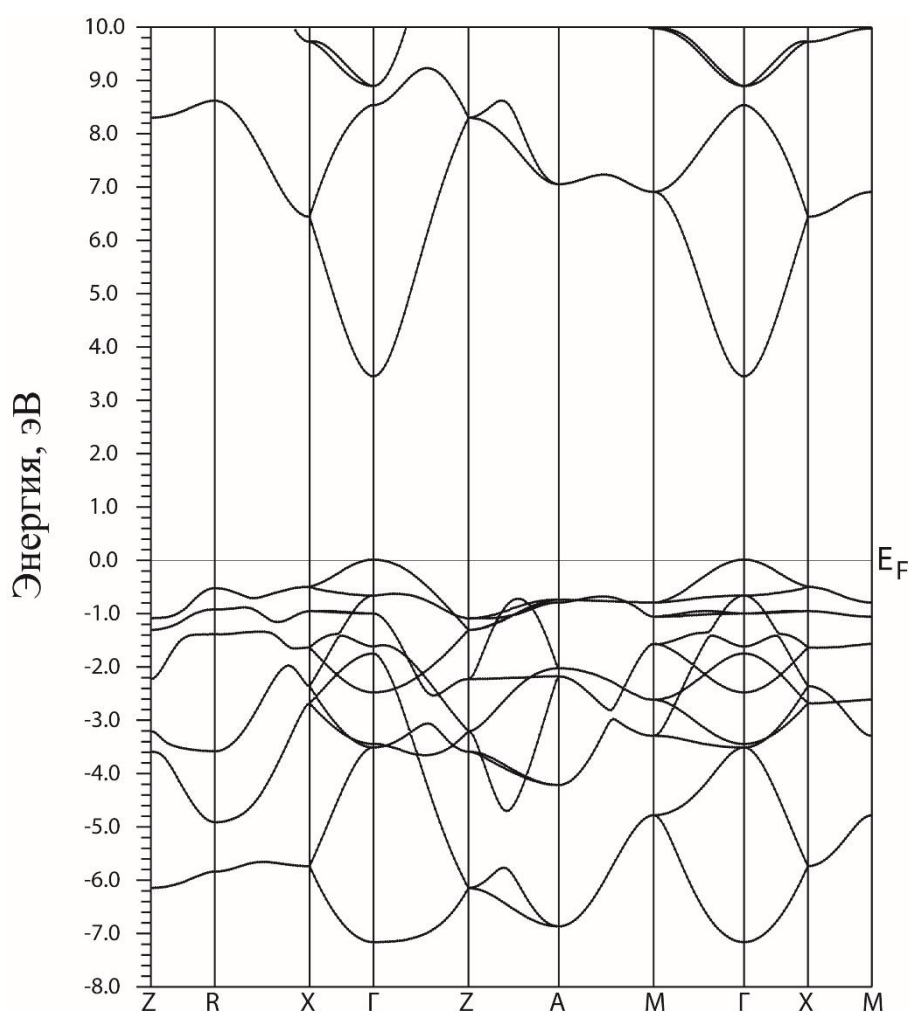


Рисунок 45. Зонная структура SnO₂, рассчитанная в приближении mBJ-2.

Как и ожидалось, согласно расчету SnO₂ обладает полупроводниковым прямозонным типом энергетической структуры. Этот результат соответствует

данным работ [34, 40, 55, 56-63]. В тоже время он противоречит более ранним работам [51-54], из которых следует непрямозонность диоксида олова. Основываясь на результатах экспериментов [65, 66], мы считаем полученный нами результат достоверным. Полученное в нашем расчете значение ширины запрещенной зоны 3.53 эВ укладывается в диапазон значений E_g , вычисленных ранее: от минимальных 0.65 [60] и 0.69 [40] эВ до максимальных 3.69 [52] и 3.8 [64] эВ. Наш результат оказался близок к экспериментальному значению 3.6 эВ [65, 66]. Ширина валентной зоны оказалась равной 7.14 эВ, что несколько меньше известных теоретических значений [34, 55, 56, 58, 59, 60, 62, 63] и экспериментальных данных, равных ~ 9 эВ [23, 24, 58, 70, 71]. Аналогично известным из литературы результатам, энергетические зоны у дна полосы проводимости вблизи особой точки Γ первой зоны Бриллюэна, обладают ярко выраженной дисперсией. В то же время дисперсия зон у потолка валентной области выражена относительно слабо.

Спектры полной $N(E)$ и локальных парциальных $n_{at}(E)$ плотностей электронных состояний, полученные в результате зонного расчета, приведены на Рисунке 46. Кривая полной ПЭС валентной полосы имеет характерную трехпиковую структуру. В пик при энергии -6.46 эВ вносят соизмеримый вклад $5s$ -состояния олова и $2p$ -состояния кислорода. Максимум в средней части валентной зоны при энергии -3.27 эВ образован, главным образом, $O 2p$ -состояниями с небольшой примесью $5p$ -состояний олова. Наиболее интенсивный пик, расположенный на расстоянии -0.72 эВ от вершины валентной зоны, почти полностью происходит от $2p$ -состояний атомов кислорода. Полученный нами результат отлично согласуется с результатами вычислений, представленными в работах [59-62]. Ниже валентной области, в энергетическом диапазоне от -22 до -15 эВ лежат две узких группы субвалентных состояний: $Sn 4d$ и $O 2s$ (не приведены на рисунке). Анализируя зону проводимости, можно видеть, что вклад состояний олова и кислорода оказывается практически одинаковым в широком энергетическом диапазоне, вплоть до 15 эВ.

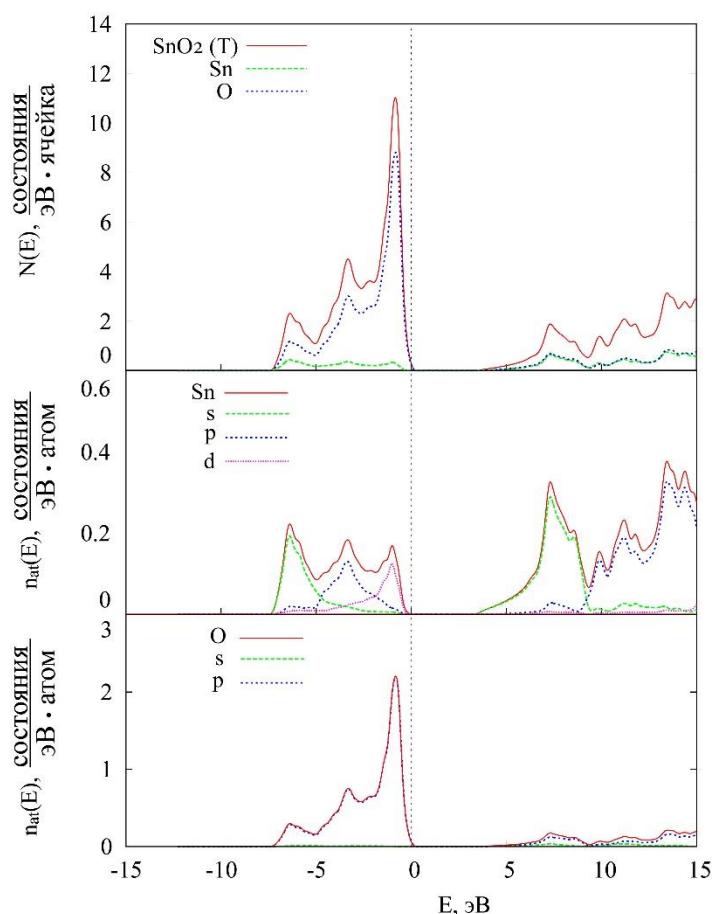


Рисунок 46. Полная $N(E)$ и парциальные $n_{at}(E)$ ПЭС SnO_2 (Т).

Как и в рассмотренном выше случае SnO мы выполнили ряд расчетов электронной структуры SnO_2 с использованием потенциала VJ, различных параметризаций mVJ и классического функционала GGA. Были получены следующие значения ширины запрещенной зоны E_g диоксида олова (Табл. 8).

Таблица 8. Расчетные значения ширины запрещенной зоны E_g для SnO_2 (Т).

Параметризация	mVJ-1	mVJ-2	mVJ-3	VJ	GGA	Эксперимент
E_g , эВ	3.28	3.53	4.05	1.93	1.26	3.6 [65], 3.65 [66]

Сравним полученные нами значения величины E_g с имеющимися в литературе данными расчетов с использованием потенциала mVJ: 2.63 эВ [68], 2.86 эВ [63] и 3.20 [59]. Результаты, полученные нами (Табл. 8) оказываются ближе к экспериментальному значению 3.6 эВ, чем полученные в других работах. Сравнение наших результатов с данными экспериментов позволяет заключить, что наиболее близкое к эксперименту значение E_g SnO_2 (Т) получается при использовании потенциала mVJ в параметризации Коллера (mVJ-2) [156]. Другие

параметризации либо занижают ширину запрещенной зоны, либо напротив излишне завышают ее. Кроме изменения величины E_g применение потенциала mBJ приводит и к другим изменениям в спектре ПЭС по сравнению с результатом, полученным с использованием классического функционала GGA. Так, применение различных параметризаций потенциала mBJ вызывает сужение ширины валентной полосы в среднем на 1 эВ до ~ 7 эВ. При расчете с GGA ширина валентной полосы составила 8.24 эВ, что лучше согласуется с экспериментами [23, 24, 58, 70, 71]. Эффект сужения валентной полосы при использовании потенциала mBJ наблюдался и ранее в работах [59, 63, 68]. При этом других заметных изменений в плотности состояний SnO_2 не происходит.

Теперь обсудим степень согласия полученных результатов моделирования с известными экспериментальными данными. Как было показано в Разделе 1.4, в зависимости от энергии фотонов для SnO_2 существенно меняется форма регистрируемого фотоэлектронного спектра. Вычисленные нами в приближении GGA спектры ПЭС валентной полосы SnO_2 были сопоставлены (Рисунок 47) с экспериментальными спектрами, зарегистрированными методами XPS [25, 70] и НАXPES [25]. Экспериментальные спектры были получены при различных значениях энергии используемого рентгеновского излучения: 120 эВ (Рисунок 47а) [25], 1486.6 эВ (Рисунок 47б) [70] и 8000 эВ (Рисунок 47в) [25]. Все экспериментальные спектры были совмещены в единой энергетической шкале.

Структура всех рассматриваемых спектров характеризуется присутствием трех выраженных особенностей (*A*, *B* и *C*), положение которых не зависит от энергии налетающих квантов. Однако с увеличением энергии квантов происходит существенное изменение относительных интенсивностей структурных особенностей *A*, *B* и *C*. Так, если при низких энергиях квантов доминирующим является пик *C*, то при энергии квантов 8000 эВ наибольшей интенсивностью обладает пик *A*. Спектры, снятые при двух крайних значениях энергии: 120 и 8000 эВ показывают полную инверсию интенсивности. Сравнивая экспериментальные спектры с рассчитанным нами спектром полной ПЭС валентной области SnO_2 видно, что наилучшее согласие полной ПЭС и экспериментальных спектров

наблюдается для спектра, зарегистрированного при энергии излучения 1486.6 эВ [70] (Рисунок 47б).

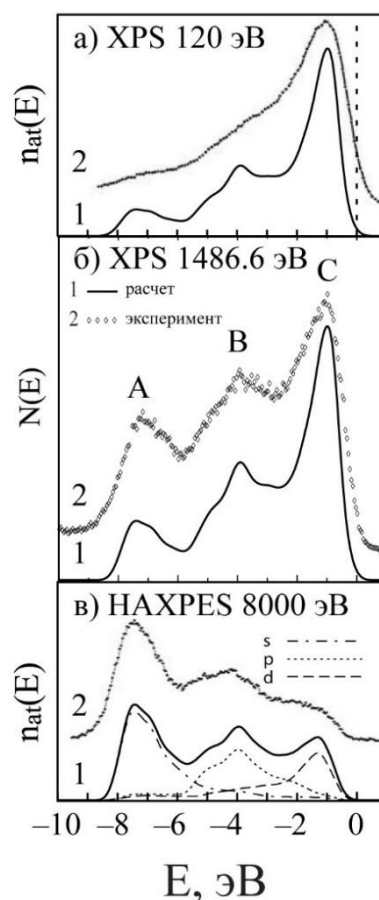


Рисунок 47. Экспериментальные спектры XPS (а) [25], (б) [70] и HAXPES (в) [25] в сравнении с спектрами ПЭС SnO₂ (Т).

Спектр XPS порошка SnO₂ из работы [25], снятый при энергии 120 эВ по своей форме близок к спектру парциальной плотности O 2*p*-состояний (Рисунок 47а). Спектр HAXPES для того же самого порошка, полученный при энергии 8000 эВ оказывается близок к парциальному вкладу состояний олова в спектр полной ПЭС (Рисунок 47в). Наблюдаемые изменения в распределении интенсивности экспериментальных спектров SnO₂ при изменении энергии рентгеновского излучения объясняется изменением величины сечений фотоионизации аналогично случаям, рассмотренным в Разделах 3.1 и 3.2. Так, при энергии 8000 эВ величина сечения фотоионизации для состояний *s*-симметрии олова оказывается значительно большей, чем для состояний *p*-, *d*-, *f*-симметрий, и состояний кислорода, что приводит к заметному увеличению вклада *s*-состояний атомов

металла в спектр. Анализ локальных парциальных ПЭС (Рисунок 47в) показывает, что максимум s -состояний атомов олова локализован в области пика А, поэтому относительная интенсивность этого пика в НАXPES спектре оказывается существенно большей, чем в XPS спектрах, зарегистрированных при существенно меньших значениях энергии налетающих квантов. Отсутствие видимого вклада ПЭС кислорода в экспериментальный НАXPES спектр объясняется тем, что согласно расчету, плотность s -состояний кислорода в валентной полосе крайне незначительна. В свою очередь, фотоэлектронный спектр из работы [25], снятый при энергии 120 эВ, определяется преимущественно плотностью p -состояний атомов кислорода, поскольку при данной энергии квантов сечения фотоионизации для состояний другой симметрии являются малой величиной [74].

В целом, достоверность рассчитанного нами спектра полной ПЭС в валентной области не вызывает у нас сомнений, поскольку наш результат хорошо согласуется с известными экспериментальными и теоретическими данными. Для лучшего сопоставления плотности парциальных O $2p$ -состояний с экспериментальными данными, мы вычислили XES O K-спектр в SnO₂. На Рисунке 48 приведено сравнение рассчитанного нами O K эмиссионного спектра с экспериментальным XES спектром для SnO₂ [72]. Для обоих спектров наблюдается отличное согласие, что подтверждает достоверность полученного нами результата.

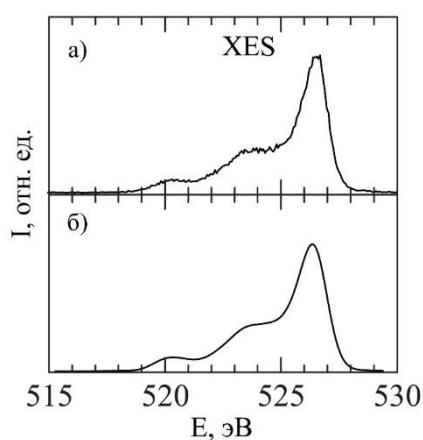


Рисунок 48. Рентгеновский эмиссионный O K спектра кислорода в SnO₂ (Т)

а) эксперимент [72], б) наш расчет.

3.4 Электронная структура орторомбической фазы SnO₂ (O)

Теперь рассмотрим результаты расчетов электронной структуры объемного кристалла орторомбической фазы диоксида олова – SnO₂ (O). Используемые в расчетах параметры кристаллической структуры приведены в табл. 9. В структуре SnO₂ (O) атом олова находится в октаэдрическом окружении 6 атомов кислорода, формируя искаженный октаэдр. Две противоположные вершины октаэдра соединены с атомом олова в его центре связями одинаковой длины 2.074 Å. Для двух других пар противоположных вершин расстояния до центра не равны и составляют по 2.108 и 2.044 Å в каждой паре.

Таблица 9. Кристаллические параметры SnO₂ (O).

соединение	SnO ₂ (O)		
группа симметрии	Pbcn		
параметр a, Å	4.737		
параметр b, Å	5.746		
параметр c, Å	5.279		
координаты атомов	x/a	y/b	z/c
Sn 1	0.0	0.164	0.25
Sn 2	0.5	0.664	0.25
Sn 3	0.0	0.836	0.75
Sn 4	0.5	0.336	0.75
O 1	0.269	0.393	0.422
O 2	0.231	0.893	0.422
O 3	0.269	0.607	0.922
O 4	0.769	0.893	0.078
O 5	0.731	0.607	0.578
O 6	0.769	0.107	0.578
O 7	0.731	0.393	0.078
O 8	0.231	0.107	0.922

Как отмечалось в Главе 1, нам не удалось обнаружить в научной литературе результатов экспериментальных исследований электронного строения орторомбического диоксида олова. По этой причине для интерпретации результатов расчетов SnO₂ (O) мы будем приводить сопоставление полученных

нами результатов с результатами моделирования других научных групп и экспериментальными данными, описывающими тетрагональную фазу SnO_2 . На Рисунке 49 приведены рассчитанные нами спектры полной и парциальных ПЭС SnO_2 (O). По форме и распределению интенсивностей основных особенностей спектр орторомбической фазы оказывается близок к спектру тетрагональной фазы.

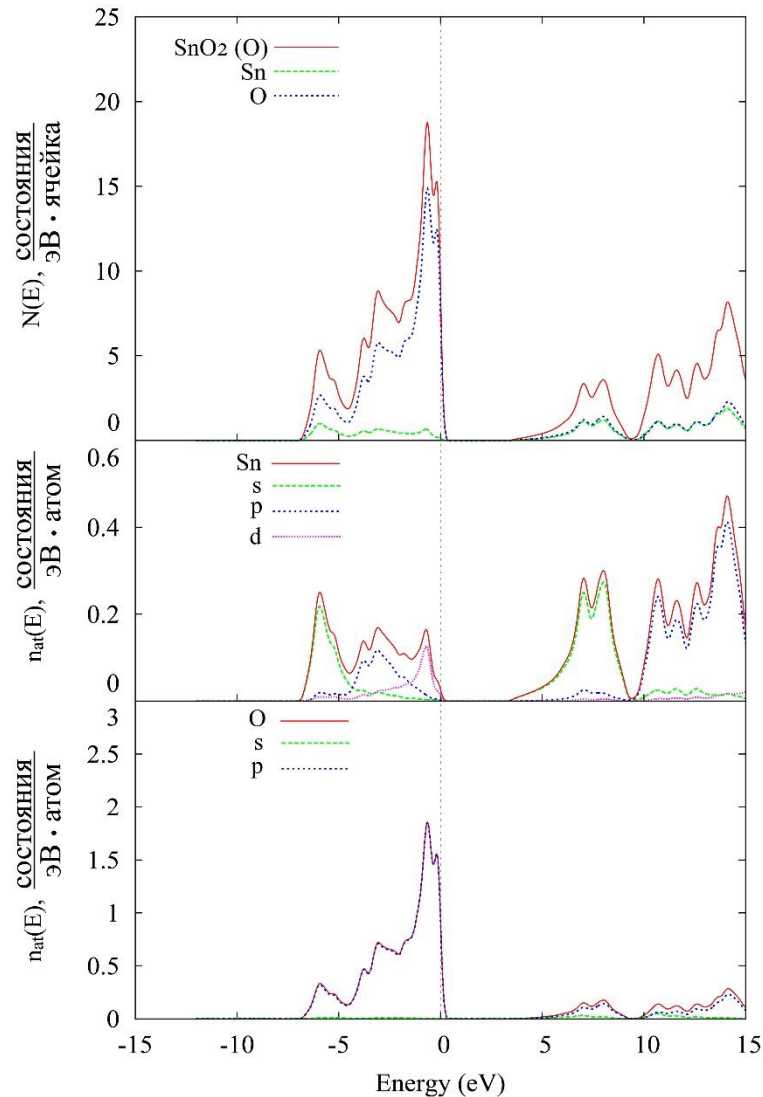


Рисунок 49. Полная и парциальные ПЭС SnO_2 (O).

Перечислим наиболее заметные отличия между результатами расчета электронной структуры двух фаз диоксида олова. В спектре ПЭС SnO_2 (O) наблюдается раздваивание главного максимума у потолка валентной полосы. Этот результат аналогичен полученному в [78, 86]. Также наблюдается небольшая перестройка структуры спектра ПЭС в центральной части валентной полосы. Она,

однако, не столь существенная, как в работе [78] и ближе к результату, полученному в [86]. Более заметные изменения происходят в области зоны проводимости. По сравнению со спектром тетрагональной фазы, в спектре SnO_2 (O) возникает несколько дополнительных пиков. Максимумы ПЭС наблюдаются при энергиях 4.98, 5.99, 8.307, 9.09, 10.10, 11.54 эВ. Интенсивность главного максимума зоны проводимости SnO_2 (O) заметно снижается по сравнению со SnO_2 (T). Качественно схожая трансформация спектров ПЭС наблюдалась в работе [159] для различных кристаллических модификаций диоксида кремния. Спектры ПЭС валентной зоны различных модификаций SiO_2 оказываются очень близки друг к другу, в то время как спектры их зоны проводимости существенно различаются.

На Рисунке 50 приведена полученная нами зонная диаграмма SnO_2 (O). Согласно нашим расчетам ширина прямой запрещенной зоны в приближении GGA составляет 1.36 эВ, а в приближении mBJ в параметризации Коллера $E_g = 3.48$ эВ. Эти величины близки к полученным нами значениям для SnO_2 (T), $E_g = 1.32$ (GGA) и 3.53 эВ (mBJ-2) соответственно. Дно валентной зоны и дно зоны проводимости SnO_2 (O) расположены в точке Г. Потолок валентной зоны смещен в направлении Г–Х. Область вблизи потолка валентной полосы образована большим числом плоских зон. Зоны у дна полосы проводимости, напротив, имеют значительную дисперсию и демонстрируют поведение, характерное для свободных электронов, что очень близко к случаю SnO_2 (T).

Сравнивая полученный нами результат с результатом [78], можно заметить графические отличия, связанные с выбором начала и направления системы координат. Согласно [78], дно валентной полосы расположено вблизи точки R, в то время как согласно нашему расчету оно находится в точке Г. Наш результат, напротив, показывает, что в точке R дно валентной зоны расположено при энергии ~ 6.1 эВ, т.е. ближе к потолку валентной полосы, чем в других высокосимметричных точках. Также на нашей диаграмме соотношение расстояний между высокосимметричными точками зоны Бриллюэна обратно соответствующим соотношениям в расчете [78].

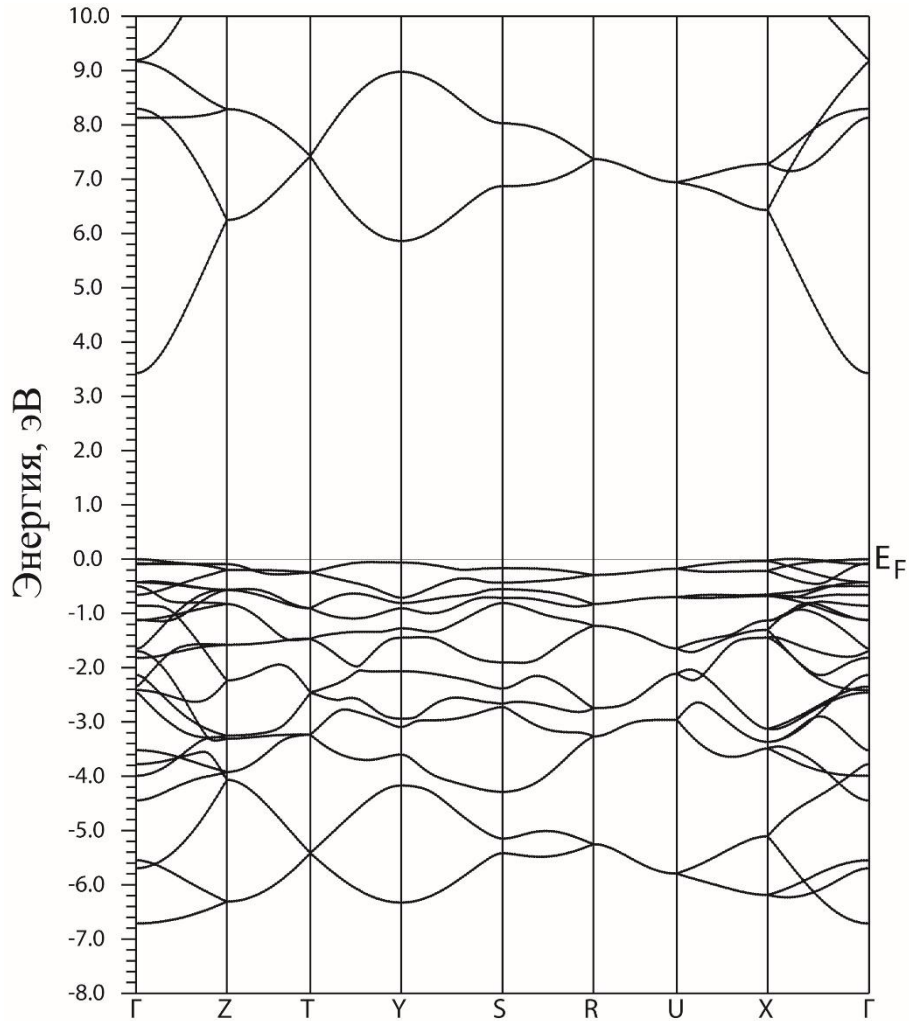


Рисунок 50. Зонная структура SnO_2 (O) полученная в приближении mBJ-2.

3.5 Моделирование XANES спектров оксидов олова

Применяя описанный в Главе 2 метод, мы провели моделирование XANES спектров O K, Sn $L_{2,3}$ и Sn $M_{4,5}$ краев поглощения для кристаллов $\beta\text{-Sn}$, SnO , SnO_2 (T), SnO_2 (O).

3.5.1 Моделирование XANES K спектров кислорода

Нами были выполнены расчеты XANES спектров K края кислорода для SnO и SnO_2 (T). При расчете спектров мы использовали суперъячейки, один из атомов кислорода в которых содержал остовную дырку на уровне $1s$. Размеры суперъячеек

были равны $3 \times 3 \times 3$ для SnO и $2 \times 2 \times 3$ для SnO₂ (Т). Мы сравнили вычисленный спектр для SnO с результатами EELS спектроскопии, представленными в работе [95]. Спектры EELS подобно спектрам XANES отражают информацию о незанятых парциальных ПЭС в зоне проводимости. Наш расчетный спектр, сопоставленный с экспериментальным и теоретическим спектрами [95], приведен на Рисунке 51.

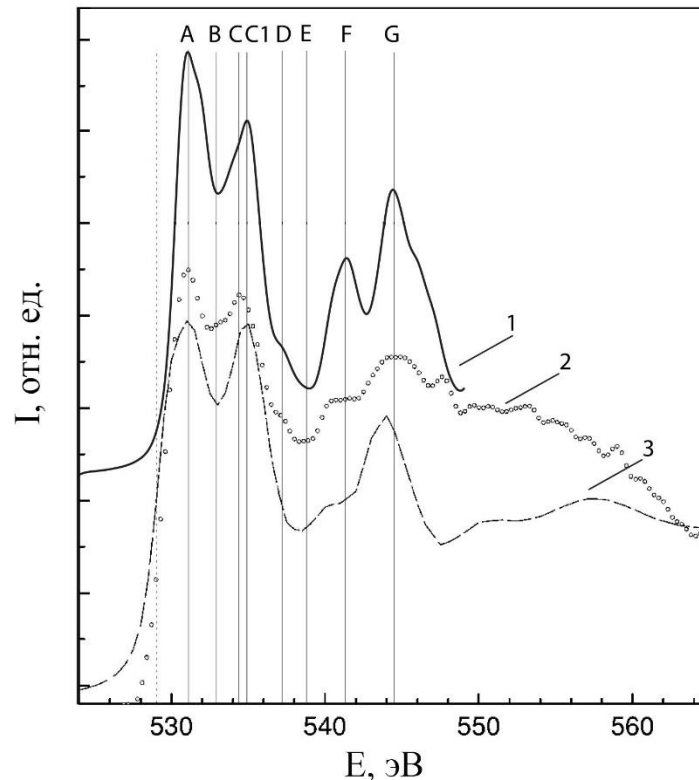


Рисунок 51. Сравнение результатов моделирования XANES спектра К края поглощения кислорода в SnO с результатами из работы [95]: 1 – наш расчет, 2 – эксперимент [95], 3 – расчет [95].

Спектры на Рисунке 51 приведены в едином масштабе и совмещены по положению главного максимума А. Между результатами наблюдается очень высокое согласие. В спектрах совпадает положение минимума В, плеча D, минимума Е и максимума G. Положение вершины максимума С в нашем расчете и эксперименте различается, хотя в обоих случаях максимумы локализованы в одной энергетической области. При этом вершина расчетного максимума С1

совпадает по положению с соответствующей вершиной в теоретическом спектре, рассчитанном методом RSMS [95]. Пику F в нашем расчете соответствует энергетическое плечо в спектрах [95]. Отметим, что полученный нами результат также согласуется с данными работ [44, 48, 92, 94].

Аналогично, на Рисунке 52 приведено сопоставление рассчитанного спектра для кристалла SnO_2 (Т) с экспериментальным XANES спектром образца порошка SnO_2 , описанного в Разделе 2.3 [147]. Между результатами, полученными теоретическим и экспериментальным путем наблюдается очень хорошее согласие. Отметим, что результаты наших расчетов были позднее независимо подтверждены другой научной группой в работе [160].

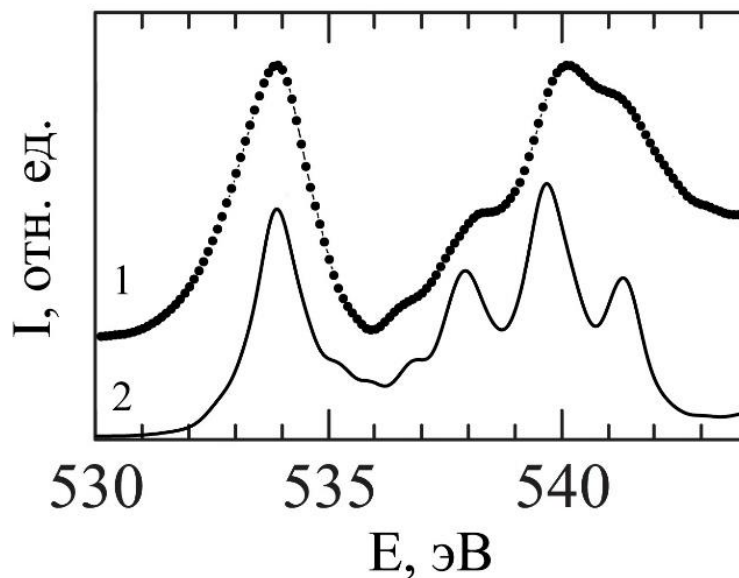


Рисунок 52. O K край XANES спектра в SnO_2 (Т): 1 – эксперимент, 2 – расчет.

3.5.2 Моделирование XANES $L_{2,3}$ спектров олова

При моделировании спектров XANES Sn $L_{2,3}$ мы использовали суперъячейки размером $2 \times 2 \times 3$ для $\beta\text{-Sn}$, $3 \times 3 \times 3$ для SnO , $2 \times 2 \times 3$ для SnO_2 (Т) и $2 \times 2 \times 2$ для SnO_2 (О), содержащие 1 атом олова с остовой дыркой на уровне $2p_{3/2}$. Рассчитанные XANES спектры мы сравнили со спектрами зарегистрированными экспериментально сотрудниками кафедры ФТТиНС ВГУ для образца очищенной

металлической фольги **Sn чистый А** и порошков **SnO**, **SnO₂** (Раздел 2.3) и опубликованными в нашей совместной работе [155].

Модельные и экспериментальные спектры, сопоставленные по положению основных особенностей в единой энергетической шкале, приведены на Рисунке 53. Расчетный спектр металлического олова β -Sn и экспериментальный спектр механически очищенной металлической фольги **Sn чистый А** по своей форме и положению основных энергетических особенностей хорошо согласуются друг с другом и с известными экспериментальными спектрами, приведенными в [96-98]. Край поглощения металла, являясь довольно пологим, начинается при энергии ~ 3920 эВ. Затем в спектре наблюдается энергетическое плечо с точками перегиба при 3929.5 эВ и 3935.5 эВ. Далее, с возрастанием энергии, интенсивность поглощения изменяется незначительно.

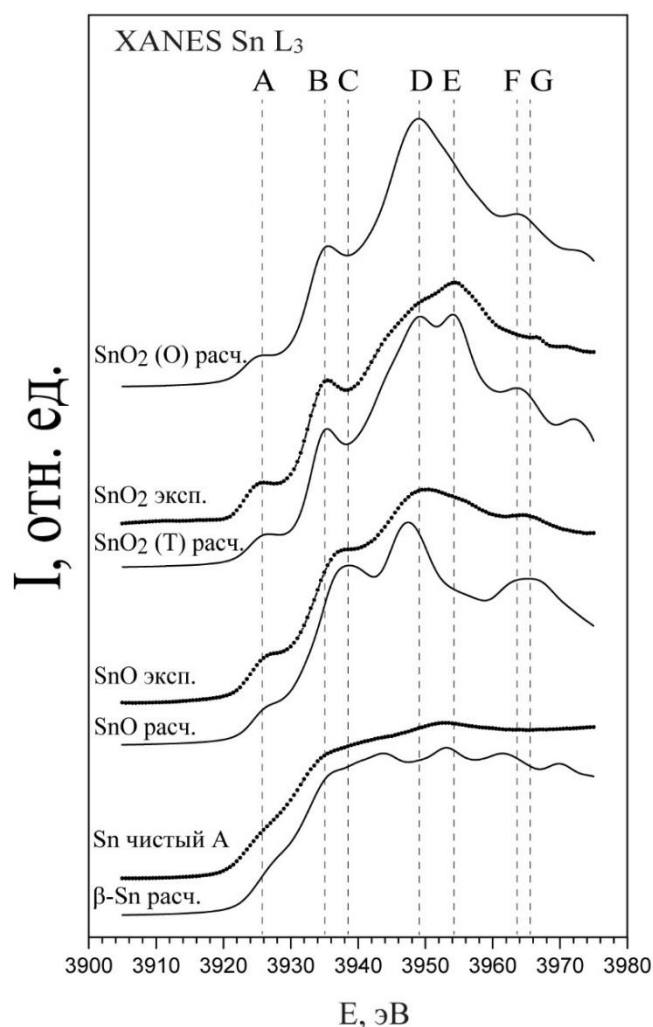


Рисунок 53. Сравнение теоретических и экспериментальных Sn L_3 спектров.

Расчетный спектр Sn L_3 для монооксида олова также достаточно хорошо согласуется с экспериментальным по форме и положению основных особенностей тонкой структуры. При энергии 3926.5 эВ в спектре наблюдается небольшая ступень (энергетическая особенность А на Рисунке 53), а при энергии 3938.5 эВ – локальный максимум (энергетическая особенность С на Рисунке 53), положения которых в расчете и эксперименте практически совпадают. Однако, положение главного максимума в расчете (3947.4) и эксперименте (3950.5) различается на 3.1 эВ, что возможно связано с доокислением поверхности частичек, формирующих порошок **SnO**, исследованный экспериментально [25]. Положение особенности G при 3965.2 эВ в расчете и эксперименте вновь совпадает.

Наилучшим образом согласуются расчетный и экспериментальный спектры тетрагонального диоксида олова. Расчетная кривая поглощения характеризуется присутствием 4 пиков: А при 3926.5, В при 3935.4, D при 3949.3 и E при 3954.0 эВ, причем в экспериментальном спектре два последних пика сливаются в одну широкую структуру с максимумом при 3954.5 эВ.

Особый интерес представляет рассмотрение рассчитанного Sn L_3 спектра для орторомбической модификации диоксида олова (Рисунок 53). Спектр орторомбического диоксида олова в области энергий ниже 3949 эВ оказывается близок к спектру тетрагональной фазы SnO₂. В спектре SnO₂ (O) присутствуют характерные и для SnO₂ (T) пики А при 3926.5 и В при 3935.4 эВ. Однако далее с увеличением энергии поведение спектральных кривых становится различным, и в этой области наиболее интенсивным в спектре SnO₂ (O) становится одиночный пик при энергии 3949.0 эВ. Далее, с увеличением энергии интенсивность кривой поглощения уменьшается. При 3963.5 эВ в спектре наблюдается небольшая особенность F, характерная также и для тетрагональной фазы диоксида.

Показанное высокое согласие между данными, полученными экспериментальным и теоретическим путем, подтверждает достоверность результатов нашего расчета. Поэтому становится возможным перейти от рассмотрения особенностей тонкой структуры спектров поглощения к

рассмотрению особенностей распределения парциальных плотностей незанятых электронных состояний в зоне проводимости исследуемых объектов (Рисунок 54).

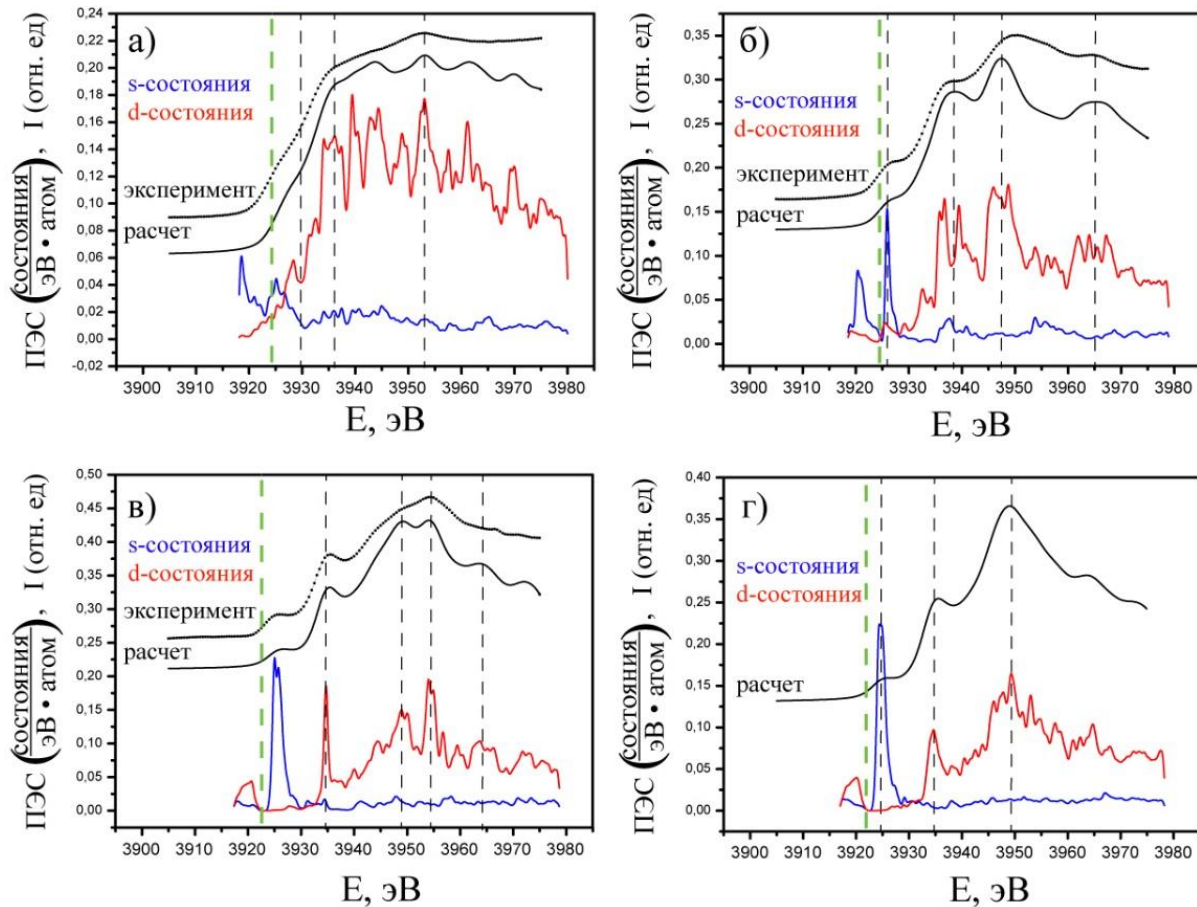


Рисунок 54. Парциальные плотности s - и d -состояний в Sn L_3 спектрах: а) β -Sn, б) SnO, в) SnO₂ (Т), г) SnO₂ (О).

В спектрах ПЭС всех рассматриваемых материалов вблизи дна зоны проводимости (область энергий вблизи особенности А \sim 3920 – 3930 эВ) доминирующими являются s -состояния атомов олова. При этом наш расчет показывает, что интенсивность пика плотности свободных Sn s -состояний, соответствующего особенности А в спектре поглощения, возрастает с увеличением степени окисления олова в рассматриваемом соединении (таблица 10). Поэтому в XANES спектрах оксидов олова спектральная особенность А проявляется значительно ярче, чем в спектре металлического Sn. В области энергии свыше 3930 эВ для всех рассматриваемых материалов доминирующими являются d -состояния атомов олова, а вклад s -состояний становится крайне незначительным.

Таблица 10. Связь спектральных особенностей и локальных парциальных плотностей состояний.

Энергетическая особенность спектра	Симметрия доминирующих состояний	Расчетные значения максимумов плотности доминирующих состояний, состояния/(эВ·атом)			
		β -Sn	SnO	SnO ₂ (Т)	SnO ₂ (О)
A	<i>s</i>	0.0445	0.1535	0.2276	0.2241
B	<i>d</i>	-	-	0.1860	0.0970
C ₁	<i>d</i>	-	0.1648	-	-
C ₂	<i>d</i>	-	0.1571	-	-
D	<i>d</i>	-	-	0.1503	0.1645
E	<i>d</i>	-	-	0.1954	-
F	<i>d</i>	-	-	0.1036	0.1038
G	<i>d</i>	-	0.1237	-	-

В спектрах всех рассматриваемых соединений особенность А расположена в одной и той же энергетической области. В то же время особенности В и С для разных соединений разделены заметным интервалом, причем пик С в спектре SnO смещен в более высокоэнергетическую область. Пики В и С связаны со свободными Sn *d*-состояниями. Пик В в спектрах диоксида олова является однокомпонентным. В свою очередь, особенность С в спектре SnO образована за счет двух пиков в плотности *d*-состояний C₁ и C₂ (табл. 10), разделенных интервалом 2.72 эВ, что не просматривается в экспериментальном спектре порошка SnO, но хорошо согласуется с литературными данными [96, 98]. Соответствующие главным максимумам спектров пики в плотности *d*-состояний расположены при энергиях ~ 3947.37, 3949.33 и 3954.05 эВ для SnO, SnO₂ (О) и SnO₂ (Т) соответственно. Эта разница в положении максимумов упрощает задачу анализа состава реальных многофазных образцов оксидов олова на основе сопоставления их экспериментальных Sn L₃ XANES спектров с рассчитанными эталонами. Так, для образца порошка **SnO** главный максимум спектра поглощения не просто смещен относительно расчетного на 3.1 эВ. Его тонкая структура также демонстрирует присутствие энергетических особенностей,

характерных для других оксидных фаз. Это согласуется с предположением о наличии субоксидов на поверхности частичек, формирующих порошок **SnO** [25].

В целом, сравнивая рассчитанные нами спектры локальных парциальных плотностей электронных состояний в зоне проводимости оксидов олова с известными литературными данными по моделированию [95], можно заметить хорошее согласие результатов. При этом наши результаты получены в значительно более широком энергетическом диапазоне, а их достоверность опирается на высокую степень согласия между синхротронными экспериментальными и расчетными спектрами XANES.

Таким образом, наблюдаемые в спектрах XANES особенности тонкой структуры напрямую связаны с особенностями распределения локальных парциальных плотностей свободных электронных состояний. В свою очередь, спектры распределения плотностей состояний являются уникальными для каждого рассматриваемого материала, что связано с различным ближним атомным порядком. Другими словами, спектры XANES также показывают зависимость от кристаллического строения рассматриваемого материала. XANES спектр металлического олова обладает наиболее пологой формой из всех рассмотренных в настоящей работе, в нем отсутствуют выраженные максимумы и минимумы. Такое поведение является характерным для XANES спектров чистых металлов. Спектр поглощения в них представляет собой набор «ступеней», не обладающих выраженной тонкой структурой и расположенных при энергиях связи основных уровней. В кристаллической решетке металлического олова каждый атом Sn находится в искаженном, но близком к правильному, октаэдрическом окружении другими атомами металла. Расстояние от атома в центре октаэдра до 4 ближайших атомов в его вершинах составляет 3.016 Å, а для 2 других атомов, находящихся в противоположных вершинах октаэдра, 3.175 Å. Процесс окисления олова приводит не только к изменению специфики ближнего атомного окружения в связи с образованием четырех связей олово-кислород в монооксиде, но и к изменению типа химической связи образца, приводящему к изменению характера проводимости с металлического на полупроводниковый.

При этом по сравнению с XANES спектром металла, спектр монооксида олова обладает более выраженной тонкой структурой вблизи края поглощения. Для диоксида олова эта тенденция проявляется наиболее отчетливо: его спектр поглощения характеризуется присутствием выраженных максимумов. При этом для обеих фаз диоксида олова число связей атома олова с атомами кислорода остается одинаковым и равным 6, однако различаются параметры, характеризующие специфику локального окружения атомов олова и кислорода. В тетрагональном SnO_2 каждый атом олова находится в окружении 6 атомов кислорода, формирующих искаженный октаэдр. Длины всех связей Sn – O равны 2.051 Å. Четыре вершины октаэдра формируют квадрат, в центре которого лежит атом олова, а две другие вершины октаэдра лежат на прямой, проходящей через центральный атом и наклоненной к плоскости квадрата на угол 78.41 градуса. В SnO_2 (O) атом олова также находится в октаэдрическом окружении 6 атомов кислорода, однако этот октаэдр искажен значительно сильнее, чем в случае SnO_2 (T). Две противоположные вершины октаэдра соединены с атомом олова в его центре связями одинаковой длины 2.074 Å. Для двух других пар противоположных вершин расстояния до центра не равны и составляют по 2.108 и 2.044 Å в каждой паре. Эти значения близки к длинам связей Sn – O в SnO_2 (T) (2.051 Å). Именно поэтому спектры SnO_2 (O) и SnO_2 (T) имеют практически идентичную тонкую структуру в широком энергетическом диапазоне, различаясь по сути лишь положением главного максимума поглощения. В то же время характер распределения тонкой структуры в экспериментальных и рассчитанных XANES спектрах SnO_2 (T) и SnO_2 (O) отличается от соответствующих спектров металлического олова и его монооксида. Это дает принципиальную возможность применения рассчитанных эталонных Sn L_3 спектров для контроля физико-химического состояния сложных образцов оксидов олова по методу линейной комбинации, описанному в Разделе 2.2.7.

3.5.3 Моделирование XANES $M_{4,5}$ спектров олова

При моделировании XANES Sn $M_{4,5}$ спектров мы использовали суперъячейки содержащие 1 атом олова с остовой дыркой на уровне $3d^{10}$. Мы проводили варьирование параметров суперъячеек для определения их оптимального размера. При проведении моделирования был рассчитан непосредственно M_5 край поглощения. M_4 край был получен из M_5 путем трансляции. При этом мы учли экспериментальную величину расщепления 8.4 эВ между M_5 и M_4 краями, соотношение их интенсивностей, равное 3:2, и ширину остовного $3d_{5/2}$ уровня, равную 0.5 эВ [101].

На Рисунке 55а приведены теоретически рассчитанные Sn $M_{4,5}$ XANES спектры для суперъячеек β -Sn различного размера (обозначены на рисунке), совмещенные в единой энергетической шкале с полученным экспериментально спектром образца очищенной в вакууме металлической фольги **Sn чистый В** [149].

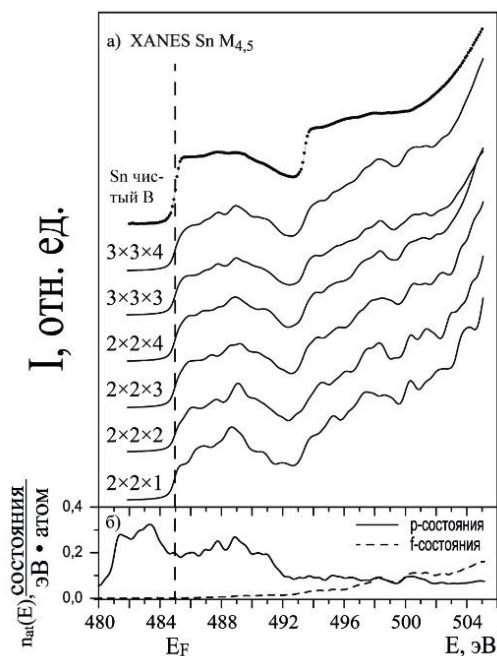


Рисунок 55. а) экспериментальный $M_{4,5}$ XANES спектр образца **Sn чистый В** и рассчитанные спектры β -Sn для суперъячеек различного размера. б) плотности p - и f -состояний олова.

Видно, что увеличение размера суперъячейки от $2 \times 2 \times 1$ вплоть до $2 \times 2 \times 4$ вызывает заметные изменения в тонкой структуре спектра. Дальнейшее увеличение размера суперъячейки до $3 \times 3 \times 3$ и $3 \times 3 \times 4$ приводит лишь к слабым изменениям в форме спектральной кривой. При этом спектры $3 \times 3 \times 3$ и $3 \times 3 \times 4$ находятся в отличном согласии с экспериментальным спектром образца **Sn чистый В**: вычисленный край M_5 совпадает с экспериментальным как по форме, так и по положению спектральных особенностей при энергиях 488 и 489 эВ. Основываясь на высоком согласии между результатами расчета и эксперимента, мы считаем, что данный спектр с наибольшей степенью достоверности соответствует химически чистому монокристаллу металлического олова и может быть принят в качестве эталона.

При расчете Sn $M_{4,5}$ спектра SnO мы определили оптимальный размер суперъячейки равным $3 \times 3 \times 3$. Как отмечалось в Главе 1, экспериментальные результаты для данного края поглощения очень противоречивы. В литературе представлены два типа экспериментальных спектров, совершенно различных по своей тонкой структуре и числу особенностей. На Рисунке 56 приведено сравнение рассчитанного нами спектра с экспериментальным спектром монокристалла из работы [94] и спектром порошка **SnO** [93] являющимися яркими представителями обоих указанных типов. Видно, что модельный спектр совершенно не согласуется с экспериментальным спектром [93], но превосходно согласуется со спектром [94]. В работе [94] исследовался монокристаллический образец SnO, химический состав и структура которого были подтверждены несколькими независимыми методами. Напротив, образец коммерческого порошка **SnO** [93] согласно результатам, представленным в [25], содержит на поверхности слой естественного диоксида олова, который существенно изменяет тонкую структуру спектра. Поэтому спектр SnO, из работы [94] кажется нам наиболее достоверным.

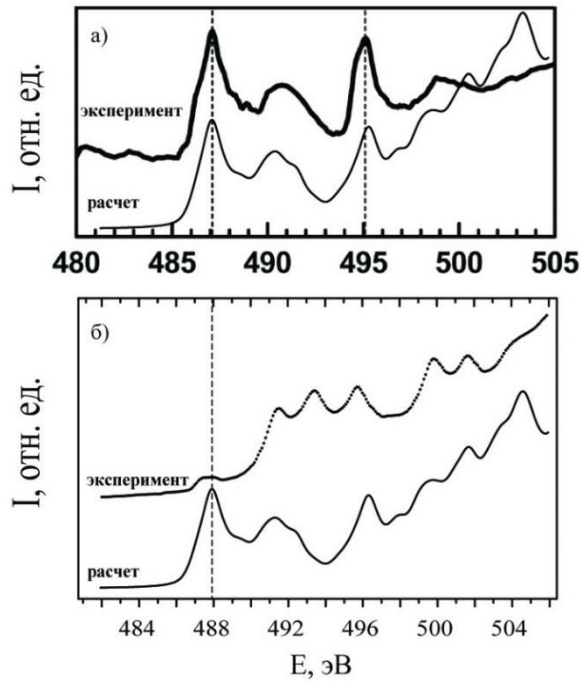


Рисунок 56. Сравнение рассчитанного XANES Sn $M_{4,5}$ спектра SnO с экспериментальными: а) эксперимент [94], б) эксперимент [93].

Также можно дать интерпретацию формы спектральной кривой поглощения рассмотрев модель молекулярных орбиталей изучаемого вещества. При этом учтем, что спектры XANES Sn $M_{4,5}$ отражают плотность незанятых p - и f -состояний в зоне проводимости. На Рисунке 57 приведены модели молекулярных орбиталей для SnO и SnO₂ из работы [161].

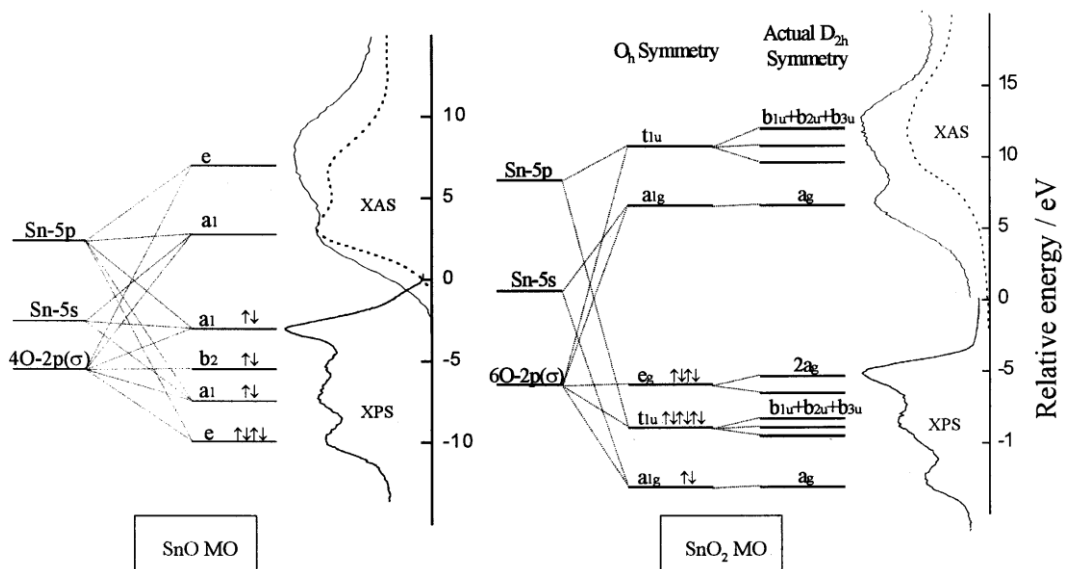


Рисунок 57. Модель молекулярных орбиталей SnO и SnO₂ из работы [161] сопоставленная с XPS и O K XAS экспериментальными спектрами.

Согласно представленной модели в монооксиде олова Sn $5p$ -состояния вносят вклад всего в две орбитали различной симметрии (a_1 и e). Следовательно, можно ожидать, что в M_5 крае XANES спектра SnO будут присутствовать только два резонансных пика различающиеся по интенсивности и ширине. Это предположение полностью согласуется с экспериментальными данными [94] и результатом нашего расчета. На основании вышесказанного и высокого согласия нашего расчета с экспериментом [94], мы считаем полученный нами результат достоверным.

При расчете спектров Sn $M_{4,5}$ тетрагональной и орторомбической фаз диоксида олова мы использовали суперъячейки размера $2 \times 2 \times 3$ и $2 \times 2 \times 2$ соответственно. Форма суперъячейки $2 \times 2 \times 3$ SnO₂ (Т) близка к кубической с ребром $\sim 9.5 \text{ \AA}$, и этого оказывается достаточно для исключения взаимодействия соседних атомов с остовными дырками друг с другом по всем направлениям, и, следовательно, для достижения согласия с экспериментом. Рассчитанные спектры Sn $M_{4,5}$ XANES для SnO₂ (Т) и SnO₂ (О) в сравнении с экспериментальным спектром образца SnO₂ [147] приведены на Рисунке 58. Для случая SnO₂ (Т) теоретическая кривая отлично согласуется с экспериментальной. Рассчитанный спектр обладает характерной трехкомпонентной тонкой структурой, которая хорошо объясняется представленной на Рисунке 57 моделью молекулярных орбиталей. В структуре SnO₂ атом олова имеет идеальную октоэдрическую координацию, в результате чего происходит расщепление Sn $5p$ -состояний в три равнозначных молекулярных орбитали (b_{1u} , b_{2u} , b_{3u}). В рамках такой модели присутствие трех примерно равных по интенсивности и ширине компонент в спектре M_5 соответствует трем молекулярным орбиталям b_{1u} , b_{2u} , b_{3u} . На основании рассмотренного сопоставления мы считаем полученный нами результат достоверным.

На Рисунке 58 также приведен рассчитанный нами спектр Sn $M_{4,5}$ XANES для SnO₂ (О). В отличие от случая L_3 спектра, здесь наблюдается радикальная перестройка всей тонкой структуры $M_{4,5}$ спектра орторомбической фазы по сравнению с тетрагональной фазой. Спектр SnO₂ (О) характеризуется

присутствием одиночного интенсивного пика при энергии 492.5 эВ, с обеих сторон от которого расположены энергетические плечи разной интенсивности. Заметим, что этот максимум попадает в область минимума спектра SnO₂ (Т).

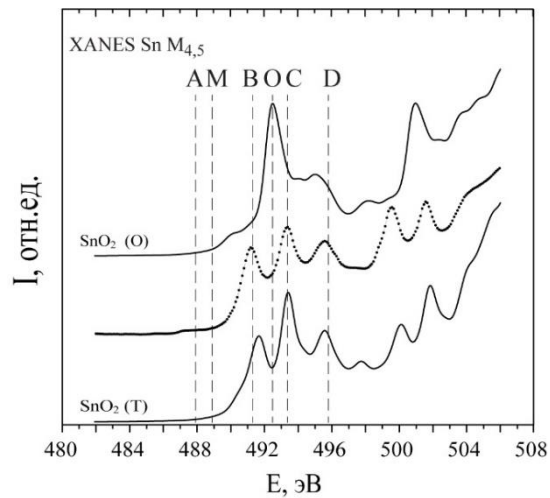


Рисунок 58. Рассчитанные спектры Sn M_{4,5} XANES для SnO₂ (Т) и SnO₂ (О) в сравнении с экспериментальным спектром образца SnO₂.

На Рисунке 59 приведены рассчитанные M₅ края поглощения и соответствующие им плотности парциальных состояний.

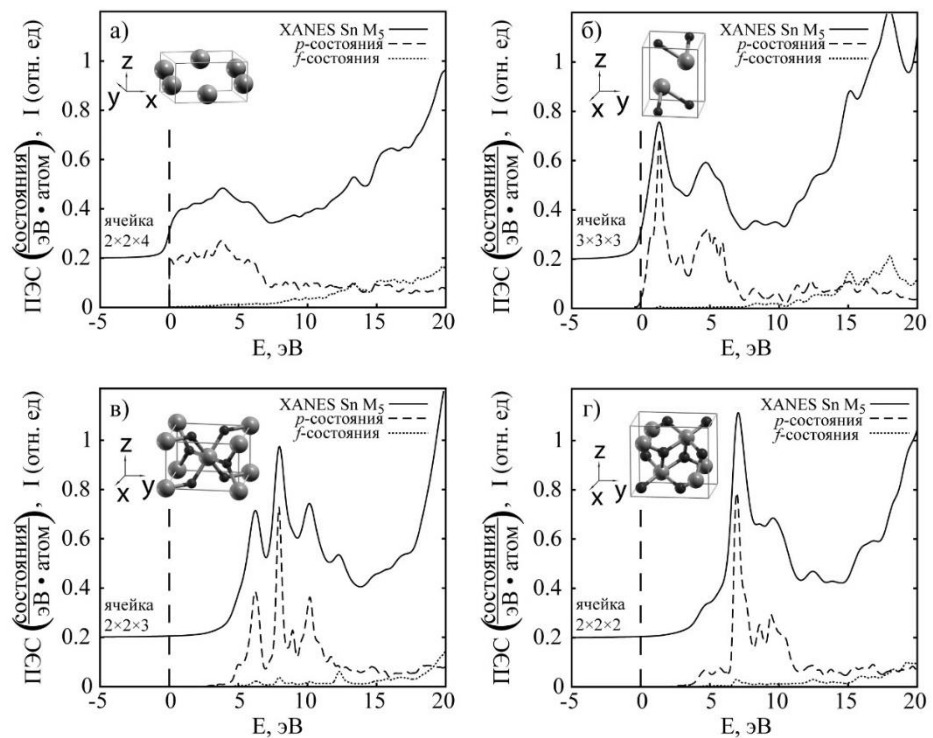


Рисунок 59. Рассчитанные M₅ края поглощения и соответствующие им плотности *p*- и *f*-состояний: а) β-Sn, б) SnO, в) SnO₂ (Т), г) SnO₂ (О).

Анализируя распределение парциальных ПЭС в зоне проводимости видно, что в образование M_5 края вклад вносят только расположенные выше уровня Ферми p -состояния олова. В то же время f -состояния начинают играть заметную роль при энергии свыше 15 эВ, то есть в области локализации M_4 края поглощения.

3.5.4 Анализ атомной и электронной структуры оксидов олова вблизи $Sn M_{4,5}$ края рентгеновского поглощения методом LCF

Как показано в Главе 1, к настоящему времени было проведено множество исследований электронной структуры различных материалов системы Sn–O путем регистрации их спектров XANES вблизи $Sn M_{4,5}$ краев рентгеновского поглощения. При этом полученные экспериментальные результаты являются противоречивыми, а их интерпретация – не систематической. В данном разделе мы покажем, как на основе рассчитанных спектров XANES $Sn M_{4,5}$ эталонных соединений можно дать простую и непротиворечивую интерпретацию всему массиву имеющихся экспериментальных данных. Для этого, в качестве наглядного примера, проанализируем тонкую структуру экспериментальных XANES спектров для образцов, описанных в Разделе 2.3, используя метод линейной комбинации, представленный в Разделе 2.2.7.

На Рисунке 60 в единой энергетической шкале приведены XANES $Sn M_{4,5}$ экспериментальные спектры образцов, описанных в Разделе 2.3. Спектры образцов «**SnO_x/Si 30 нм T°**» – 30 нм слоев олова на кремнии отожженных на атмосфере при температуре T [162] приведены на Рисунке 60а. Эти спектры позволяют наглядно проследить за процессом эволюции атомной и электронной структуры нанослоев оксидов олова при их термической обработке на атмосфере. Экспериментальные спектры эталонных образцов производства компании Alfa Aesar: **SnO**, **SnO₂**, **Sn** приведены на Рисунке 60б. Там же приведены спектры модифицированной металлической фольги: **Sn плавный** и **Sn чистый В** и

спектры 100 нм исходной SnO_x/Si 100 нм исходная и окисленной на воздухе SnO_x/Si 100 нм 170° пленки олова на кремнии.

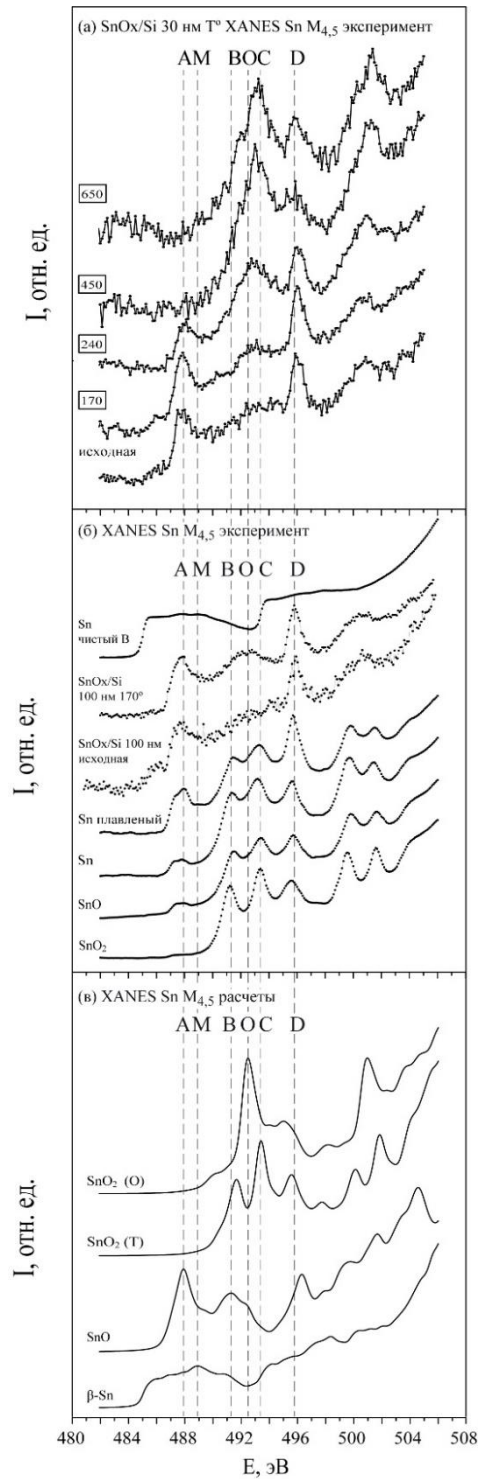


Рисунок 60. Экспериментальные XANES Sn $M_{4,5}$ спектры исследованных образцов (а,б) и теоретически рассчитанные спектры β -Sn, SnO, SnO₂ (Т), SnO₂ (О) (в).

Наконец, на Рисунке 60в представлены рассчитанные нами спектры эталонных материалов: β -Sn, SnO, SnO₂ (Т), SnO₂ (О), которые будут использоваться в качестве эталонов при проведении анализа экспериментальных спектров методом LCF. Положение модельных спектров на энергетической шкале определялось путем сопоставления их отличительных энергетических особенностей – главных максимумов с главными максимумами в экспериментальных спектрах.

Дадим описание тонкой структуры представленных на Рисунке 60 экспериментальных спектров. В экспериментальном спектре эталонного коммерческого порошка SnO₂ край поглощения олова M₅ (3d_{5/2}) находится при энергиях ~ 490 эВ и имеет характерную трехкомпонентную структуру (пики В, С, D на Рисунке 60б). Положение второго края поглощения Sn M₄ (3d_{3/2}) при энергии больше 499 эВ соответствует величине спин-орбитального расщепления 3d уровня олова, равной 8.4 эВ. Экспериментальные спектры других коммерческих образцов, считающихся эталонными – монооксида олова SnO и оловянной металлической фольги Sn обладают схожей со спектром образца SnO₂ тонкой структурой. В них так же явно присутствуют три пика, однако пики В и С заметно размыты. Также в этих спектрах появляется небольшой двухкомпонентный максимум А при энергиях ~ 486.5÷488.3 эВ. По сравнению с ними, спектр поглощения образца расплавленной в сверхвысоком вакууме оловянной фольги Sn плавленный намного сильнее отличается от спектра SnO₂, прежде всего высокой интенсивностью пиков А и D. Форма спектра поглощения пленочных образцов SnO_x/Si 100 нм исходная и SnO_x/Si 100 нм 170° также значительно отличается от формы спектров рассмотренных выше образцов, в результате объединения пиков В и С в один широкий максимум, на фоне которого выделяются интенсивные пики А и D. Край поглощения Sn M₅ образца механически очищенной в сверхвысоком вакууме оловянной фольги Sn чистый В находится при энергии 485.0 эВ и представляет собой «ступень» со слабо выраженной тонкой структурой. Положение второго края поглощения Sn M₄ при 493.4 эВ соответствует величине спин-орбитального расщепления уровней M₄ и M₅ металлического Sn (8.4 эВ). Контроль состояния поверхности данного образца

методом XPS показал отсутствие атомов кислорода на его поверхности [93]. По этим причинам мы отождествляем данный спектр со спектром химически чистого металлического олова.

На Рисунке 60а представлены экспериментальные спектры 30 нм слоев олова на кремнии **SnO_x/Si 30 нм T°**. Форма спектров исходной пленки и пленок, отожженных при температуре до 240 °С близка к описанному выше спектру 100 нм пленки **SnO_x/Si 100 нм 170°**. От них принципиально отличаются спектры пленок, отожженных при более высоких температурах в 450 °С и выше. Край поглощения последних представляет собой двухпиковую структуру, главный максимум которой совпадает по положению с главным максимумом С в спектре SnO₂, а второй максимум совпадает с пиком D того же спектра SnO₂.

Отметим, что экспериментальные спектры, приведенные на Рисунках 60а,б по своей форме и распределению структурных особенностей имеют большое число аналогов среди спектров других материалов системы Sn–O, известных из литературы. Это касается в первую очередь спектра образца диоксида олова, аналогичного результатам работ [103, 104]. Спектр образца расплавленной металлической фольги **Sn плавный**, поверхность которой покрыта слоем дефектного оксида оказывается близок к спектрам, отождествляемым со SnO из работ [103, 163]. Они также характеризуются большой интенсивностью пиков А и D и сильным размытием пиков В и С. Практически идентичную форму имеют спектр нанокompозита SnO₂ из работы [104] и спектр наноаэрогеля SnO₂ [103]. В свою очередь, представленные на Рисунке 60 спектры образцов **SnO** и **Sn** очень схожи друг с другом – в них обоих наблюдается слабоинтенсивный пик А и легкое размытие пиков В и С. Из известных литературных данных с ними лучше всего согласуются спектры нанолент SnO₂ [11]. Наконец, спектры образцов нанослоев **SnO_x/Si 30 нм T°** при T ≤ 240 °С близки по форме к спектру нанокompозита на основе оксида олова SnO_x из статьи [164] и спектру облученного SnO₂ из [106]. Аналоги спектров образцов **SnO_x/Si 30 нм T°**, отожженных при температуре 450 °С и выше в литературных источниках отсутствуют.

Поскольку спектры XANES обладают исключительно высокой чувствительностью к ближнему атомному порядку в поверхностных слоях материала, то обоснованным является предположение, что разные образцы, обладающие близкими по форме спектрами будут также характеризоваться близостью строения и состава их поверхностей. Из этого следует, что проведение анализа тонкой структуры спектров, представленных на Рисунке 60, позволит в дальнейшем дать оценку структуре и свойствам и других образцов известных из литературы. Это является принципиальным моментом, поскольку, как говорилось в Главе 1, среди литературных данных наблюдается рассогласованность в интерпретации экспериментальных результатов. Многие авторы, анализируя полученные ими спектры XANES Sn $M_{4,5}$ акцентируют свое внимание на качественных изменениях, происходящих с формой спектра при внешнем воздействии на образец, и пытаются связать их со структурными изменениями в исследуемом образце. Значительное внимание при этом уделяется появлению в спектрах пика А и его интенсивности. Появление в спектрах многих исследуемых образцов двухкомпонентного пика А (иногда, при его малой интенсивности, называемого препиком А) при энергиях $\sim 486.5\div 488.3$ эВ авторы большинства известных работ [11, 93, 103] связывают с наличием вакансий по кислороду на поверхности исследуемых образцов в дефектном оксиде. Мы же считаем, что природа пика А в XANES спектрах может быть объяснена несколько иначе. Возникновение вакансий по кислороду в рассматриваемых материалах, по нашему мнению, приводит к локальному уменьшению степени окисления атомов олова и как следствие росту фазы SnO. Именно появление фазы монооксида олова в исследуемых образцах является причиной возникновения спектральной особенности А, которая является не чем иным, как проявлением вклада главного максимума спектра фазы SnO в спектр (Рисунок 60). Обосновывается это предположение следующим образом. Во-первых, согласно результатам расчетов, предпринятых в [14], энергетически наиболее выгодными точечными дефектами, образующимися в диоксиде олова, наравне с кислородными вакансиями являются и атомы олова в междоузлии. Причем совместное появление таких дефектов в

структуре SnO_2 приводит к локальной перестройке структуры и тождественно образованию фазы SnO . Из этого следует, что совместное сосуществование фаз SnO и SnO_2 в материале является весьма вероятным. Во-вторых, рассматривая исследованные образцы **SnO** и **SnO₂** компании Alfa Aesar видно, что хотя спектры образцов **SnO** и **SnO₂** весьма схожи, особенность А явно проявляется только в спектре **SnO** и почти незаметна в спектре **SnO₂**. Согласно результатам XPS-исследований, проведенных в работе [25] частицы порошка эталонного **SnO** покрыты естественным слоем диоксида олова. В более глубоких приповерхностных слоях (~ 8 нм) эталонный образец **SnO**, содержит по данным XPS преимущественно монооксид олова [25]. Таким образом порошок **SnO** является двухфазным материалом и обе фазы вносят вклад в экспериментально регистрируемый спектр. Поскольку спектры Sn $M_{4,5}$ края поглощения расположены в ультрамягкой области рентгеновского спектра, то их информативность ограничена по разным оценкам приповерхностным слоем образца, толщиной 5-10 нм [93, 162]. В результате именно слой, состоящий преимущественно из диоксида олова, дает доминирующий вклад в регистрируемый спектр. Вклад фазы монооксида олова проявляется лишь слабым пиком (препиком) А.

Перейдем к обсуждению вопроса сопоставления теоретических и экспериментальных спектров на одной энергетической шкале. Расчетный спектр $\beta\text{-Sn}$ был совмещен со спектром очищенной металлической фольги **Sn чистый В** по положению главного максимума М при 488.9 эВ. Теоретический спектр SnO_2 (Т) был сопоставлен с экспериментальной кривой спектра **SnO₂**, представленной на Рисунке 60б, по положению главного максимума С при энергии 493.4 эВ. При этом и для $\beta\text{-Sn}$ и для SnO_2 (Т) наблюдается хорошее согласие характерной структуры расчетной кривой с экспериментальными данными.

Рассчитанный нами спектр SnO был соответственно сопоставлен с экспериментальными спектрами (Рисунки 60а, 60б) по положению наиболее интенсивного пика А при энергии 487.91 эВ. Экспериментальный пик А состоит из двух компонент, разделенных энергией в 0.6 эВ (A_1 при 487.31 эВ и A_2 при

487.91 эВ). Аналогичное строение имеет и расчетный пик А. Наилучшим образом эта особенность проявляется в расчетном спектре плотности Sn *p*-состояний (Рисунок 61), распределение которой, согласно дипольным правилам отбора, отражается в экспериментальном XANES Sn M_{4,5} спектре. Как видно (Рисунок 61), основные особенности спектрального поведения обеих кривых схожи: компоненты А₁ и А₂ в расчете разделены такой же величиной энергетического расщепления, что и в эксперименте, а интенсивность компоненты А₁ заметно ниже, чем компоненты А₂. Это является еще одним существенным аргументом в пользу нашего предположения о связи экспериментальной особенности А с главным максимумом фазы SnO. На этом основании мы и сопоставляем расчетный спектр SnO с экспериментальными, ориентируясь именно на положение пика А на энергетической шкале.

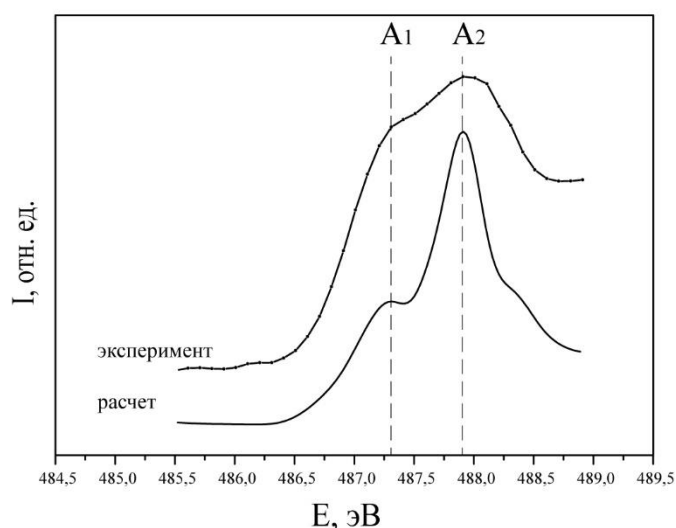


Рисунок 61. Сравнение структуры пика А экспериментального спектра образца **Sn плавный** и плотности *p*-состояний атома олова в SnO.

Определенную сложность представляет задача правильного расположения на энергетической шкале теоретического спектра SnO₂ (O), поскольку для него отсутствует возможность достоверного сравнения с экспериментом. Согласно результатам вычислений в единой расчетной энергетической шкале программы Wien2k главный максимум O спектра SnO₂ (O) расположен на 0.92 эВ ниже, чем главный максимум C спектра SnO₂ (T). На основании этого мы располагаем

расчетный спектр SnO_2 (O) на экспериментальной энергетической шкале, сохраняя его на том же положении относительно спектра SnO_2 (T) которое получилось в нашем расчете. При этом главный максимум O спектра SnO_2 (O), расположенный при энергии 492.49 эВ, оказывается практически посередине между максимумами B и C спектра SnO_2 (T).

Рассчитанные спектры $\beta\text{-Sn}$, SnO , SnO_2 (T) и SnO_2 (O) были использованы при анализе экспериментальных XANES спектров путем их математического сложения с различными значениями весовых коэффициентов интенсивности (от 0 до 100%) описанным в Главе 2 методом LCF. Благодаря этому можно оценить не только электронное строение образца, но и дать полуколичественную оценку его фазового состава (по величине вклада эталонных спектров в суммарный).

Необходимо отметить, что при расчете спектров поглощения спин-орбитальное расщепление $3d$ уровня не учитывалось. В результате была найдена теоретическая кривая, описывающая только M_5 ($3d_{5/2}$) край. Положение края поглощения $\text{Sn } M_4$ ($3d_{3/2}$) при энергии ~ 499 эВ было получено путем смещения расчетного M_5 спектра на соответствующую величину спин-орбитального расщепления уровней M_4 и M_5 металлического Sn (8.4 эВ) [93] и умножения его на коэффициент $2/3$. Поэтому расчетные спектры лучше описывают экспериментальный M_5 край, чем M_4 . В случае линейной комбинации спектров итоговая ошибка для M_4 края только возрастает. Поэтому при анализе экспериментальных спектров мы сопоставляли результаты только в области от 485 до 495 эВ, включающей пики A, B, C, O, M.

Перейдем к обсуждению результатов LCF анализа. Вначале покажем результаты для образцов **Sn** (Рисунок 62а), **Sn плавленный** (Рисунок 62б), **SnO_x/Si 100 нм исходная** (Рисунок 62в) и **SnO_x/Si 100 нм 170°** (Рисунок 62г) [148]. Отметим, что суммирование модельных спектров эталонных материалов в процедуре LCF мы проводили с шагом изменения процентного вклада в 5%. Поэтому приводящиеся далее оценки фазового состава экспериментально исследованных образцов имеют погрешность порядка 5%.

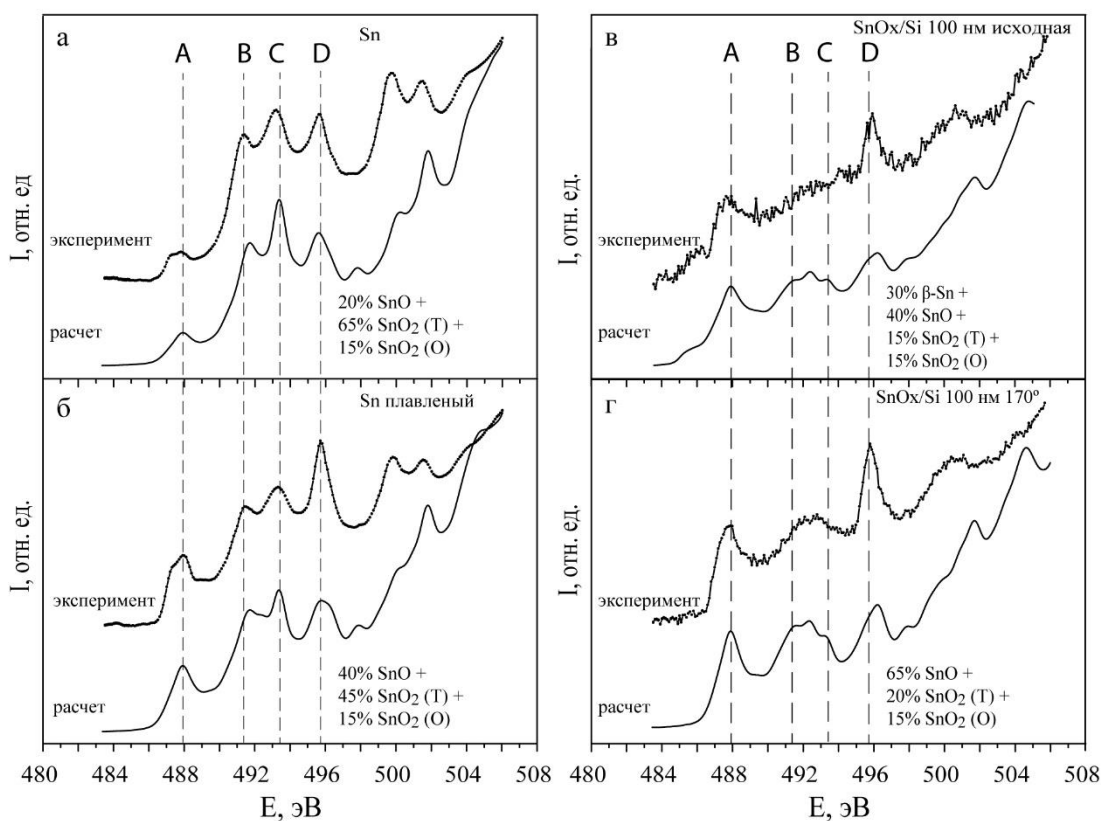


Рисунок 62. Сравнение экспериментальных спектров с результатами подбора методом LCF: а) **Sn**, б) **Sn плавленный**, в) **SnO_x/Si 100 нм исходная**, г) **SnO_x/Si 100 нм 170°**.

Экспериментальному спектру образца **Sn** наилучшим образом соответствует результат подборки 20% SnO + 65% SnO₂ (Т) + 15% SnO₂ (О) (Рисунок 62а). Для спектра образца **Sn плавленный** эти величины равны 40% SnO + 45% SnO₂ (Т) + 15% SnO₂ (О) (Рисунок 62б), для пленки **SnO_x/Si 100 нм исходная**: 30% β-Sn + 40% SnO + 15% SnO₂ (Т) + 15% SnO₂ (О) (Рисунок 62в) и для **SnO_x/Si 100 нм 170°**: 65% SnO + 20% SnO₂ (Т) + 15% SnO₂ (О) (Рисунок 62г) соответственно. Согласно методу LCF указанные величины отражают количественную долю эталонных фаз в составе поверхности исследованных образцов. Приведенные численные значения на качественном уровне можно объяснить в соответствии с нашим пониманием строения поверхности исследованных образцов и протекавших в них физических процессов.

Так, образец металлической фольги **Sn** длительное время находился на открытом воздухе, в результате чего на его поверхности сформировался естественный оксид, состоящий преимущественно из фазы диоксида олова. Из этой фольги в дальнейшем путем плавления в вакууме был получен образец **Sn плавленный**. Из-за разницы в температуре плавления SnO_2 (1.630 °C) и металлического Sn (231.9 °C), находящийся в расплавленном состоянии металл сохранил пленку поверхностного оксида. Этот оксид, однако, претерпел существенные изменения при такой температурной обработке, в результате которой часть атомов кислорода могла покинуть образец, и стехиометрия поверхности образца после его охлаждения стала ближе к SnO. Пленка **SnO_x/Si 100 нм исходная**, полученная путем магнетронного напыления, представляет собой сложную многофазную систему. Её отжиг на атмосфере приводит к исчезновению края металла и существенному доокислению. Так, для образца **SnO_x/Si 100 нм 170°** (Рисунок 62г), нами найдено наибольшее содержание фазы SnO (~ 65 %) из всех исследуемых материалов. Это согласуется с результатами из работы [165], в которой исследовалось окисление 100 нм пленок Sn/Si (100) и было показано, что преобладающей фазой в образце **SnO_x/Si 100 нм 170°**, отожженном при 170 °C, был монооксид олова, наряду с диоксидом олова.

Также мы оценили поверхностный состав эталонного порошка **SnO**, спектр которого практически идентичен спектру образца **Sn** (Рисунок 60б). Из сравнения с результатами моделирования следует, что поверхность эталонного порошка SnO более чем на 80% состоит из диоксида олова, что хорошо согласуется с результатом [25].

Теперь покажем вероятную последовательность превращений, происходящих в пленках **SnO_x/Si 30 нм T°** при их отжиге на атмосфере [166]. На Рисунке 63 представлены результаты сопоставления экспериментальных XANES $M_{4,5}$ спектров олова в такой пленке и модельных кривых полученных линейной комбинацией эталонных спектров. Мы приводим результаты такого сопоставления для образцов **SnO_x/Si 30 нм 450°** (Рисунок 63а), **SnO_x/Si 30 нм 240°** (Рисунок 63б) и **SnO_x/Si 30 нм 170°** (Рисунок 63в).

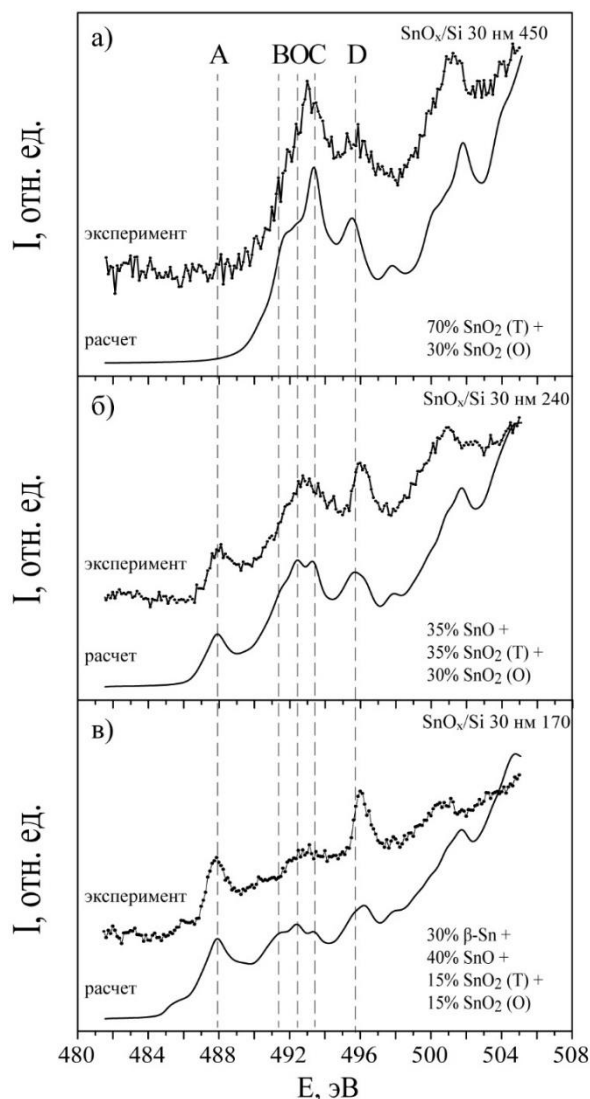


Рисунок 63. Сравнение экспериментальных спектров с результатами подбора методом LCF для образцов SnO_x/Si 30 нм T° при различных значениях температуры отжига: а) 450 °С, б) 240 °С, в) 170 °С

Согласно полученному нами результату можно заключить, что образец пленки SnO_x/Si 30 нм 170°, представляет собой сложную многофазную систему, содержащую металлическое олово (30%), монооксид олова (40%), а также две фазы диоксида олова: SnO_2 (Т) (15%) и SnO_2 (О) (15%). Отжиг при 170 °С не вызывает изменений в составе образца, но, по-видимому, приводит к некоторому упорядочению в его кристаллической структуре, благодаря чему форма спектра становится менее «шумной» (см. Рисунок 60а). Поэтому приведенные численные оценки справедливы и для не отожженной металлической пленки покрытой слоем естественного оксида SnO_x/Si 30 нм исходная. Отжиг при температуре 240 °С,

которая немного выше температуры плавления металлического Sn (231.9 °C), приводит к исчезновению края металлического олова в спектре пленки и уменьшению содержания монооксида, что свидетельствует о доокислении образца. Согласно результату анализа, он содержит 35% SnO, 35% SnO₂ (Т) и 30% SnO₂ (О). После отжига при температуре 450 °C и выше происходит исчезновение также края поглощения монооксида олова, что свидетельствует о полном окислении образца. Можно говорить о том, что поверхность образца представляет собой двухфазную структуру, содержащую только диоксид олова в соотношении 70% SnO₂ (Т) и 30% SnO₂ (О). Повышение температуры отжига до 650 °C уже не приводит к заметным изменениям в форме спектра и составе образца. Обнаружение в образцах значительного содержания орторомбической фазы SnO₂ (О) является достаточно неожиданным, поскольку принято считать, что для образования данной фазы необходимо приложить высокое внешнее давление [79, 163]. Однако, как следует из результатов данной работы, и согласуется с более ранними результатами [162], путем магнетронного напыления нанопленок олова и их последующего отжига на атмосфере в образце можно получить значительное содержание фазы SnO₂ (О).

3.7 Основные результаты и выводы к Главе 3

1. В рамках теории функционала плотности выполнены первопринципные расчеты электронной структуры объемных кристаллических соединений β -Sn, SnO, SnO₂ (Т), SnO₂ (О).
2. Вычисленные для кристаллов β -Sn, SnO, SnO₂ (Т), SnO₂ (О) спектры ПЭС и XES показывают высокую степень согласия с экспериментальными фотоэлектронными и рентгеновскими эмиссионными спектрами, что подтверждает достоверность полученных нами результатов.
3. С помощью рассчитанных спектров парциальных ПЭС для SnO и SnO₂ (Т) дана убедительная интерпретация различий между экспериментальными спектрами образцов SnO и SnO₂, зарегистрированными методами XPS и HAXPES.

4. Показано, что в зонной структуре монооксида олова наименьший прямой электронный переход из валентной области в зону проводимости наблюдается в точке М первой зоны Бриллюэна.
5. Показано, что применение потенциала mBJ не оказывает влияния на теоретическую форму спектра ПЭС зоны проводимости SnO.
6. Применение потенциала mBJ в параметризации Келлера позволило для кристалла SnO₂ (Т) получить наиболее близкое к экспериментальному значение ширины запрещенной зоны $E_g=3.53$ эВ.
7. Впервые с использованием метода остовой дырки проведены расчеты Sn L₃, Sn M_{4,5} и O К спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) для объемных кристаллических соединений β -Sn, SnO, SnO₂ (Т), SnO₂ (О).
8. На основе рассчитанных XANES спектров с использованием метода линейной комбинации предложена методика оценки фазового состава и физико-химического состояния поверхностных слоев материалов системы Sn–O по форме их экспериментального XANES Sn M_{4,5} спектра.
9. Показано, что энергетическая особенность при энергии 488 эВ в XANES Sn M_{4,5} спектрах связана с присутствием фазы монооксида олова в исследованном образце.
10. Установлено, что для образцов, полученных путем магнетронного напыления нанопленок олова и их последующего отжига в атмосфере, возможно получить в образце значительное содержание орторомбической фазы SnO₂.

Глава 4. Результаты расчетов электронной структуры нанопленок β -Sn и SnO₂ (Т).

4.1 Электронная структура нанопленок β -Sn (001)

Задачей, имеющей большой научный и практический интерес, является изучение электронного строения металлических нанопленок олова, поскольку на их основе возможно создание металл-оксидных наноматериалов с широким потенциалом промышленного применения [1, 167]. До настоящего момента систематических исследований электронных свойств нанопленок олова фактически не проводилось. Опубликованные в научной литературе работы касаются в основном процесса синтеза и изучения пространственной структуры, морфологии поверхности [168, 169] и оптических характеристик [169, 170] тонких пленок олова. Систематические исследования электронной структуры нанопленок олова ранее не проводились. В данном разделе мы покажем результаты исследования особенностей электронного строения нанопленок металлического олова и взаимосвязь между толщиной нанопленки и ее энергетическим спектром.

Расчет электронной структуры нанопленок олова проводился в приближении слоистой сверхрешетки, формализм которого описан в Разделе 2.1.5. Моделировались нанопленки толщиной от 1 до 10 параметров элементарной ячейки вдоль оси Z (кристаллографическое направление 001), что составляет от $\sim 3,1$ до 31 \AA . На Рисунке 64 приведен внешний вид элементарной ячейки нанопленки олова толщиной в 10 элементарных ячеек объемного кристалла. Хорошо различимы три области пространства, составляющие ячейку пленки – слэб, содержащий 20 двойных атомных слоев ($\sim 31 \text{ \AA}$), и две вакуумные области, ограничивающие ячейку сверху и снизу, протяженность каждой из которых равна $d_{\text{vac}}/2$. В данной работе толщина вакуумной области d_{vac} равнялась 25 а.е. ($\sim 13.2 \text{ \AA}$). В направлениях x и y пленка бесконечна и периодична, ее атомная структура определяется транслированием приведенной на Рисунке 64 элементарной ячейки с помощью векторов двумерной квадратной решетки Бравэ с периодом 5.8192 \AA . Поскольку пленка обладает центром симметрии, то достаточно рассмотреть

результаты расчета только для 20 неэквивалентных атомных слоев в направлении от поверхности к объему пленки. Обозначения слоев приведены на Рисунке 64, слой 1 – это поверхностный слой пленки, слой 20 – ее центральный слой. Аналогичной пространственной структурой, но с меньшим числом атомных слоев, обладают и другие исследованные в работе пленки. Для учета обменно-корреляционной энергии нами было использовано приближение GGA. Параметр $r_{\text{mt}} \cdot k_{\text{max}}$, определяющий число базисных функций, брался равным 6.0, где r_{mt} – радиус muffin-tin сферы (2.5 а.е.), k_{max} – граница обрыва плоских волн.

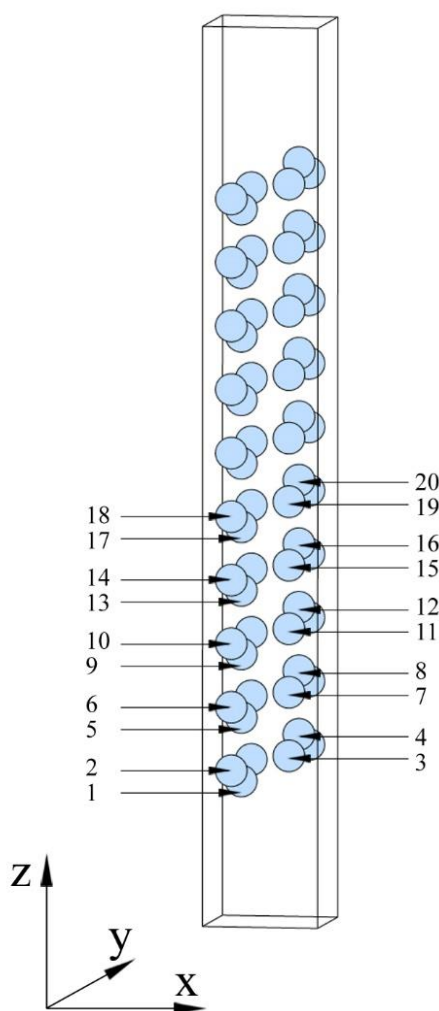


Рисунок 64. Элементарная ячейка нанопленки β -Sn 10.

Для расчетов XANES спектров нанопленок металлического олова мы использовали суперъячейки, с параметрами $2 \times 2 \times z$, где z – толщина (в единицах параметра c тетрагональной решетки олова [21]) соответствующей нанопленки

вдоль оси Z . При расчете $M_{4,5}$ спектра поглощения основная дырка бралась на уровне $3d_{5/2}$.

4.1.1 Строение валентной полосы нанопленок β -Sn (001)

Рассмотрим вначале строение валентной зоны нанопленок олова [171]. Вычисленные спектры полной ПЭС нанопленок олова приведены на Рисунке 65а. Цифры на рисунке обозначают толщину нанопленки z . Видно, что с ростом толщины пленки происходит постепенная трансформация электронной структуры: спектр ПЭС становится все более близким по форме к спектру объемного кристалла олова, который также приведен на Рисунке 65 (обозначен «bulk»). Для пленки толщиной в 10 элементарных ячеек полная ПЭС воспроизводит все основные особенности, присущие спектру объемного кристалла. Наиболее яркие отличия от спектра объемного образца проявляет спектр пленки **β -Sn 1**, поскольку, по сравнению с объемным образцом, число соседних атомов для каждого атома пленки **β -Sn 1** оказывается значительно меньшим. В результате этого форма спектра ПЭС становится более резкой, в нем присутствует большое число локальных энергетических особенностей. Анализ парциальных ПЭС нанопленки **β -Sn 1** показывает, что дно валентной зоны, как и в объемном образце, образовано s -состояниями, а прифермиевская область – p -состояниями. Но, в отличие от объемного образца, в нанопленке **β -Sn 1** s - и p -состояния практически не перекрываются. В результате в валентной зоне образуется узкая щель при энергии -3 эВ, а ширина валентной зоны уменьшается до 9 эВ, что меньше значения 11.32 эВ, полученного для объемного кристалла. Явление образования щели, разделяющей валентную зону на несколько частей, ранее уже наблюдалось для нанопленок силицидов хрома [172], где этому эффекту было дано схожее объяснение. Для пленки толщиной в две элементарные ячейки и более толстых пленок образования щели уже не наблюдается.

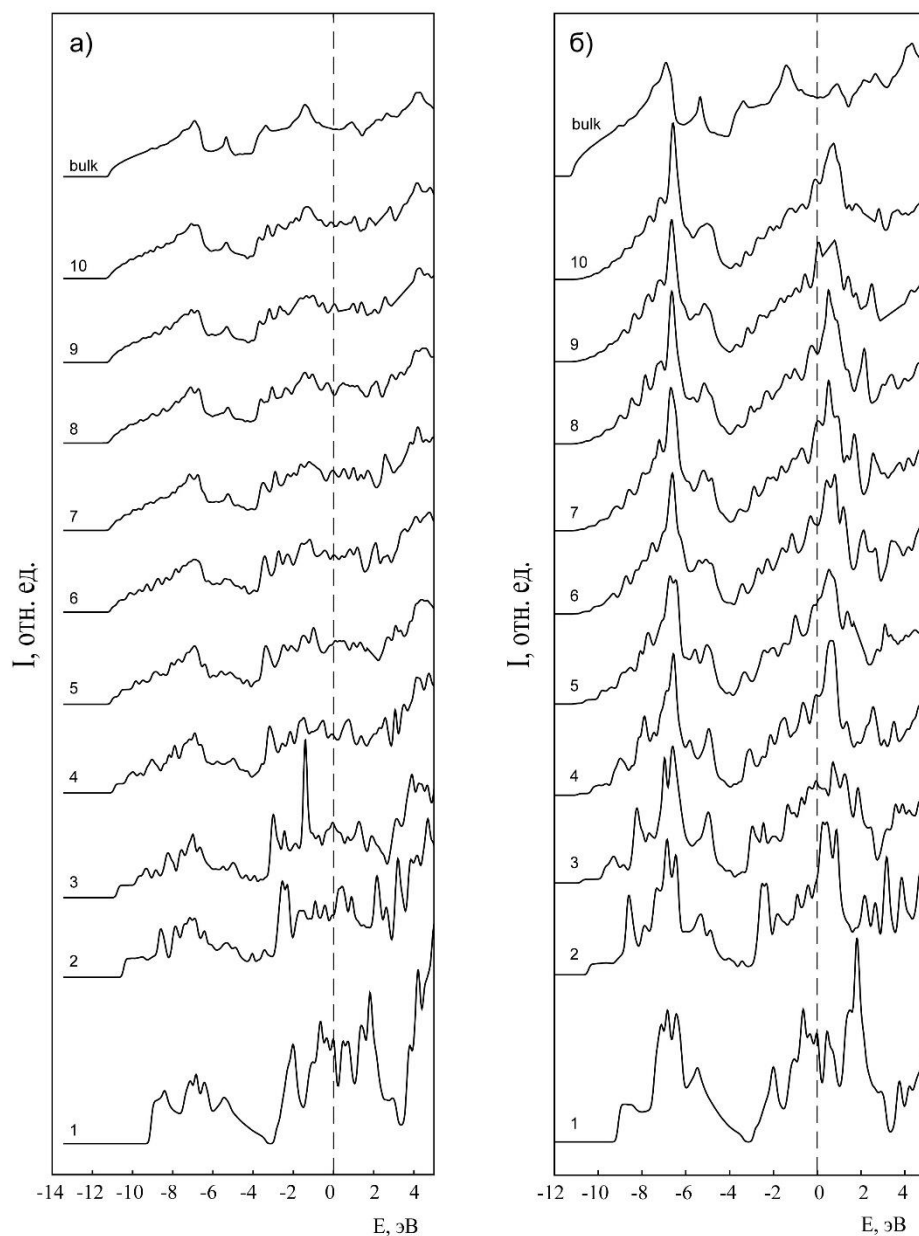


Рисунок 65. а) Спектры полной ПЭС нанопленок олова. б) Спектры ПЭС поверхностного слоя нанопленок олова.

На Рисунке 65б представлены рассчитанные спектры ПЭС для атомов, лежащих в поверхностном слое нанопленок различной толщины. Видно, что для пленок во всем диапазоне рассмотренных толщин форма спектра поверхностного слоя существенно отличается от формы, характерной для объемного кристалла. При этом, как и в случае полных ПЭС нанопленок, для спектров поверхностных атомов наблюдается плавная сходимость при увеличении толщины пленки. Спектр ПЭС для поверхностного атома в пленке **β -Sn 10** фактически не

отличается от аналогичного спектра для пленки **β -Sn 9**. Он характеризуется присутствием интенсивного главного максимума при -7 эВ, локального максимума при -5 эВ и минимума при -4 эВ. Смещение главного максимума спектра ПЭС валентной зоны относительно максимума ПЭС для объемного материала ближе к уровню Ферми и одновременное увеличение его интенсивности обусловлено тем, что электрон в поверхностном слое пленки находится в более мелкой потенциальной яме, чем в объеме пленки или в кристалле [173]. Кроме того, в зоне проводимости вблизи уровня Ферми E_F образуется максимум ПЭС, отсутствующий в спектрах объемных слоев. Само же значение ПЭС на уровне Ферми для атома поверхности оказывается заметно большим, чем для атомов в объеме пленки. Эти изменения связаны с перестройкой доминирующих на уровне Ферми Sn p -состояний в поверхностном слое пленки.

Таким образом, с увеличением толщины нанопленки наблюдается сходимость по форме как для спектра полной ПЭС нанопленки, так и для спектра ее поверхностного слоя. Сходимость формы спектра полной ПЭС объясняется тем, что с увеличением толщины нанопленки уменьшается относительный вклад поверхностных слоев в спектр полной ПЭС. Именно поверхностные слои проявляют наибольшие отличия от спектра объемного материала. Напротив, центральные слои пленок характеризуются электронными спектрами близкими по форме к спектру объемного кристалла. Причем, для пленки толщиной в 10 ячеек наблюдается фактическое достижение сходимости. Дальнейшее увеличение толщины нанопленки не приведет к сколь-нибудь значительному изменению в форме рассматриваемых спектров.

Результаты расчета локальных плотностей электронных состояний для всех неэквивалентных атомов нанопленки **β -Sn 10** приведены на Рисунке 66. Каждый спектр локальной ПЭС подписан числом, соответствующим номеру атомного слоя на Рисунке 64. Спектр, обозначенный «Total», отражает полную ПЭС всей нанопленки **β -Sn 10**. Для сравнения на Рисунке 66 также приведена полная ПЭС для объемного монокристалла β -Sn (обозначена как «Bulk»).

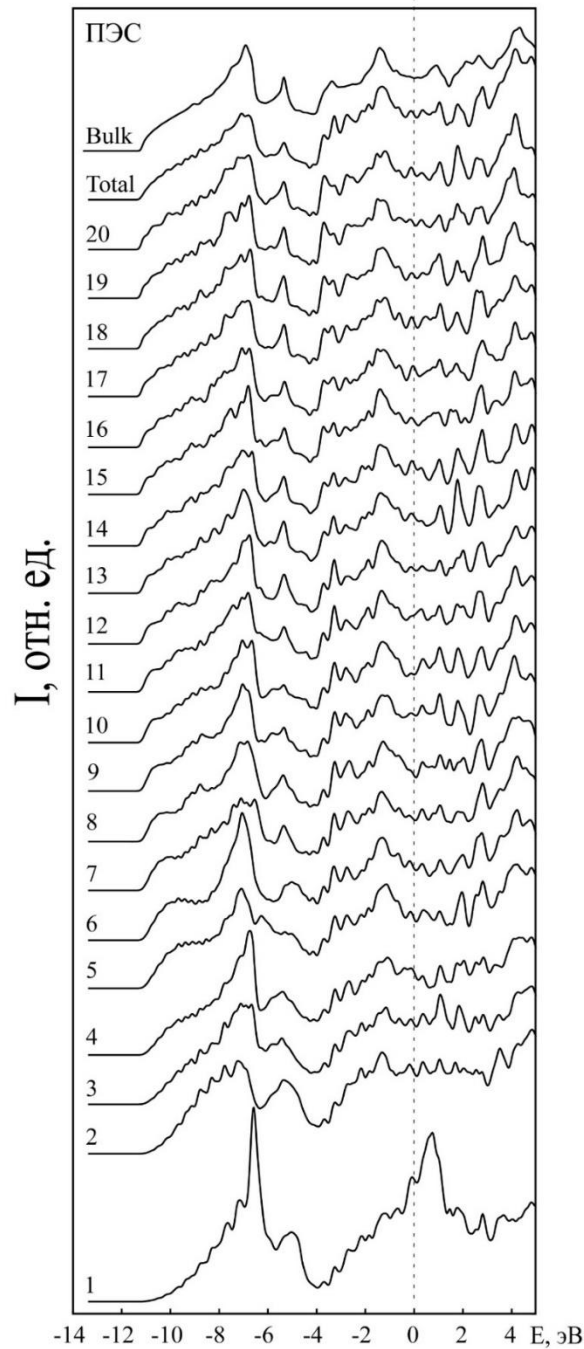


Рисунок 66. ПЭС атомных слоев нанопленки β -Sn 10 в сравнении с полной ПЭС пленки и ПЭС объемного монокристалла.

Выше уже отмечалось, что полная ПЭС нанопленки β -Sn 10 весьма схожа с полной ПЭС объемного образца как по положению основных структурных особенностей на энергетической шкале, так и по их относительной интенсивности. Проведение послойного анализа ПЭС нанопленки позволяет выделить группу атомных слоев, лежащих внутри пленки вблизи ее центра

(атомы 17-20 на Рисунке 64, спектры 17-20 на Рисунке 66), для которых ПЭС также оказывается весьма близкой к ПЭС объемного монокристалла. Это означает, что электронное строение центральных слоев пленки $\beta\text{-Sn 10}$ близко к строению объемного кристалла. Этот факт дает основание считать нанопленку $\beta\text{-Sn 10}$ достаточно протяженной и рассматривать результаты расчета ее электронной структуры в качестве модели, описывающей изменение свойств олова при движении от объема монокристалла к его поверхности. Таким образом пленка толщиной в 10 элементарных ячеек по оси Z (33.6 Å) оказывается достаточно толстой, чтобы рассматривать ее в качестве модельного объекта при описании трансформации электронной структуры объемного кристалла $\beta\text{-Sn}$ вблизи поверхности.

По мере движения от объема пленки к ее поверхности спектры ПЭС для соответствующих атомных слоев претерпевают все большие изменения. При этом спектры, соответствующие слоям с 9 по 16, по-прежнему достаточно хорошо воспроизводят основные особенности спектра объемного образца Sn. Существенные отличия наблюдаются только для спектров, соответствующих слоям с 1 по 8. Из этого можно заключить, что влияние, оказываемое поверхностью на слои, лежащие глубже, чем ~ 7 Å, оказывается не слишком значительным.

4.1.2 Результаты расчета XANES спектров нанопленок $\beta\text{-Sn (001)}$

Теперь перейдем к обсуждению особенностей строения зоны проводимости нанопленок олова. Рассмотрим вначале спектры XANES Sn $M_{4,5}$, рассчитанные в отсутствие остовой дырки для атомов, расположенных в поверхностном (см. Рисунок 67а) и в центральном (см. Рисунок 67б) слое нанопленок. Это позволит определить влияние, оказываемое поверхностью на форму XANES спектра.

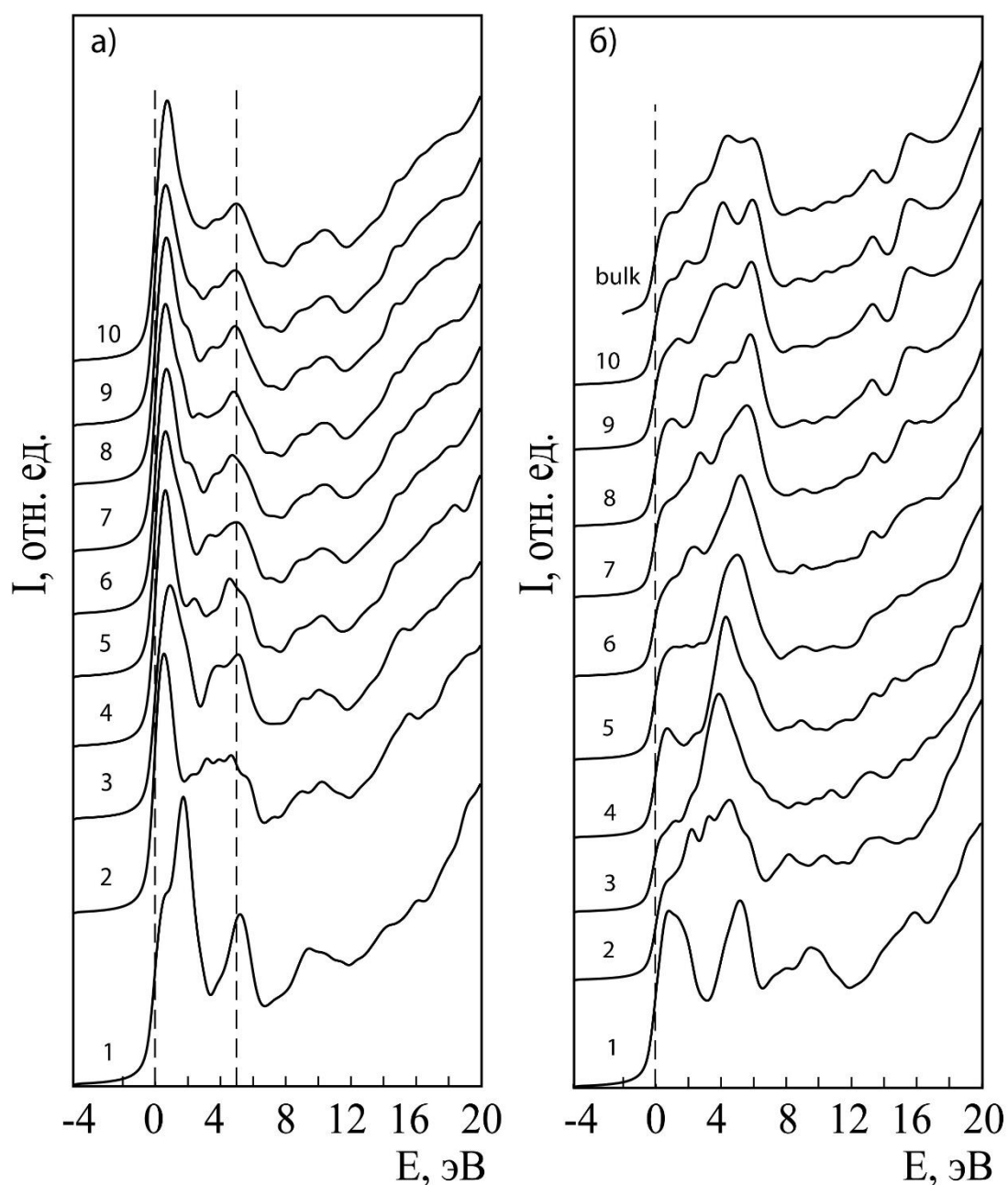


Рисунок 67. Спектры XANES Sn $M_{4,5}$ для атомов в поверхностном (а) и центральном (б) слое нанопленок металлического олова.

Видно, что спектры атомов, лежащих в поверхностном слое, существенно отличаются по форме от спектров атомов в центральном слое той же нанопленки, что свидетельствует о значительной перестройке электронной структуры поверхностных слоев по сравнению с объемными слоями. При этом для каждой из групп спектров с ростом толщины нанопленки наблюдается плавное изменение формы спектральной кривой, которая постепенно сходится к некоторой

предельной форме. Предельная форма XANES $M_{4,5}$ спектра для атома на поверхности нанопленки характеризуется присутствием двух максимумов: узкого интенсивного непосредственно у края поглощения и широкого слабоинтенсивного максимума при 5 эВ, что наиболее заметно для спектра нанопленки **β -Sn 10**.

Форма спектра, соответствующего центральному слою нанопленок, показывает большую чувствительность к изменению толщины нанопленки. Однако, для нее также наблюдается уверенная сходимость, и спектр центрального слоя нанопленки толщиной в 10 элементарных ячеек оказывается близок к спектру объемного кристалла (Рисунок 67б). Это свидетельствует о том, что такая нанопленка имеет толщину, достаточную, чтобы электронное строение ее центральных слоев в целом соответствовало электронному строению объемного кристалла. Как и в случае спектров валентной зоны, сходимость спектров зоны проводимости дает возможность трактовать результаты расчета электронной структуры пленки **β -Sn 10** в качестве модельного объекта, описывающего трансформацию электронной структуры олова при движении от объемной области кристалла к его поверхности.

Таким образом, анализируя структуру спектров зоны проводимости можно увидеть, что, как и для спектра валентной зоны, влияние поверхности само по себе приводит к существенной перестройке электронной структуры. В то же время слои, лежащие в центральной части пленки, обладают электронной структурой, сходной с объемным кристаллом.

Теперь рассмотрим влияние, оказываемое на форму спектра учетом остовой дырки. На Рисунке 68 приведены XANES Sn $M_{4,5}$ спектры, полученные для атомов поверхности нанопленки при моделировании с учетом остовой дырки.

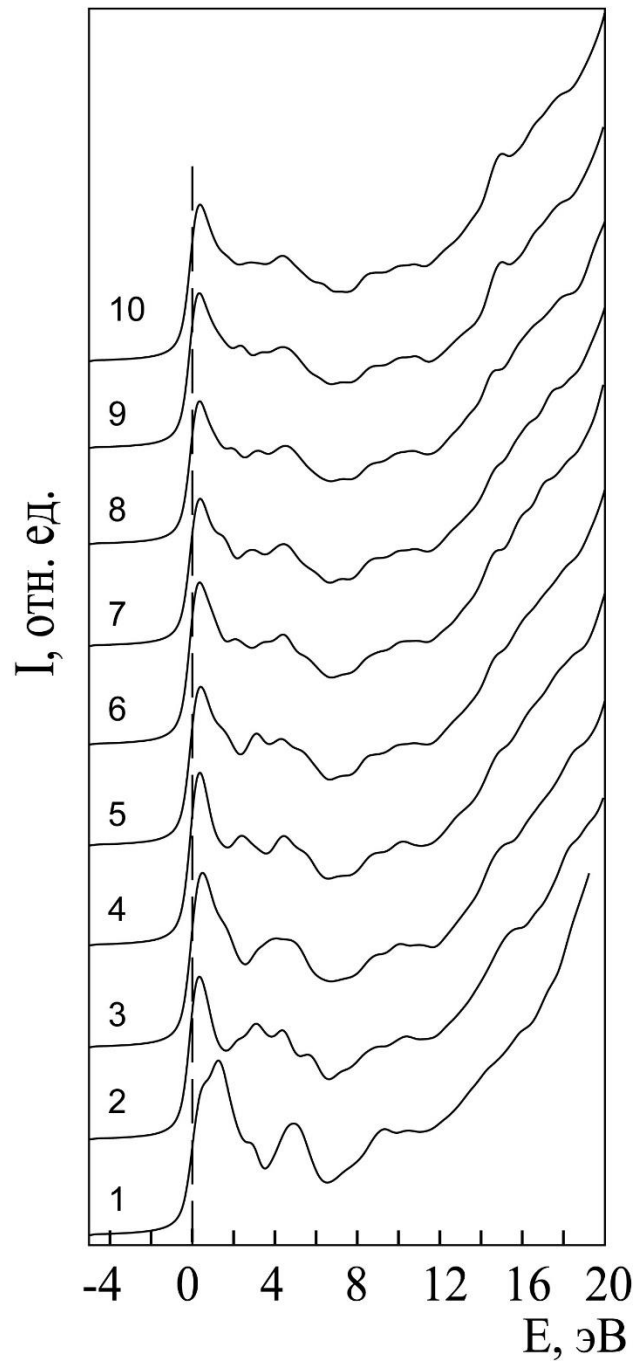


Рисунок 68. Спектры XANES Sn $M_{4,5}$ поверхностного слоя нанопленок олова, рассчитанные с учетом остовой дырки. Число на рисунке обозначает толщину нанопленки.

Как и в предыдущих случаях, с ростом толщины нанопленки наблюдается плавная сходимость формы спектральной кривой. При сравнении полученного результата со спектрами пленок аналогичной толщины, рассчитанными без учета остовой дырки, видно, что форма спектра для атома в поверхностном слое нанопленки претерпевает лишь незначительные изменения (Рисунок 69а).

Основные особенности тонкой структуры сохраняют свое положение и относительное соотношение интенсивностей для пленок толщиной в 7 элементарных ячеек и больше.

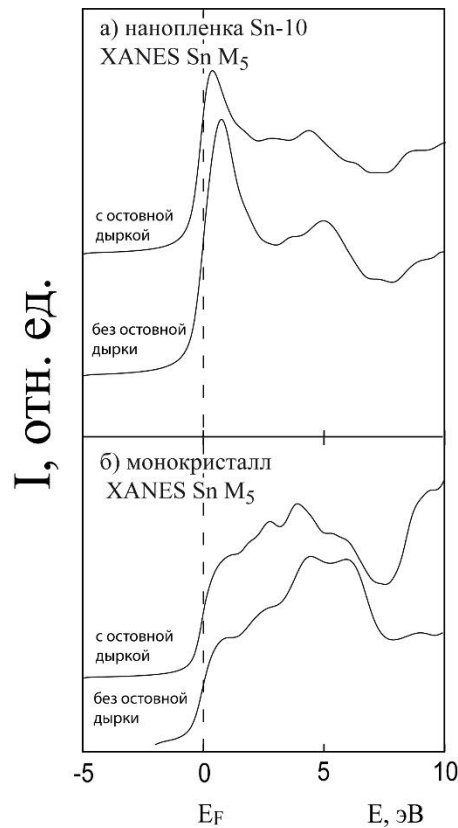


Рисунок 69. Влияние остовной дырки на форму XANES спектра для атома в поверхностном слое нанопленки β -Sn 10 (а) и объемного кристалла (б).

Напротив, для спектра объемного материала ситуация выглядит принципиально другой. На Рисунке 69б приведено сравнение спектров характеризующих объемный кристалл олова, полученных с учетом и без учета остовной дырки. Спектр, вычисленный с учетом остовной дырки был получен для суперъячейки кристалла размера $3 \times 3 \times 4$ в работе [149]. Учет остовной дырки в процессе моделирования приводит к существенной перестройке тонкой структуры спектра. При этом форма спектральной кривой становится близка к экспериментальной. Таким образом, для объемных кристаллов возмущение, вносимое остовной дыркой, оказывается существенным и обязательно должно быть учтено при расчете спектров. С другой стороны, для поверхностных слоев нанопленок влияние, оказываемое остовной дыркой, почти не сказывается на

форме спектра. Причиной этого, вероятнее всего, оказывается меньшая величина возмущения, вносимого основной дыркой, по сравнению с возмущением, вносимым поверхностью. Поэтому результаты расчета спектров XANES для поверхностных слоев нанопленок даже без учета основной дырки могут использоваться для трактовки экспериментальных данных.

4.2 Электронная структура нанопленок SnO₂ (Т) (001)

Нами было выполнено моделирование электронной структуры нанопленок SnO₂ (001) в диапазоне толщин от 1 до 8 элементарных ячеек по оси Z, что составляет от 2 до 16 атомных слоев. Результаты расчетов спектров полной ПЭС для таких нанопленок представлены на Рисунке 70. Ширина валентной зоны нанопленок составляет ~ 8 эВ, причем для пленки в 16 слоев это значение ~ на 0.5 эВ больше, чем для двухслойной пленки. Спектры всех пленок характеризуются присутствием трех энергетических областей, аналогично случаю объемного кристалла. Кроме того, в спектрах пленок присутствует дополнительная энергетическая особенность шириной ~ 2 эВ, расположенная выше потолка валентной зоны. В пленках толщиной от 2 до 9 слоев наблюдается раздваивание главного максимума. Такой же результат был получен в [64] при расчете поверхности (110). С увеличением толщины пленки, характеризующий ее спектр ПЭС претерпевает заметную трансформацию и приобретает все больше особенностей, свойственных спектру объемного кристалла.

В первую очередь происходят изменения в валентной полосе. Так, в пленках 2, 3, 4 положение главного максимума у потолка валентной зоны оказывается сдвинутым ближе к уровню Ферми по сравнению с другими пленками. Тонкая структура спектров наиболее тонких пленок характеризуется наличием большого числа узких максимумов и минимумов, которые с ростом толщины пленки постепенно размываются в более широкие и менее интенсивные спектральные структуры. Интенсивность дополнительного максимума выше энергии Ферми также заметно снижается для более толстых пленок. Соотношение

интенсивностей между главным максимумом валентной полосы и дополнительным максимумом выше E_F в пленке **2** примерно 2:1, а в пленке **16** 13:1. Как будет показано ниже, дополнительный максимум связан с поверхностными состояниями в пленке SnO_2 (001). Увеличение толщины пленки приводит к уменьшению относительного вклада поверхностных состояний в спектр ее полной ПЭС, что и определяет указанное уменьшение относительной интенсивности дополнительного максимума.

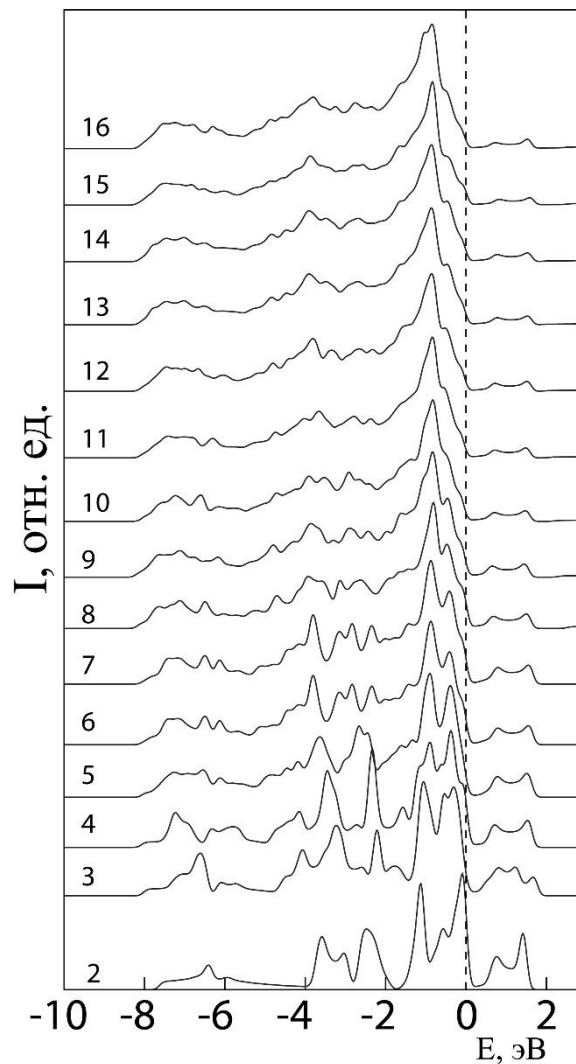


Рисунок 70. Спектры полной ПЭС нанопленок SnO_2 (001). Число на графике обозначает толщину нанопленки в атомных слоях.

Теперь рассмотрим изменения, происходящие с электронной структурой в отдельных слоях нанопленки при постепенном переходе от ее поверхности к

объему. На Рисунке 71 приведены спектры ПЭС атомов кислорода и олова из различных слоев 16-слойной пленки.

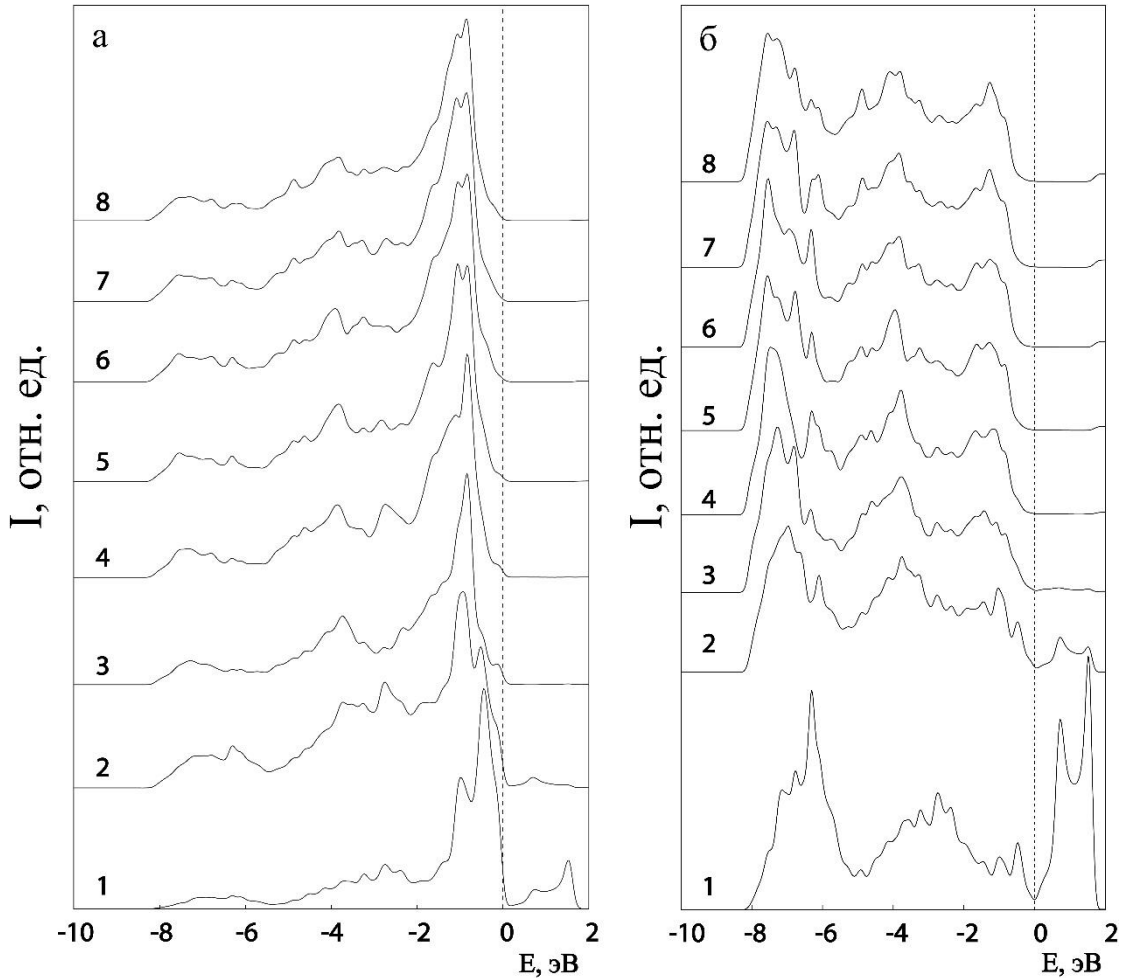


Рисунок 71. Спектры частичной ПЭС кислорода (а) и олова (б) в 16-слойной пленке SnO_2 . Числа обозначают номер слоя, начиная с поверхностного.

Числа на графике обозначают номер слоя относительно поверхности пленки, обозначенной «1». Поскольку пленка симметрична относительно отражения в центральной плоскости $z=0$, то рассмотрим только 8 атомных слоев, начиная от поверхности. Наибольшими отличиями от всех остальных обладают спектры, характеризующие атом на поверхности пленки. Именно в спектрах слоя «1» наиболее ярко проявляется возникновение дополнительной особенности выше потолка валентной зоны. Уже в спектрах слоя «2» эта особенность обладает значительно меньшей интенсивностью, а в спектрах третьего и более глубоких

слоев она становится неразличимой. С увеличением глубины слоя происходит постепенная трансформация спектра ПЭС – он приобретает черты, все более характерные для объемного кристалла SnO_2 . Эта картина полностью аналогична рассмотренному выше случаю нанопленок металлического олова.

На Рисунке 72 приведено сравнение полученного нами результата для 16-слойной пленки с результатами для 13-слойной пленки из работы [40].

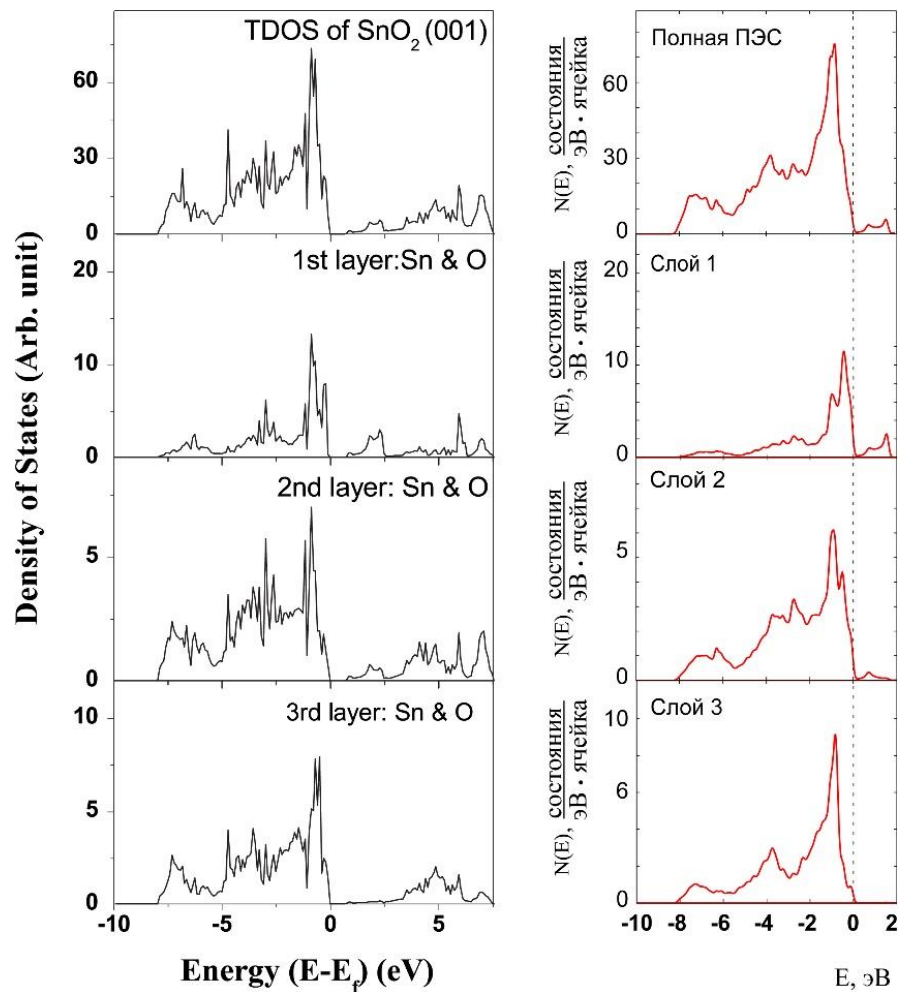


Рисунок 72. Сравнение рассчитанных ПЭС нанопленки с результатами [40]. Сопоставлены были спектры полной ПЭС 16-слойной нанопленки и ПЭС атомов кислорода в трех ближайших к поверхности слоях. Для всех четырех спектров наблюдается хорошее согласие как по форме, так и соотношению интенсивностей (с поправкой на несколько меньшее энергетическое размытие в спектрах [40]). Влияние поверхности в обоих случаях приводит к весьма схожим изменениям в электронной структуре, в частности наблюдается смещение главного максимума

ПЭС в спектре атома поверхностного слоя ближе к уровню Ферми. Это полностью аналогично случаю, наблюдавшемуся в металлических нанопленках и также объясняется тем, что электрон в поверхностном слое пленки находится в более мелкой потенциальной яме, чем в объеме пленки или в кристалле. Важным отличием нашего результата от представленного в [40] является положение дополнительного максимума поверхностных состояний на энергетической шкале. Согласно нашему расчету дополнительный максимум возникает непосредственно у потолка валентной полосы, а в спектрах [40] этот максимум расположен у дна зоны проводимости и отделен от валентной зоны щелью запрещенных энергий. В то же время, согласно результатам обоих расчетов поверхностные состояния в пленках SnO_2 (001) являются сильно пространственно локализованными – интенсивность данного максимума спадает практически до нуля уже к третьему от поверхности атомному слою. Согласно расчетам, выполненным в [40], появление дополнительного максимума в спектре плотности состояний является уникальной особенностью пленок с ориентацией поверхности (001) и в спектрах других пленок – (100) и (101) подобный максимум не наблюдается. Поскольку данный максимум может оказывать влияние на проводящие свойства нанопленок SnO_2 , то желательно установить его реальное положение на энергетической шкале.

Нам известно только об одной работе, содержащей экспериментальные XPS-спектры валентной зоны нанопленок SnO_2 различной ориентации, включая (001) [174]. Авторы методом магнетронного распыления провели эпитаксиальное осаждение 150 нм нанопленок диоксида олова с ориентацией поверхности (110), (001), (101), (100) на подложки TiO_2 и Al_2O_3 . Контроль структуры и физико-химического состояния образовавшихся поверхностей проводился методами рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и фотоэмиссионной спектроскопии основных Sn 3*d* и O 1*s*-уровней. Зарегистрированные в работе XPS-спектры валентной зоны нанопленок SnO_2 приведены на Рисунке 73. Видно, что экспериментальные спектры очень близки по форме к полученным нами

теоретическим результатам (Рисунок 70) и содержат явно выраженное плечо выше потолка валентной зоны.

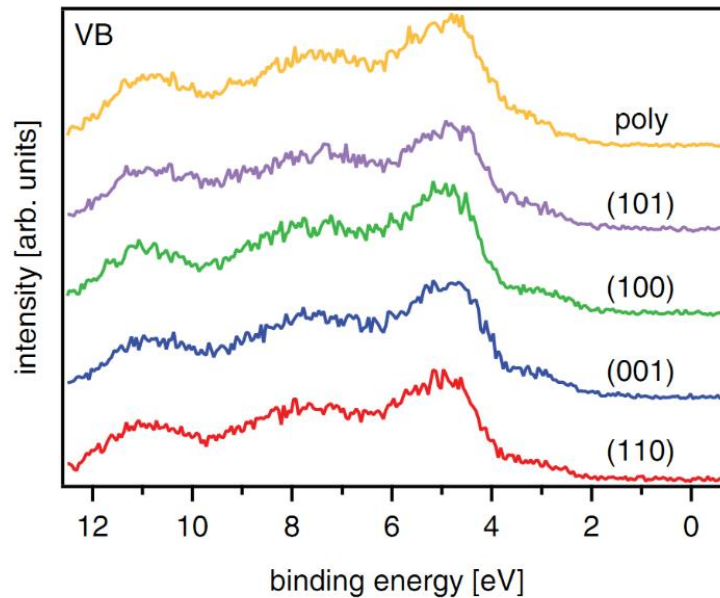


Рисунок 73. XPS спектры валентной зоны нанопленок SnO_2 различной ориентации [174].

Однако, как видно из Рисунка 73, энергетическое плечо проявляется в спектрах пленок всех ориентаций, что противоречит результату расчета [40], согласно которому пик поверхностных состояний присутствует только в пленках (001). Также в расчетах и эксперименте наблюдается различное соотношение в интенсивностях между главным и дополнительным максимумом. Как говорилось выше, относительная интенсивность пика поверхностных состояний очень быстро уменьшается с ростом толщины пленки. Это наилучшим образом заметно на Рисунке 74, где приведено сравнение подвергнутых энергетическому размытию спектров полных ПЭС рассчитанных нами для нанопленок различных толщин. Протяженность пленки **7** вдоль оси Z составляет 2.1 нм, в то время как в работе [174] исследовались пленки толщиной 150 нм.

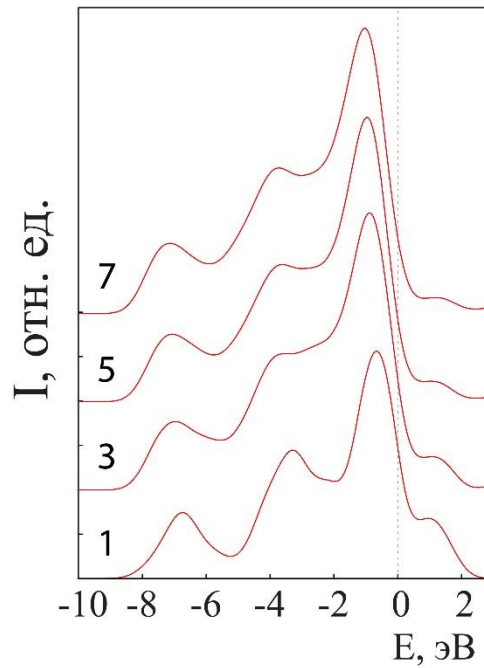


Рисунок 74. Полные ПЭС нанопленок толщиной в 1, 3, 5, 7 эл. яч. SnO_2 (Т) вдоль направления (001) с учетом энергетического размытия.

По нашему мнению, для пленок такой толщины относительная интенсивность пика поверхностных состояний была бы крайне незначительной и малозаметной в спектре XPS, при условии, что экспериментальный спектр отражает информацию со всей толщины пленки. С другой стороны, метод XPS является чувствительным к поверхности образца, и экспериментальные спектры отражают электронную структуру преимущественно нескольких приповерхностных атомных слоев, где вклад дополнительного максимума существенен. На Рисунке 75 приведено сравнение рассчитанного нами ПЭС нанопленки толщиной в 1 элементарную ячейку с XPS спектром пленки (001) из работы [174]. Спектры даны в единой энергетической шкале и были сопоставлены по положению главного максимума. Видно хорошее согласие результатов. Отметим, что сами авторы работы [174], говоря о пике поверхностных состояний, связывают их с присутствием в образцах атомов олова с зарядовым состоянием +2. Как указывалось в Разделе 1.6, подобная интерпретация плеча у потолка валентной полосы была дана в целом ряде работ [3, 87, 89], где исследовалась электронная структура тонких пленок SnO_{2-x} . Возникновение энергетического

плеча в спектре, согласно результатам работ [3, 87, 89], является проявлением фазы монооксида олова в исследуемом образце.

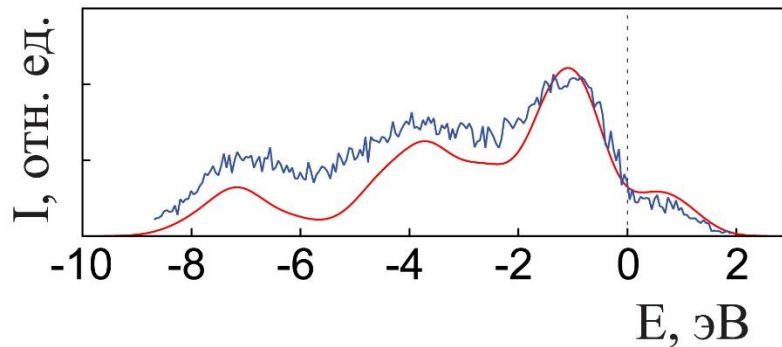


Рисунок 75. Сравнение ПЭС нанопленки толщиной в 1 элементарную ячейку (красная линия) с XPS спектром пленки (001) из работы [174].

Таким образом, можно дать две различные интерпретации появлению дополнительного максимума выше потолка валентной полосы в тонких пленках диоксида олова. Причиной может быть как образование фазы SnO, так и проявление поверхностных состояний SnO₂ (001). В спектрах, отражающих полную плотность состояний, природа данного максимума не отличима. Однако, в случае роста фазы SnO в образце, генезис данного максимума будет связан со Sn 5s состояниями, а в случае поверхности SnO₂ (001) – преимущественно с O-2p состояниями. Потенциальную возможность определения природы этого максимума в каждом конкретном случае дает XES спектроскопия.

Мы также провели расчеты Sn M_{4,5} XANES спектров для атома олова в поверхностном слое пленок, толщиной в 2, 4 и 6 элементарных ячеек по оси Z. Вычисления проводились для двух различных моделей элементарной ячейки: без учета остовой дырки и для суперъячейки размера 2×2×z, где z – толщина (в единицах параметра c тетрагональной решетки олова) с остовой дыркой на 3d_{5/2} уровне атома олова. Получившиеся результаты приведены на Рисунке 76а и 76б соответственно. Видно, что спектры кардинально отличаются от аналогичного спектра объемного кристалла. Форма спектральной кривой характеризуется присутствием трех максимумов различной интенсивности. Подобная разница объясняется отличиями в локальном окружении для атома олова на поверхности

пленки SnO_2 по сравнению с атомом в объемном кристалле. Заметим, что в обоих приближениях наблюдается крайне слабое изменение формы спектра с ростом толщины пленки. Спектры приведенные на Рисунке 76 (а) и (б) оказываются очень близки друг к другу и различаются в сущности лишь положением на энергетической шкале относительно потолка валентной полосы. Вероятнее всего, влияние остовой дырки на спектр атома в поверхностном слое пленки оказывается существенно более слабым, чем влияние самой поверхности. Поэтому при проведении расчетов спектров рентгеновского поглощения для атомов поверхности нанопленок учет остовой дырки не столь важен, как в случае объемного кристалла. В первом приближении можно ограничиться моделированием спектра без учета остовой дырки. Эта картина полностью аналогична наблюдавшейся для спектров нанопленок металлического олова.

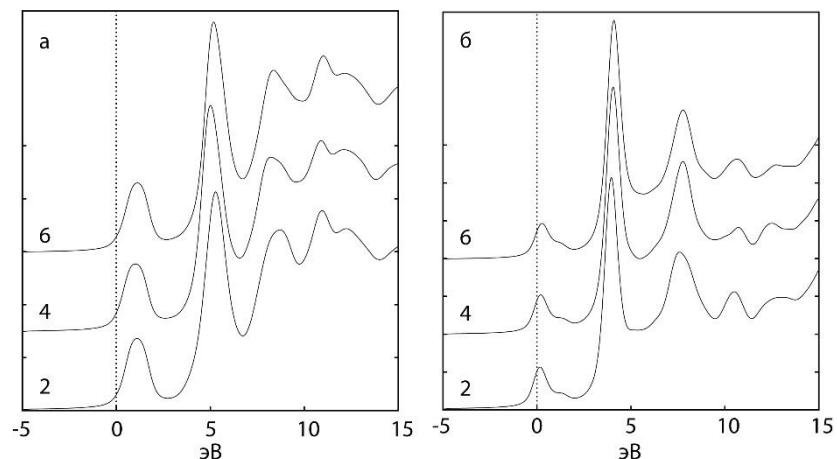


Рисунок 76. XANES Sn $M_{4,5}$ спектры поверхностного слоя нанопленок SnO_2 (Т): а) без учета остовой дырки, б) с учетом остовой дырки.

4.3 Основные результаты и выводы к Главе 4

1. Впервые методом ЛППВ в приближении GGA проведено моделирование электронной структуры нанопленок металлического олова и диоксида олова (001) в широком диапазоне толщин.

2. Показано, что в пленках β -Sn влияние, оказываемое поверхностью на электронную структуру слоев, лежащих глубже, чем $\sim 7 \text{ \AA}$, оказывается малозначительным.
3. Установлено, что при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок β -Sn и SnO_2 (Т) влияние оказываемое поверхностью значительно больше влияния оказываемого остовой дыркой. Поэтому при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остовой дыркой можно пренебречь. В то же время, влияние оказываемое остовой дыркой на центральные слои пленки по прежнему существенно и должно быть учтено.
4. Для металлического олова и диоксида олова предложены модели, описывающие послойную трансформацию электронной структуры при переходе от поверхности к объему. В качестве таких моделей рассмотрены пленки (001) толщиной в 10 элементарных ячеек для β -Sn и 8 ячеек для SnO_2 (Т).
5. Спектры ПЭС поверхностных слоев пленок β -Sn и SnO_2 (Т) характеризуются смещением плотности электронных состояний ближе к потолку валентной зоны.
6. Спектры ПЭС нанопленок SnO_2 (Т) характеризуются возникновением энергетических состояний в запрещенной зоне.

Заключение и выводы из работы

1. В рамках теории функционала плотности выполнены первопринципные расчеты электронной структуры объемных кристаллических соединений β -Sn, SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O). Получены основные характеристики электронной структуры изученных соединений: зонные структуры, спектры полной и парциальных ПЭС.
2. Впервые с использованием метода остовой дырки проведены расчеты Sn L₃, Sn M_{4,5} и O K спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) для объемных кристаллических соединений β -Sn, SnO, SnO₂ (T), SnO₂ (O).
3. Показано, что энергетическая особенность при 488 эВ в XANES Sn M_{4,5} спектрах может быть связана с присутствием фазы монооксида олова в исследованном образце.
4. Предложена методика оценки фазового состава и физико-химического состояния поверхностных слоев материалов системы Sn–O путем LCF-анализа их экспериментального XANES Sn M_{4,5} спектра с эталонным набором из рассчитанных спектров.
5. Показано, что исходная 30 нм пленка олова на кремнии, полученная путем магнетронного напыления представляет собой многокомпонентный материал, содержащий 30% металлического олова, 40% монооксида олова, 15% SnO₂ (T) и 15% SnO₂ (O). Отжиг на атмосфере при температуре в 170 °С не вызывает изменений в составе образца. Отжиг при температуре 240 °С, приводит к исчезновению края металлического олова в спектре пленки. После отжига при температуре 450 °С и выше происходит исчезновение также края поглощения монооксида олова, что свидетельствует о полном окислении образца.
6. Установлено, что в образцах, полученных путем магнетронного напыления нанопленок олова и их последующего отжига в атмосфере при T>450 °С возможно получить значительное (до 30%) содержание орторомбической фазы SnO₂.

7. Для нанопленок Sn и SnO₂ (Т) установлено, что влияние оказываемое поверхностью на электронную структуру слоев, лежащих глубже, чем $\sim 7 \text{ \AA}$, оказывается малозначительным.
8. Установлено, что при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок β -Sn и SnO₂ (Т) влияние оказываемое поверхностью значительно больше влияния оказываемого остовой дыркой. Поэтому при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остовой дыркой можно пренебречь. В то же время, влияние оказываемое остовой дыркой на центральные слои пленки по-прежнему существенно и должно быть учтено.
9. Для металлического олова и диоксида олова предложены модельные объекты, описывающие послойную трансформацию электронной структуры при переходе от поверхности к объему. В качестве таких модельных объектов рассмотрены пленки толщиной в 10 элементарных ячеек для β -Sn и 8 ячеек для SnO₂ (Т).

Список сокращений и условных обозначений

β -Sn – металлическое олово

SnO – монооксид олова

SnO₂ (T) – тетрагональный полиморф диоксида олова

SnO₂ (O) – орторомбический полиморф диоксида олова

DFT – Density functional theory – теория функционала плотности

GGA – Generalized gradient approximation – приближение обобщенного градиента

LDA – Local density approximation – приближение локальной плотности

LCF – Linear combination fitting – метод подбора линейной комбинации

mBJ – модифицированный потенциал Бэки-Джонсона

ВЗ – валентная зона

ЗП – зона проводимости

ПЭС – плотность электронных состояний

XANES – X-ray absorption near edges structure – спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения

TEY – total electron yield – режим полного выхода электронов

FLY – fluorescence yield – режим выхода флуоресцентных квантов

XRD – X-ray diffraction – метод рентгеновской диффракции

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС

HAXPES – Hard X-ray photoelectron spectroscopy – метод фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий

XES – X-ray emission spectroscopy – рентгеновская эмиссионная спектроскопия

EELS – Electron energy loss spectroscopy – Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold. // *Progress in Surface Science*. – 2005. – V. 79. – P. 47 – 154.
2. Das, S. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors / S. Das, V. Jayaraman. // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 66. – P. 112 – 255.
3. Akgul, F. A. Structural and electronic properties of SnO₂ / F. A. Akgul, C. Gumus, A. O. Er, A. H. Farha, G. Akgul, Y. Ufuktepe, Z. Liu. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 579. – P. 50 – 56.
4. Li, L. Growth and photoluminescence properties of SnO₂ nanobelts / L. Li. // *Materials Letters*. – 2013. – V. 98. – P. 146–148.
5. Chenari, H. M. Structural properties and x-ray photoelectron spectroscopic study of SnO₂ nanoparticles / H. M. Chenari, L. Weinhardt, N. S. R. Lastra, M.A. Ernst, F. Reinert, M. M. Golzan, A. Hassanzadeh. // *Materials Letters*. – 2012. – V. 85. – P. 168 – 170.
6. Moh, G. H. Tin Containing Mineral Systems. Part I: The Sn-Fe-S-O System and Mineral Assemblages in Ores / G.H. Moh // *Chem. U Erde*. – 1974. – V. 33. – P. 243 – 275.
7. McPherson, D.J. The System Zirconium-Tin / D.J. McPherson, M. Hanson // *Trans. ASM*. – 1953. – V. 45. – P. 915 – 931.
8. Cahen, S. Thermodynamic modelling of the O–Sn system / S. Cahen, N. David, J.M. Fiorani, A. Maitre, M. Vilasi // *Thermochimica Acta*. – 2003. – V. 403. – P. 275 – 285.
9. Okamoto, H. O-Sn (Oxygen-Tin) / H. Okamoto. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2006. – V. 27. – N. 2. – P. 202.
10. Marikutsa, A. V. Nanocrystalline Tin Dioxide: Basics in Relation with Gas Sensing Phenomena. Part I. Physical and Chemical Properties and Sensor Signal Formation / A. V. Marikutsa, M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, A. M. Samoylov. // *Inorganic Materials*. – 2015. – V. 51. – N. 13. – P. 1329 – 1347.
11. Zhou, X. T. Time-resolved x-ray excited optical luminescence from SnO₂ nanoribbons: Direct evidence for the origin of the blue luminescence and the role of

- surface states / X. T. Zhou, F. Heigl, M. W. Murphy, T. K. Sham, T. Regier, I. Coulthard, R. I. R. Blyth // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89. – P. 213109 (3).
12. Kucheyev, S. O. Surface electronic states in three-dimensional SnO₂ nanostructures / S. O. Kucheyev, T. F. Baumann, P. A. Sterne, Y. M. Wang, T. van Buuren, A. V. Hamza, L. J. Terminello, T. M. Willey. // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – P. – 035404 (5).
13. Themlin, J. M. Resonant-photoemission study of SnO₂: Cationic origin of the defect band-gap states / J.M. Themlin, R. Sporcken, J. Darville, R. Caudano, J.M. Gilles // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42. – N. 18. – P. 11914 – 11926.
14. Kılıç, Ç. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂ / Ç. Kılıç, A. Zunger // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 88. – N. 9. – P. 095501 (4).
15. Dai, Z. R. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation / Z. R. Dai, Z. W. Pan, Z. L. Wang // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13. – N. 1. – P. 9 – 24.
16. Chen, Y.X. Self-catalytic branch growth of SnO₂ nanowire junctions / Y.X. Chen, L.J. Campbell, W.L. Zhou // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 270. – P. 505 – 510.
17. Haines, J. X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides / J. Haines and J. M. Leger // *Physical Review B*. – 1997. – V. 55. – N. 17. – P. 11144 – 11154.
18. Jayaraman, A. Melting and Polymorphism at High Pressures in Some Group IV Elements and III – V Compounds with the Diamond/Zincblende Structure / A. Jayaraman, W. Klement, Jr., and G. C. Kennedy // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 130. – N. 2. – P. 540 – 547.
19. Mark, H. Die Gitterstruktur, Gleitrichtungen und Gleitebenen des weien Zinns / H. Mark, M. Polanyi // *Zeit. Phys.* – 1923. – V. 18. – P. 75 – 96.
20. Weisz, G. Band structure and Fermi surface of white tin / G. Weisz. // *Physical Review*. – 1966. – V. 149. – N. 2. – P. 504 – 518.

21. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
22. Hochst, H. XPS valence band spectra of Nb₃Sn, Nb and Sn / Hochst H., Hufner S. and Goldmann A. // *Solid State Communications*. – 1976. – V. 19. – N. 9. – P. 899 – 901.
23. Lau, C. L. Oxidation of tin: An ESCA study / C. L. Lau and G. K. Wertheim // *Journal of Vacuum Science & Technology*. – 1978. – V. 15. – N. 2. – P. 622.
24. Kövér, L. Electronic structure of tin oxides: High-resolution study of XPS and Auger spectra / L. Kövér, Zs. Kovács, R. Sanjinés, G. Moretti, I. Cserny, G. Margaritondo, J. Pálinkás, H. Adachi // *Surface and Interface Analysis*. – 1995. – V. 23. – P. 461 – 466.
25. Чувенкова, О. А. Исследования коммерческих образцов металлической оловянной фольги и оксидов SnO и SnO₂ методом фотоэлектронной спектроскопии в двух диапазонах энергий синхротронного излучения / О. А. Чувенкова, Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, Ю. А. Юраков, Р. Овсянников, Y. Cui, J.-Y. Son, H. Oji, С. Ю. Турищев // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2014. – Т. 16. – N. 4. – С. 513 – 522.
26. Ament, M. A. E. A. Electronic and optical properties of metallic tin / M. A. E. A. Ament and A. R. de Vroomen // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1974. – V. 4. – N. 9. – P. 1359 – 1370.
27. Pedersen, T. G. Ab initio calculation of electronic and optical properties of metallic tin / T. G. Pedersen, P. Modak, K. Pedersen, N. E. Christensen, M. M. Kjeldsen, A. N. Larsen // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21. – N. 11. – P. 115502 (5).
28. Wang, X. F. First-principles calculations on the electronic structure and cohesive properties of titanium stannides / X. F. Wang, W. Li, G. P. Fang, C. W. Wu, J. G. Lin // *Intermetallics*. – 2009. – V. 17. – N. 9. – P. 768 – 773.
29. Na, S.-H. First-Principles Study of the Structural Phase Transition in Sn / S.-H. Na, C.-H. Park // *J. of the Korean Physical Society*. – 2010. – V. 56. – N. 1. – P. 494 – 497.

30. Craven, J. E. Band Structure and Fermi Surface of White Tin as Derived from de Haas-van Alphen Data / J. E. Craven // *Physical Review*. – 1969. – V. 182. – N 3. – P. 693 – 704.
31. Ogo, Y. *p*-channel thin-film transistor using *p*-type oxide semiconductor, SnO / Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 032113 (3).
32. Fortunato, E. Transparent *p*-type SnOx thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing / E. Fortunato, R. Barros, P. Barquinha, V. Figueiredo, S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, R. Martins // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – V. 97. – P. 052105 (3).
33. Londero, E. Role of van der Waals bonding in the layered oxide V₂O₅: First-principles density-functional calculations / E. Londero and E. Schröder // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – P. 054116 (8).
34. Peltzer y Blanca, E. L. Calculated static and dynamic properties of β-Sn and Sn-O compounds / E. L. Peltzer y Blanca, A. Svane, N. E. Christensen // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – N. 21. – P. 15712 – 15718.
35. Lefebvre, I. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe / I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58. – N. 4. – P. 1896 – 1906.
36. Liu, Q.-J. First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO₂ and SnO / Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng // *Computational Materials Science*. – 2010. – V. 47. – P. 1016 – 1022.
37. Christensen, N. E. Electronic and structural properties of SnO under pressure / N. E. Christensen, A. Svane, E. L. Peltzer y Blanca // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – P. 014109 (9).
38. Watson, G. W. The origin of the electron distribution in SnO / G. W. Watson // *Journal of chemical physics*. – 2001. – V. 114. – N. 2. – P. 758 – 763.
39. Togo, A. First-principles calculations of native defects in tin monoxide / A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, K. Tatsumi // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – P. 195128 (8).

40. Duan, Y. Electronic properties and stabilities of bulk and low-index surfaces of SnO in comparison with SnO₂: A first-principles density functional approach with an empirical correction of van der Waals interactions / Y. Duan // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – P. 045332 (22).
41. Allen, J. P. Understanding the defect chemistry of tin monoxide / J. P. Allen, D. O. Scanlon, L. F. J. Piper, G. W. Watson // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2011. – V. 1. – P. 8194 – 8208.
42. Govaerts, K. van der Waals bonding and the quasiparticle band structure of SnO from first principles / K. Govaerts, R. Saniz, B. Partoens, D. Lamoen // *Physical Review B*. – 2013. – V. 87. – 235210 (7).
43. Errico, L. A. Ab initio FP-LAPW study of the semiconductors SnO and SnO₂ / L. A. Errico // *Physica B*. – 2007. – V. 389. – P. 140 – 144.
44. McLeod, J. A. Nature of the electronic states involved in the chemical bonding and superconductivity at high pressure in SnO / J. A. McLeod, A. V. Lukoyanov, E. Z. Kurmaev, L. D. Finkelstein, A. Moewes / *Pis'ma v ZhETF*. – 2011. – V. 94. – N. 2. – P. 146 – 150.
45. Geurts, J. SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies / J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F. J. Schmitte // *Thin Solid Films*. – 1984. – V. 121. – P. 217 – 225.
46. Liang, L. Y. Phase and Optical Characterizations of Annealed SnO Thin Films and Their p-Type TFT Application / L. Y. Liang, Z. M. Liu, H. T. Cao, Z. Yu, Y. Y. Shi, A. H. Chen, H. Z. Zhang, Y. Q. Fang and X. L. Sun // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157. – N. 6. – P. H598 – H602.
47. Stranick, M. A. SnO by XPS / M. A. Stranick, A. Moskwa // *Surface Science Spectra*. – 1993. – V. 2. – P. 45 – 49.
48. Quackenbush, N. F. Origin of the Bipolar Doping Behavior of SnO from X-ray Spectroscopy and Density Functional Theory / N. F. Quackenbush, J. P. Allen, D. O. Scanlon, S. Sallis, J. A. Hewlett, A. S. Nandur, B. Chen, K. E. Smith, C. Weiland, D. A. Fischer, J. C. Woicik, B. E. White, G. W. Watson, L. F. J. Piper // *Chemistry of materials*. – 2013. – V. 25. – P. 3114 – 3123.

49. Yeh, J. J. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ / J. J. Yeh, I. Lindau // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1985. – V. 32. – P. 1 – 155.
50. Jacquemin, J. L. Electronic energy band calculation in SnO_2 / J. L. Jacquemin, C. Alibert, G. Bordure // *Solid State Communications*. – 1972. – V. 10. – P. 1295 – 1298.
51. Arlinghaus, F. J. Energy bands in stannic oxide (SnO_2) / F. J. Arlinghaus // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1974. – V. 35. – P. 931 – 935.
52. Svane, A. Electronic structure of rutile SnO_2 , GeO_2 , TeO_2 / A Svane, E. Antoncik // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1987. – V. 48. – N. 2. – P. 171 – 180.
53. Mishra, K. C. Electronic structure of antimony-doped tin oxide / K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – N. 20. – P. 13972 – 13976.
54. Barbarat, Ph. First-principles investigations of the electronic, optical and chemical bonding properties of SnO_2 / Ph. Barbarat, S. F. Matarband, G. Le Blevennec // *J. Mater. Chem*. – 1997. – V. 7. – N. 12. – P. 2547 – 2550.
55. Maki-Jaskari, M. A. Band structure and optical parameters of the SnO_2 (110) surface / M. A. Maki-Jaskari, T. T. Rantala // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – P. 075407(7).
56. Sensato, F. R. Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced $\text{SnO}_2(110)$ surfaces and the interaction with O_2 / F. R. Sensato, R. Custódio, M. Calatayud, A. Beltrán, J. Andrés, J. R. Sambrano, E. Longo // *Surface Science*. – 2002. – V. 511. – P. 408 – 420.
57. Hassan, F. E. H. First-principles investigation of SnO_2 at high pressure / F. E. H. Hassan, A. Alaeddine, M Zoaeter, I. Rachidi // *International Journal of Modern Physics B*. – 2005. – V. 19. – N. 27. – P. 4081 – 4092.
58. Schleife, A. Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties / A. Schleife, J. B. Varley, F. Fuchs, C. Rodl, F. Bechstedt, P. Rinke, A. Janotti, C.G.VandeWalle // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 035116 (9).

59. Dixit, H. Electronic structure of transparent oxides with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential / H. Dixit, R Saniz, S Cottenier, D Lamoen, B Partoens // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24. – P. 205503 (9).
60. Borges, P. D. DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂ / P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. L. Alves, E. F. da Silva Jr. // *Theor. Chem. Acc.* – 2009. – V. 126. – P. 39 – 44.
61. Rodl, C. Photoemission spectra and effective masses of n- and p-type oxide semiconductors from first principles: ZnO, CdO, SnO₂, MnO, and NiO / C. Rodl, A. Schliefe // *Phys. Status Solidi A.* – 2014. – V. 211. – N. 1. – P. 74 – 81.
62. Zhou, W. Band Gap Engineering of SnO₂ by Epitaxial Strain: Experimental and Theoretical Investigations / W. Zhou, Y. Liu, Y. Yang, P. Wu // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 6448 – 6453.
63. Bezzerrouk, M. A. Thermodynamic, structural and electronic, properties of SnO₂: By GGA and GGA + trans-blaha-modified Becke–Johnson (TB-mBJ) calculation / M.A. Bezzerrouk, M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg, M. Bousmaha, B. Kharroubi, B. Bouhafis // *Superlattices and Microstructures.* – 2015. – V. 84. – P. 80 – 90.
64. Godin, T J. Surface atomic and electronic structure of cassiterite SnO₂ (110) / T. J. Godin, J. P. LaFemina // *Physical Review B.* – 1993. – V. 47. – N. 11. – 6518 – 6523.
65. Agekyan, V. T. Spectroscopic Properties of Semiconductor Crystals with Direct Forbidden Energy Gap / V. T. Agekyan // *phys. stat. sol. (a).* – 1977. – V. 43. – P. 11 – 42.
66. Reimann, K. Experimental determination of the electronic band structure of SnO₂ / K. Reimann, M. Steube // *Solid State Communications.* – 1998. – V. 105. – N. 10. – P. 649. – 652.
67. Tran, F. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential / F. Tran, P. Blaha // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 226401 (4).
68. Slassi, A. Ab initio study on the structural, electronic, optical and electrical properties of Mo-, Nb- and Ta-doped rutile SnO₂ / A. Slassi // *Opt. Quant. Electron.* – 2016. – V. 48. – P. 160 (10).

69. Floriano, E. A. Evaluation of Bulk and Surfaces Absorption Edge Energy of Sol-Gel-Dip-Coating SnO₂ Thin Films / E. A. Floriano, L. V. de Andrade Scalvi, J. R. Sambrano, V. Geraldo // *Materials Research*. – 2010. – V 13. – N.4. – P. 437 – 443.
70. Nagata, T. Study of the Au Schottky contact formation on oxygen plasma treated ntype SnO₂ (101) thin films / T. Nagata, O. Bierwagen, M. E. White, M.-Y. Tsai, J. S. Speck // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 033707 (7).
- 71 Stranick, M. A. SnO₂ by XPS / M. A. Stranick, A. Moskwa // *Surface Science Spectra*. – 1993. – V. 2. – N. 1. – P. 50 – 54.
72. Chang, G. S. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in undoped SnO₂ thin films / G. S. Chang, J. Forrest, E. Z. Kurmaev, A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, J. A. McLeod, A. Moewes, T. P. Surkova, N. H. Hong // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – P. 165319 (5).
73. Medvedeva, N. I. The Electronic Structure and Cohesive Energy of HfO₂, ZrO₂, TiO₂, and SnO₂ Crystals / N. I. Medvedeva, V. P. Zhukov, M. Ya. Khodos, V. A. Gubanov // *phys. stat. sol. (b)*. – 1990. – V. 160. – P. 517 – 527.
74. Aiura, Y. Disappearance of Localized Valence Band Maximum of Ternary Tin Oxide with Pyrochlore Structure, Sn₂Nb₂O₇ / Y. Aiura, K. Ozawa, I. Hase, K. Bando, H. Haga, H. Kawanaka, A. Samizo, N. Kikuchi, K. Mase // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – V. 121. – P. 9480 – 9488.
75. Themlin, J.-M. Oxygen 2s spectroscopy of tin oxides with synchrotron radiation-induced photoemission / J.-M. Themlin, J.-M. Gilles, R. Johnson // *Journal de Physique IV Colloque*. – 1994. – V. 4. – P. C9-183 – C9-186.
76. McGuinness, C. Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption / C. McGuinness, C. B. Stagaescu, P. J. Ryan, J. E. Downes, D. Fu, K. E. Smith, R. G. Egdell // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 165104 (10).
77. Shieh, S. R. High-pressure phases in SnO₂ to 117 GPa / S. R. Shieh, A. Kubo, T. S. Duffy, V. B. Prakapenka, G. Shen // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 014105 (7).

78. Gracia, A. Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study / L. Gracia, A. Beltran, J. Andres // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 6479 – 6485.
79. El Haj Hassan, F. Theoretical calculations of the high-pressure phases of SnO₂ / F. El Haj Hassan, S. Moussawi, W. Noun, C. Salameh, A.V. Postnikov // *Computational Materials Science.* – 2013. – V. 72. – P. 86 – 92.
80. Erdem, I. High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations / I. Erdem, H.H. Kart, T. Cagin // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – V. 587. – P. 638 – 645.
81. Suito, K. High pressure synthesis of orthorhombic SnO₂ / K. Suito, N. Kawai, Y. Masuda // *Mat. Res. Bull.* – 1975. – V. 10. – P. 677 – 680.
82. Lamelas, F. J. Thin-film synthesis of the orthorhombic phase of SnO₂ / F. J. Lamelas, S. A. Reid // *Physical Review B.* – 1999. – V. 60. – N. 13. – P. 9347 – 9352.
83. Lu, B. Electron beam induced crystallization in Fe-doped SnO₂ nanoparticles / B. Lu, C. Wang, Y. Zhang // *Applied Physics Letters.* – 1997. – V. 70. – N. 6. – P. 717 – 719.
84. Dai, Z. R. Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes / Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, Z. L. Wang // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. V. 106. – P. 1274 – 1279.
85. Турищев, С. Ю. Синхротронные исследования образования оксидов в нанослоях олова / С. Ю. Турищев, Ю. А. Юраков, С. В. Рябцев, О. А. Чувенкова, В. М. Кашкаров, Э. П. Домашевская // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2007. – N. 1. – С. 66 – 70.
86. Das, P. K. First-principles characterisation of the pressure dependent elastic anisotropy of SnO₂ polymorphs / P. K. Das, A. Chowdhury, N. Mandal, A. Arya // *Philosophical Magazine.* – 2016. – V. 96. – N. 18. – P. 1861 – 1882.
87. Sanjines, R. Photoemission spectromicroscopy: A new insight in the chemistry of SnO_x films for gas sensors / R. Sanjines, C. Coluzza, D. Rosenfeld, F. Gozzo, Ph. Almeras, F. Levy, G. Margaritondo // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – N. 8. – P. 3997 – 4003.

88. De Padova, P. A synchrotron radiation photoemission study of the oxidation of tin / P. De Padova, M. Fanfoni, R. Larciprete, M. Mangiantini, S. Priori, P. Perfetti // *Surface Science*. – 1994. – V. 313. – P. 379 – 391.
89. Nagasawa, Y. Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO₂ with oxygen / Y. Nagasawa, T. Choso, T. Karasuda, S. Shimomura, F. Ouyang, K. Tabata, Y. Yamaguchi // *Surface Science*. – 1999. – V. 433 – 435. – P. 226 – 229.
90. Haeberle, J. Gap states in the electronic structure of SnO₂ single crystals and amorphous SnO_x thin films / J. Haeberle, S. Machulik, C. Janowitz, R. Manzke, D. Gaspar, P. Barquinha, and D. Schmeißer // *J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 120. – P. 105101 (13).
91. Themlin, J.-M. Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy / J.-M. Themlin, M. Chtaib, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J.-M. Gilles // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – N. 4. – P. 2460 – 2466.
92. Figueiredo, M. O. Electronic state of oxygen in oxide minerals: an XAS study on the influence of cationic environment / M. O. Figueiredo, J. Mirao // *Eur. J. Mineral.* – 2002. – V. 14. – P. 1061 – 1067.
93. Чувенкова, О. А. Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO₂ методами XANES и XPS / О. А. Чувенкова, Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, Ю. А. Юраков, А. Е. Попов, Д. А. Коюда, Д. Н. Нестеров, Д. Е. Спирин, Р. Ю. Овсянников, С. Ю. Турищев // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57. – В. 1. – С. 145 – 152.
94. Doh, W. H. Work function engineering of SnO single crystal microplates with thermal annealing / W. H. Doh, W. Jeong, H. Lee, J. Park, J. Y. Park // *Nanotechnology*. – 2016. – V. 27. – P. 335603 (7).
95. Moreno, M. S. Electronic structure of tin oxides by electron energy loss spectroscopy and real-space multiple scattering calculations / M. S. Moreno, R. F. Egerton, J. J. Rehr, P. A. Midgley // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – P. 035103 (6).
96. Liu, Z. Comparison of the Sn L edge X-ray absorption spectra and the corresponding electronic structure in Sn, SnO, and SnO₂ / Z. Liu, K. Handa, K.

Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2004. – V 135. – P. 155 – 158.

97. Hulme, H. An X-ray absorption near-edge structure (XANES) study of the Sn L₃ edge in zirconium alloy oxide films formed during autoclave corrosion / H. Hulme, F. Baxter, R. P. Babu, M. A. Denecke, M. Gass, A. Steuwer, K. Noren, S. Carlson, M. Preuss. // Corrosion Science. – 2016. – V. 105. – P. 202 – 208.

98. Kwon, Y. Effect of Capping Agents in Tin Nanoparticles on Electrochemical Cycling / Y. Kwon, M. G. Kim, Y. Kim, Y. Lee, J. Cho // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2006. – V. 9. – N. 1. – P. A34 – A38.

99. Wang, D. Hierarchical nanostructured core-shell Sn@C nanoparticles embedded in graphene nanosheets: spectroscopic view and their application in lithium ion batteries / D. Wang, X. Li, J. Yang, J. Wang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 15. – P. 3535.

100. Jimenez, V. M. Structural characterization of partially amorphous SnO₂ nanoparticles by factor analysis of XAS and FT-IR spectra / V. M. Jimenez, A. Caballero, A. Fernandez, J. P. Espinos, M. Ocana, A. R. Gonzales-Elipe. // Solid State Ionics. – 1999. – V. 116. – P. 117 – 127.

101. Блохин, М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. – Москва : Наука, 1982. – 376 с.

102. Ahn, H.-J. Investigation of the Structural and Electrochemical Properties of Size-Controlled SnO₂ Nanoparticles / H.-J. Ahn, H.-C. Choi, K.-W. Park, S.-B. Kim, Y.-E. Sung // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V.108. – P. 9815 – 9820.

103. Baumann, T. F. Facile Synthesis of a Crystalline, High-Surface-Area SnO₂ Aerogel / T. F. Baumann, S. O. Kucheyev, A. E. Gash, J. H. Satcher, Jr. // Advanced Materials. – 2005. – V. 17. – P. 1546 – 1548.

104. Zhou, J. G. An X-ray Absorption, Photoemission, and Raman Study of the Interaction between SnO₂ Nanoparticle and Carbon Nanotube / J. G. Zhou, H. T. Fang, J. M. Maley, J. Y. P. Ko, M. Murphy, Y. Chu, R. Sammynaiken, T. K. Sham // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 6114 – 6117.

105. Wang, D. Defect-Rich Crystalline SnO₂ Immobilized on Graphene Nanosheets with Enhanced Cycle Performance for Li Ion Batteries / D. Wang, X. Li, J. Wang, J. Yang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 22149 – 22156.
106. Jaiswal, M. K. Studies of dense electronic excitation-induced modification in crystalline Fe-doped SnO₂ thin films / M. K. Jaiswal, R. Kumar, D. Kanjilal, C.L. Dong, C.L. Chen, K. Asokan, S. Ojha // *Applied Surface Science.* – 2015. – V. 332. – P. 726 – 735.
107. Chen, Z. Multifunctional tin dioxide materials: advances in preparation strategies, microstructure, and performance / Z. Chen, M. Wu, C.-H. Shek, C. M. Lawrence Wu, J. K. L. Lai // *Chem. Commun.* – 2015. – V.51. – P. 1175 – 1184.
108. Sharma, A. X-ray absorption spectroscopy investigations on electronic structure and luminescence properties of Eu:SnO₂-SnO nanocomposites / A. Sharma, M. Varshney, H. J. Shin, K. H. Chae, S. O. Won // *Current Applied Physics.* – 2016. – V. 16. – P. 1342 – 1348.
109. Moreno, M. S. Differentiation of tin oxides using electron energy-loss spectroscopy / M. S. Moreno, R. F. Egerton, P. A. Midgley // *Physical Review B.* – 2004. – V. 69. – P. 233304 (4).
110. Lu, J. Microstructure characterisation of ALD-grown epitaxial SnO₂ thin films / J. Lu, J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Tarre, A. Rosental, J. Aarik, A. Harsta // *Journal of Crystal Growth.* – 2004. – V. 260. – P. 191 – 200.
111. Feng, X. Structural and UV photoluminescence properties of single crystalline SnO₂ films grown on α -Al₂O₃ (0001) by MOCVD / X. Feng, J. Ma, F. Yang, F. Ji, F. Zong, C. Luan, H. Ma // *Solid State Communications.* – 2007. – V. 144. – P. 269 – 272.
112. Luan, C. Synthesis and properties of epitaxial SnO₂ films deposited on MgO (100) by MOCVD / C. Luan, J. Ma, X. Yu, Z. Zhu, W. Mi, Y. Lv // *Vacuum.* – 2012. – V. 86. – P. 1333 – 1335.
113. Maki-Jaskari, M. A. Theoretical study of oxygen-deficient SnO₂(110) surfaces / M. A. Maki-Jaskari, T. T. Rantala // *Physical Review B.* – 2002. – V. 65. – 245428(8).

114. Mounkachi, O. Band-gap engineering of SnO₂ / O. Mounkachi, E. Salmani, M. Lakhal, H. Ez-Zahraouy, M. Hamedoun, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui, A. Benyoussef // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2016. – V. 148. – P. 34–38.
115. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn. // *Phys. Rev. B*. – 1964. – V.63, N.3. – P.864-871.
116. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev. B*. – 1965. – V.140, N. 4. – P. A1133 – A1138.
117. Немошкаленко. В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов / В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов. – Киев : Наук. Думка, 1985. – 408 с.
118. Parr, R. G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr and W. Yang. – *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. – Oxford : Oxford University Press, 1989 – 333 p.
119. Perdew, J. P. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // J. P. Perdew, W. Yue // *Phys. Rev. B*. – 1986. – V.33. – N. 12. – P. 8800 – 8802.
120. Mori-Sanchez, P. Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction / P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, and W. Yang // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 146401 (4).
121. Camargo-Martínez, J. Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors / J. A. Camargo-Martínez and R. Baquero // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 86. – P. 195106 (8).1
122. Методы зонной теории. Часть 1. : Методические указания по курсу «Вычислительные методы в теории твердого тела» / С.И. Курганский, Н.С. Переславцева, О.И. Дубровский. – Воронеж : Воронежский государственный университет, 2006. – 19 с.
123. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2

124. Бекенев, В.Л. Электронная структура поверхности CdTe(111)A-(2 × 2) / В.Л. Бекенев, С.М. Зубкова // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №. 9. – С. 1830 – 1838.
125. Hahner, G. Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids / G. Hahner// Chem. Soc. Rev. – 2006. – V. 35. – P. 1244 – 1255.
126. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия / В.И. Нефедов. – Москва: Знание, 1983. – 64 с.
127. Hufner, S.H. Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. / S.H. Hufner. – Springer, 2003. – 662 с.
128. Блохин, М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. / М.А. Блохин. – Москва : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. – 386 с.
129. Бете, Г. Электронная теория металлов / Г. Бете, А. Зоммерфельд. – Москва : ОНТИ. Главная редакция технико-теоретической литературы, 1938. – 130 с.
130. Зимкина, Т.М. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. / Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев. – Ленинград : Издательство ЛГУ им. А.А. Жданова, 1971. – 132 с.
131. Rez, P. The interpretation of near edge structure / P. Rez, X. Weng, H. Ma // Micrisc. Microanal. Microstruct. – 1991. – V. 2 – P. 143 – 151.
132. Skinner, H. W. B. The soft x-ray spectroscopy of the solid state / H. W. B. Skinner // Rep. Prog. Phys. – 1938. – V. 5 – P. 257 – 283.
133. Schwarz, K. On the X-ray emission spectra from FeAl / K. Schwarz, A. Neckel and J. Nordgren // J. Phys. F: Met. Phys. – 1979. – V. 9. – P. 2509 – 2521.
134. Schwarz, K. Electronic structure and X-ray emission spectra of YS in comparison with NbC / K. Schwarz and E. Wimmer // J. Phys. F: Met. Phys. – 1980. – V. 10. – P. 1001 – 1012.
135. van Bokhoven, J. A. X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications / J. A. van Bokhoven, C. Lamberti. – Wiley, United Kingdom, 2016. – 890 p.
136. Stern, E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure / E. A. Stern // Phys. Rev. B. – 1974. – V. 10. – N. 8. – P. 3027 – 3037.

137. Зыкин, М.А. EXAFS- и XANES- спектроскопия : Методическая разработка для студентов по спектроскопии EXAFS и XANES Курчатовского источника синхротронного излучения / М.А. Зыкин, Я.В. Зубавичус. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 51 с.
138. Chen, J. G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds / J. G. Chen // *Surface Science Reports*. – 1997. – V. 30. – P. 1 – 152.
139. Stohr, J. NEXAFS Spectroscopy – Corr. 2. printing. / J. Stohr. – Berlin : Springer, 1996. – 403 p.
140. Румш, М.А. К вопросу о применении вторично-электронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров / М.А. Румш, А.П. Лукирский, В.Н. Щемелев// *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* – 1961. – Т. 25. – №8. – С. 1060 – 1065.
141. Hebert, C. Improvement of energy loss near edge structure calculation using Wien2k / C. Hebert, J. Luitz, P. Schattschneider // *Micron*. – 2003. – V. 34. – P. 219–225.
142. Mizoguchi, T. First-principles calculations of ELNES and XANES of selected wide-gap materials: Dependence on crystal structure and orientation / T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. Yoshioka, M. Kunisu, T. Yamamoto, W. Y. Ching // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 70. – P. 045103 (10).
143. Kelly S.D., Hesterberg D., Ravel B., 2008. Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy. In: Ulery A.L., Drees L.R. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 5: Mineralogical methods*, Soil Science Society of America, Inc., Madison, WI, pp. 387-463.
144. Singh, B. *Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments* / B. Singh, M. Grafe (Eds.). – Elsevier, 2010. – 512 p.
145. Gaur, A. Copper K-edge XANES of Cu(I) and Cu(II) oxide mixtures / A. Gaur, B. D. Shrivastava, S. K. Joshi // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 190. – P. 012084 (4).
146. Lutzenkirchen-Hecht, D. Structure of reactively sputter deposited tin-nitride thin films: A combined X-ray photoelectron spectroscopy, in situ X-ray reflectivity and X-

ray absorption spectroscopy study / D. Lutzenkirchen-Hecht, R. Frahm // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 493. – P. 67 – 76.

147. Курганский, С. И. Теоретическое и экспериментальное исследование электронной структуры диоксида олова / С. И. Курганский, М. Д. Манякин, О. И. Дубровский, О. А. Чувенкова, С. Ю. Турищев, Э. П. Домашевская // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – В. 9. – С. 1690 – 1695.

148. Manyakin, M. D. A novel approach to the electronic structure and surface composition investigations of tin-oxygen system materials by means of X-ray absorption spectroscopy combined with ab initio calculations / M. D. Manyakin, S. I. Kurganskii, O. I. Dubrovskii, O. A. Chuvenkova, E. P. Domashevskaya, S. V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, S. Yu. Turishchev // *Computational Materials Science*. – 2016. – V. 121. P. 119 – 123.

149. Манякин, М. Д. Электронно-энергетическое строение металлического олова по данным ab initio моделирования и рентгеновской спектроскопии поглощения XANES / М. Д. Манякин, С. И. Курганский, О. И. Дубровский, О. А. Чувенкова, Е. Р. Лихачев, Д. А. Коюда, Э. П. Домашевская, Р. Овсянников, С. Ю. Турищев // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2016. – Т. 18. – N. 3. – С. 356 – 366.

150. Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific. – Режим доступа: <http://www.alfa.com>

151. Bunker, G. Introduction to XAFS. / G. Bunker. – Cambridge : Cambridge University Press, 2010. – 260 p.

152. Лихачев, Е. Р. Вычисление распределения интенсивности фотоэлектронных спектров / Е. Р. Лихачев, С. И. Курганский // *Известия академии наук. Серия физическая*. – 1997. – Т. 61. – N. 5. – С. 996 – 1001.

153. Woicik, J.C. Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) / J.C. Woicik. – Upton, NY : Springer, 2016. – 571 p.

154. Walsh, A. Nature of the Band Gap of In₂O₃ Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy / A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.

- J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – N. 16. – P. 167402 (4).
155. Манякин, М. Д. Ab initio моделирование и синхротронные рентгеноспектральные исследования оксидов олова вблизи Sn L₃-краев поглощения / М. Д. Манякин, С. И. Курганский, О. И. Дубровский, О. А. Чувенкова, Э. П. Домашевская, С. Ю. Турищев // *Физика твердого тела.* – 2016. – Т. 58. – N. 12. – С. 2294 – 2298.
156. Koller, D. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential // D. Koller, F. Tran, P. Blaha // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – N. 15. – P. 155109 (8).
157. Becke, A. D. A simple effective potential for exchange / A. D. Becke, E. R. Johnson // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – N. 22. – P. 221101 (4).
158. Walsh, A. Electronic structures of rocksalt, litharge, and herzenbergite SnO by density functional theory / A. Walsh, G. W. Watson // *Physical Review B.* – 2004. – V. 70. – P. 235114 (7).
159. Некрашевич, С. С. Электронная структура оксида кремния (О б з о р) / С. С. Некрашевич, В. А. Гриценко // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т. 56. – N. 2. – С. 209 – 223.
160. Moreno, M. S. Probing electronic structure of stoichiometric and defective SnO₂ / M. S. Moreno, J. J. Kas, C. Ma, F. Wang, J. J. Rehr, M. Malac // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 95. – P. 245206 (7).
161. Chouvin, J. SnO reduction in lithium cells: study by X-ray absorption, ¹¹⁹Sn Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction / J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, Ph. Biensan, F. J. Fernandez Madrigal, J. L. Tirado, C. Perez Vicente // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2000. – V. 494. – P. 136 – 146.
162. Domashevskaya, E. P. Electronic structure of undoped and doped SnO_x nanolayers / E. P. Domashevskaya, O. A. Chuvenkova, S. V. Ryabtsev, Yu. A. Yurakov, V. M. Kashkarov, A. V. Shchukarev, S. Yu. Turishchev // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 537. – P. 137 – 144.

163. Chen, Z. Facile strategy and mechanism for orthorhombic SnO₂ thin films / Z. Chen, J. K. L. Lai, C.-H. Shek // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89. – P. 231902 (3).
164. Болотов, В. В. XANES- и XPS-исследования процессов, инициированных высоковакуумным отжигом, в слоях композита SnO_x/MWCNT / В. В. Болотов, П. М. Корусенко, С. Н. Несов, С. Н. Поворознюк, Р. В. Шелягин // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – N. 6. – С. 1197 – 1201.
165. Domashevskaya, E. P. Synchrotron investigations of the initial stage of tin nanolayers oxidation / E. P. Domashevskaya, Yu. A. Yurakov, S. V. Ryabtsev, O. A. Chuvenkova, V. M. Kashkarov, S. Yu. Turishchev // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2007. – V. 156 – 158. – P. 340 – 343.
166. Manyakin, M.D. Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modelling / M.D. Manyakin, S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, O.A. Chuvenkova, E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, E.V. Parinova, V. Sivakov, S. Yu. Turishchev // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – V. 99. – P. 28 – 33.
167. Рябцев, С. В. Электрофизические и оптические свойства оксидных нанослоев, полученных термическим окислением металлического олова / С. В. Рябцев, О. А. Чувенкова, С. В. Канныкин, А. Е. Попов, Н. С. Рябцева, С. С. Воищев, С. Ю. Турищев, Э. П. Домашевская // *Физика и техника полупроводников*. – 2016. – Т. 50. – N. 2. – С. 180 – 184.
168. Hishita, S. Sn film deposition on silica glass substrates / S. Hishita, Z. Stryhal, I. Sakaguchi, N. Ohashi, N. Saitoa, H. Haneda // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 464 – 465. – P. 146 – 149.
169. Borra, V. Fabrication of optically smooth Sn thin films / V. Borra, D. G. Georgiev, C. R. Grice // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 616. – P. 311 – 315.
170. Takeuchi, K. Optical properties of β-Sn films / K. Takeuchi, S. Adachi // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – N. 7. – P. 073520 (6).
171. Манякин М. Д. Ab initio расчет электронно-энергетического спектра сверхтонких нанопленок металлического олова / М. Д. Манякин, С. И.

Курганский, О. И. Дубровский, Е. Р. Лихачев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19. – N. 4. – С. 542 – 550.

172. Переславцева, Н. С. Электронная структура и плотность состояний нанопленок Cr_3Si / Н. С. Переславцева, Д. М. Уткин, С. И. Курганский // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2010. – N. 1. – С. 45 – 50.

173. Kurganskii, S.I. Valence-Band Structure Features of Nickel Disilicide Films / S. I. Kurganskii, N. S. Pereslavitseva // *Physica status solidi (b)*. – 2000. – V. 218. – N. 2. – P. 431 – 439.

174. Rachut, K Growth and surface properties of epitaxial SnO_2 / K. Rachut, C. Körber, J. Brötz, A. Klein // *Phys. Status Solidi A*. – 2014. – V. 211. – N. 9. – P. 1997–2004.