

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Курганский Сергей Иванович**

Официальные оппоненты: **Лаврентьев Анатолий Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», кафедра электротехники и электроники, заведующий

**Котов Геннадий Иванович**, доктор физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор

Ведущая организация: ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Ижевск

Защита состоится 28 января 2021 года в 17:00 на заседании диссертационного совета Д 212.038.10 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, дом 1, физический факультет, аудитория 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте:

<http://www.science.vsu.ru/disserinfo&cand=3312>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 года.

Учёный секретарь  
Диссертационного совета  
Д 212.038.10



Степкин Владислав Андреевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Материалы системы Sn–O характеризуются удачным набором физических характеристик, благодаря чему привлекают к себе значительный научный и практический интерес. Моноксид 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 SnO<sub>2</sub> 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 модификация 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<sub>2-x</sub>, 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  $\beta$ -Sn, монооксида олова SnO, тетрагональной и орторомбической фаз диоксида олова SnO<sub>2</sub> (T) и SnO<sub>2</sub> (O).

2. Получить теоретические данные об особенностях тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения вблизи Sn L<sub>3</sub>, Sn M<sub>4,5</sub> и O K краев для объемных кристаллов  $\beta$ -Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (T), SnO<sub>2</sub> (O).

3. Исследовать эволюцию тонкой структуры спектров XANES Sn M<sub>4,5</sub> 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  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (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<sub>4,5</sub> края в тонких пленках  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (T).

### **Научная новизна работы**

1. Впервые методом ЛППВ в рамках теории функционала плотности рассчитаны спектры рентгеновского поглощения вблизи Sn L<sub>3</sub>, Sn M<sub>4,5</sub> и O K краев для объемных кристаллов  $\beta$ -Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (T), SnO<sub>2</sub> (O).

2. Предложена методика оценки фазового состава поверхностных слоев материалов системы олово – кислород по форме их экспериментального спектра Sn M<sub>4,5</sub> путем линейной комбинации рассчитанных из первых принципов спектров эталонных соединений  $\beta$ -Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (T), SnO<sub>2</sub> (O).

3. Показано, что образование фазы мооксида олова в изучаемых образцах сопровождается появлением в экспериментальных спектрах XANES Sn M<sub>4,5</sub> 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  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) с ростом их толщины.

5. Впервые предложены модели, описывающие процесс трансформации электронной структуры вблизи поверхности объемных кристаллов  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т).

6. Впервые для нанопленок  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) 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 L<sub>3</sub>, Sn M<sub>4,5</sub> 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<sub>4,5</sub>.

### **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<sub>4,5</sub> 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 SnO<sub>2</sub>, обычно получаемой при высоких давлениях.

3. Наблюдающаяся в экспериментальных спектрах XANES Sn M<sub>4,5</sub> энергетическая особенность при энергии 488 эВ связана с плотностью незанятых *p*-состояний монооксида олова, содержащегося в поверхностных слоях образцов SnO<sub>2-x</sub>.

4. Расчеты пленок в широком диапазоне толщин показывают, что в качестве модельных объектов, описывающих трансформацию электронной структуры вблизи поверхности объемных кристаллов  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) можно рассматривать пленки толщиной 33,6 Å для  $\beta$ -Sn и 26,1 Å для SnO<sub>2</sub> (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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, структуре и объеме диссертации.

**В первой главе** приводится обзор литературных данных об электронном строении металлического олова и его оксидных фаз: SnO, тетрагонального SnO<sub>2</sub> (Т), орторомбического SnO<sub>2</sub> (О). Приводятся данные теоретических и экспериментальных исследований валентной зоны и зоны проводимости указанных материалов. Показано, что для обсуждаемых материалов практически отсутствуют результаты расчетов спектров XANES, характеризующих электронное строение зоны проводимости. В свою очередь результаты экспериментальных XANES исследований крайне противоречивы.

Обнаружено, что в литературе фактически отсутствуют результаты моделирования электронного строения для нанопленок металлического олова. Для нанопленок диоксида олова литературные данные малочисленны.

**Во второй главе** изложены основные положения теории функционала плотности и метода линеаризованных присоединенных плоских волн. Приведено описание программного пакета Wien2k использовавшегося в работе для расчетов электронной структуры олова и его оксидов. Обсуждаются экспериментальные методы исследования энергетического строения твердых тел: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES) и спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), а также теоретические методы расчетов подобных спектров.

При расчете интенсивности XANES спектров выражение для дифференциального сечения можно представить в виде:

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

где  $a_0$  – боровский радиус,  $\gamma$  – релятивистский фактор,  $m_{l\pm 1}$  – матричный элемент для переходов в состояния с угловым моментом  $l\pm 1$  и  $N_{l\pm 1}$  –

плотность состояний для углового момента  $l \pm 1$ . Расчет величин  $N_{l \pm 1}$  проводился по правилу конечного состояния с использованием приближения «остовой дырки». Вычисленные XANES спектры олова и его оксидов использовались для интерпретации экспериментальных данных методом линейной комбинации (LCF). Согласно методу LCF, рентгеновский спектр поглощения вещества неизвестного состава можно представить в виде линейной комбинации эталонных спектров известных образцов. Математически это выглядит как:

$$M = \sum_i f_i \cdot S_i, \quad (2)$$

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

$$\sum_i f_i = 1, \quad (3)$$

поэтому вклад каждого эталонного спектра в суммарный модельный спектр равен относительному весовому количеству данной компоненты в образце.

**В третьей главе** приведены результаты моделирования электронной структуры объёмных кристаллов  $\beta$ -Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (Т), SnO<sub>2</sub> (О). Вычисленные спектры ПЭС и XES показывают высокую степень согласия с экспериментальными данными, что подтверждает достоверность полученных нами результатов. Изучено влияние, оказываемое на результаты расчетов выбором приближения обменно-корреляционного потенциала. Для этого в работе выполнены расчеты с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) и различных параметризаций оригинального и модифицированного потенциала Бэки-Джонсона (VJ и mVJ соответственно). Применение потенциалов VJ и mVJ позволяет получить более близкое к эксперименту значение рассчитанной ширины запрещенной зоны в оксидах олова по сравнению с использованием приближения GGA. Так, применение потенциала mVJ в параметризации Келлера позволило для кристалла SnO<sub>2</sub> (Т) получить значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 3.53$  эВ, что очень близко к экспериментальному значению 3.6 эВ. Кроме изменения расчетного значения  $E_g$  применение потенциала mVJ не оказывает заметного влияния на картину зонной дисперсии и форму плотностей состояний оксидов олова.

На Рис. 1 приведены рассчитанные в приближении mVJ спектры полной и локальных парциальных плотностей состояния SnO<sub>2</sub> (Т). Кривая полной ПЭС валентной полосы имеет характерную трехпиковую структуру. Основной вклад в ее формирование вносят  $2p$ -состояния кислорода.



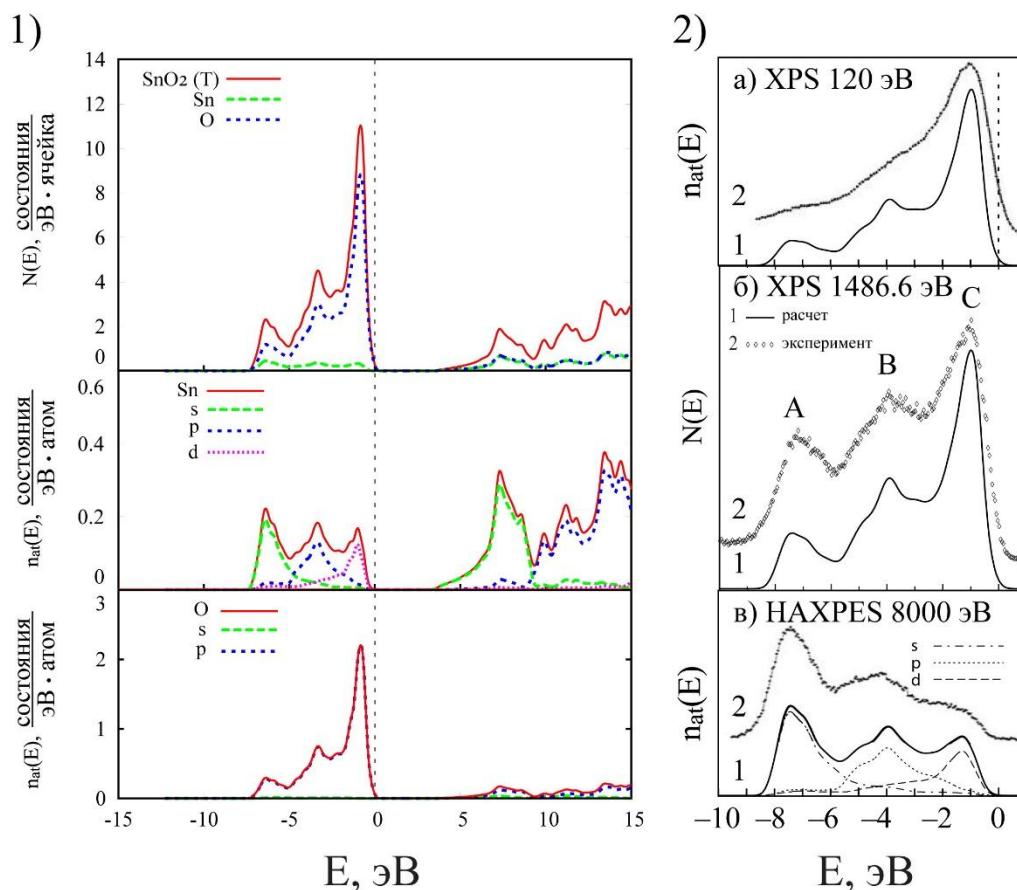


Рис. 1. Полная и парциальные плотности состояний SnO<sub>2</sub> (Т).

Рис. 2. Экспериментальные фотоэлектронные спектры в сравнении со спектрами ПЭС SnO<sub>2</sub> (Т): а) XPS 120 эВ и ПЭС кислорода, б) XPS 1486.6 эВ и ПЭС SnO<sub>2</sub>, в) HAXPES 8000 эВ и ПЭС олова. Кривая 1 – расчет, 2 – эксперимент.

С помощью рассчитанных спектров парциальных ПЭС для SnO и SnO<sub>2</sub> (Т) дана убедительная интерпретация наблюдаемых различий между экспериментальными фотоэлектронными спектрами коммерческих образцов SnO и SnO<sub>2</sub>, зарегистрированными методами XPS и HAXPES. На Рисунке 2 приведены экспериментальные фотоэлектронные спектры SnO<sub>2</sub>, зарегистрированные при различных значениях энергии: а) 120 эВ, б) 1486.6 эВ, в) 8000 эВ. Видно, что положение структурных особенностей спектра не зависит от энергии налетающих квантов. Однако с увеличением энергии квантов происходит существенное изменение относительных интенсивностей структурных особенностей А, В и С. Спектры, снятые при двух крайних значениях энергии: 120 и 8000 эВ показывают полную инверсию интенсивности. Это объясняется изменением величины сечений фотоионизации при изменении энергии рентгеновского излучения. Поскольку сечение фотоионизации зависит не только от симметрии начального состояния электрона, но и от энергии перехода, то спектры,

полученные при различных энергиях, отражают вклад состояний различной симметрии. Сравнивая экспериментальные спектры с рассчитанными спектрами ПЭС SnO<sub>2</sub> (Т) легко видеть, что XPS спектру, полученному при энергии 120 эВ, наилучшим образом соответствует спектр парциальной ПЭС кислорода (Рис. 2а). НАXPES спектру, полученному при энергии 8000 эВ, соответствует спектр парциальной ПЭС олова (Рис. 2в). Спектр, снятый при 1486.6 эВ, наилучшим образом согласуется со спектром полной ПЭС (Рис. 2б).

Также в Главе 3 представлены результаты моделирования спектров XANES O K, Sn L<sub>2,3</sub>, Sn M<sub>4,5</sub> для объёмных монокристаллов β-Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (Т), SnO<sub>2</sub> (О). На Рисунке 3 представлены рассчитанные M<sub>5</sub> края поглощения исследуемых соединений и соответствующие им плотности *p*- и *f*-состояний.

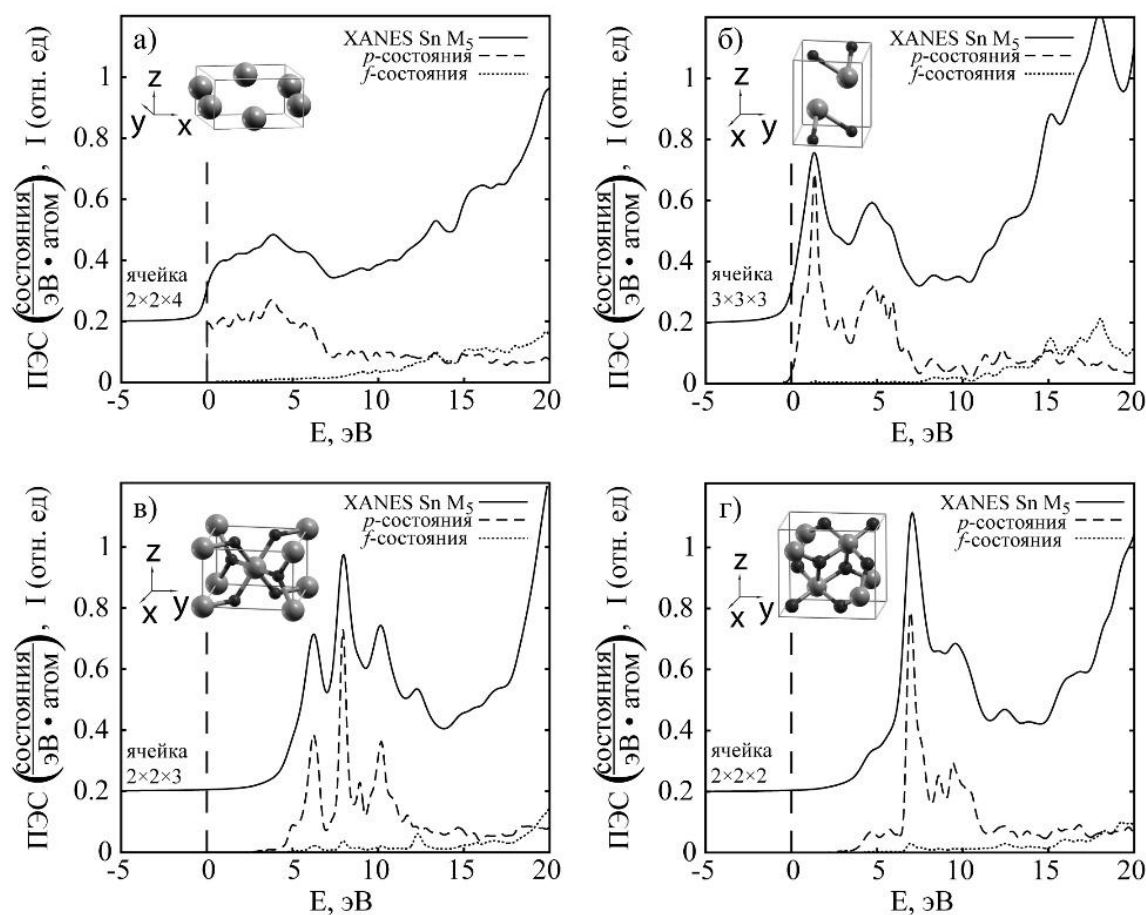


Рисунок 3. Рассчитанные M<sub>5</sub> края поглощения и соответствующие им плотности *p*- и *f*-состояний: а) β-Sn, б) SnO, в) SnO<sub>2</sub> (Т), г) SnO<sub>2</sub> (О).

Видно, что спектры для каждого рассматриваемого материала обладают уникальными особенностями тонкой структуры, что упрощает их применение для интерпретации экспериментальных данных. Анализируя распределение парциальных ПЭС в зоне проводимости видно, что в образовании M<sub>5</sub> 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. Рассчитанные спектры Sn  $M_{4,5}$  были сопоставлены со спектрами, полученными экспериментально для различных образцов системы олово – кислород. В случае спектров  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) между результатами расчетов и экспериментами наблюдается высокое согласие. Для случая SnO<sub>2</sub> (О) экспериментальные данные обнаружить не удалось.

Особое внимание заслуживает Sn  $M_{4,5}$  спектр SnO, поскольку экспериментальные результаты касательно данного края поглощения очень противоречивы. Большинство опубликованных экспериментальных XANES спектров близко к приведенному на Рис. 4б спектру порошка SnO [1]. Видно, что этот спектр не согласуется с результатом нашего расчета. В работе [2]

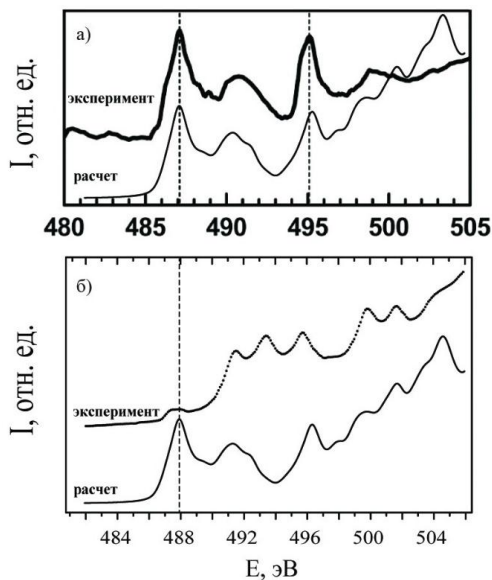


Рисунок 4. Рассчитанный и экспериментальные спектры XANES Sn  $M_{4,5}$  для SnO.

исследовался монокристаллический образец SnO, химический состав и структура которого были подтверждены несколькими независимыми методами. Сравнение этого спектра с нашим расчетом (Рис. 4а) показывает превосходное согласие результатов. Напротив, частички образца коммерческого порошка SnO (Рис. 4б), согласно результатам XPS-исследований [3], содержат на поверхности слой естественного диоксида олова, который существенно изменяет тонкую структуру спектра. В более глубоких приповерхностных слоях ( $\sim 8$  нм) частичек порошка образца SnO, содержится преимущественно монооксид олова [3]. Таким образом, порошок SnO, исследованный в [1, 3], 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. В результате именно слой, состоящий преимущественно из диоксида олова, дает доминирующий вклад в регистрируемый в работе [1] спектр. Вклад фазы монооксида олова проявляется лишь слабым пиком при энергии 488 эВ. Поэтому наиболее достоверным экспериментальным спектром SnO нам представляется спектр, зарегистрированный в работе [2] (Рис. 4а).

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, поскольку этот спектр демонстрирует высокую чувствительность к локальному атомному окружению.

В частности, показано, что 30 нм пленка олова на кремнии, полученная путем магнетронного напыления и отожженная на атмосфере при температуре в 170 °С, представляет собой многокомпонентный материал, содержащий 30% металлического олова, 40% монооксида олова, 15% SnO<sub>2</sub> (Т) и 15% SnO<sub>2</sub> (О) (Рис. 5в). Дальнейший отжиг при температуре 240 °С приводит к исчезновению края металлического олова в спектре пленки и увеличению доли компонент SnO<sub>2</sub> (Т) и SnO<sub>2</sub> (О) (Рис. 5б). После отжига при температуре 450 °С и выше происходит исчезновение также края поглощения монооксида олова, что свидетельствует о полном окислении образца. Можно

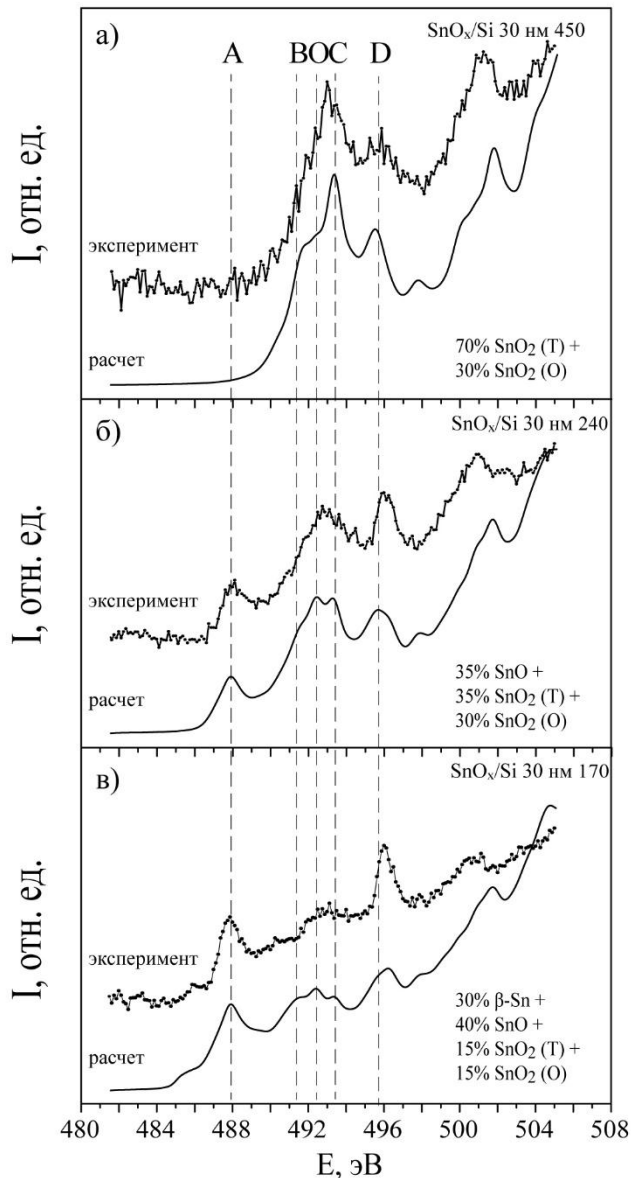


Рисунок 5. Результаты LCF-анализа для образцов SnO<sub>x</sub>/Si 30 нм T° при различных значениях температуры отжига: а) 450 °С, б) 240 °С, в) 170 °С.

говорить о том, что поверхность образца представляет собой двухфазную структуру, содержащую только диоксид олова в соотношении 70% SnO<sub>2</sub> (Т) и 30% SnO<sub>2</sub> (О) (Рис. 5а). Этот результат свидетельствует, что для образцов, полученных путем магнетронного напыления нанопленок олова и их последующего отжига в атмосфере, возможно получить в образце значительное содержание орторомбической фазы SnO<sub>2</sub>, хотя считается, что данная фаза образуется только при высоком внешнем давлении.

Также методом LCF 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.

**В четвертой главе** приводятся результаты расчетов электронной структуры нанопленок  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (T). Изучена зависимость энергетического строения пленок от их толщины вдоль кристаллографического направления (001) в диапазоне от 1 до 10 толщин элементарных ячеек для нанопленки  $\beta$ -Sn и от 1 до 8 толщин ячеек для пленки SnO<sub>2</sub> (T), соответственно. Установлено, что с увеличением толщины нанопленки наблюдается сходимость по форме как для спектра полной ПЭС нанопленки, так и для спектра атома, лежащего в её поверхностном слое. 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.

Модель ячейки нанопленки  $\beta$ -Sn толщиной в 10 эл. ячеек и результаты расчета локальных ПЭС для всех неэквивалентных атомов этой нанопленки приведены на Рис. 6. Каждый спектр локальной ПЭС подписан числом, соответствующим номеру атомного слоя на Рис. 6. Спектр, обозначенный «Total», отражает полную ПЭС всей нанопленки, спектр «Bulk» – полную ПЭС для объемного монокристалла  $\beta$ -Sn. Видно, что полная ПЭС нанопленки воспроизводит все основные особенности, присущие спектру объемного кристалла. Для атомных слоев 17-20, лежащих внутри пленки вблизи ее центра, ПЭС также оказывается весьма близкой к ПЭС объемного монокристалла. Это означает, что электронное строение центральных слоев пленки  $\beta$ -Sn толщиной в 10 ячеек близко к строению объемного кристалла. Этот факт дает основание считать такую нанопленку достаточно протяженной и рассматривать ее в качестве модельного объекта при описании трансформации электронной структуры объемного кристалла  $\beta$ -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  $\sim 7 \text{ \AA}$ , оказывается не слишком значительным.

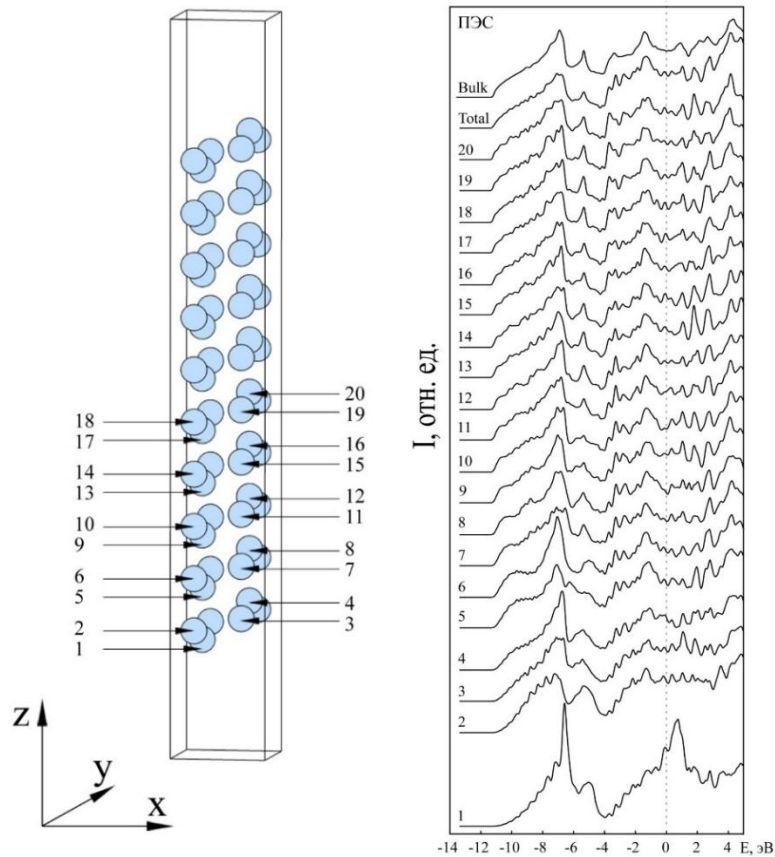


Рис. 6. Элементарная ячейка нанопленки  $\beta$ -Sn 10 и её спектры ПЭС в сравнении с полной ПЭС пленки (Total) и ПЭС объемного монокристалла (Bulk).

Спектр ПЭС для поверхностного атома в пленке  $\beta$ -Sn 10 фактически не отличается от аналогичного спектра для пленки  $\beta$ -Sn 9. Он характеризуется присутствием интенсивного главного максимума при  $-7 \text{ эВ}$ , локального максимума при  $-5 \text{ эВ}$  и минимума при  $-4 \text{ эВ}$ . 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 внутри пленки или в кристалле.

В целом аналогичные результаты получены и для нанопленок  $\text{SnO}_2$  (Т). При этом установлено, что в спектрах полной ПЭС нанопленок  $\text{SnO}_2$  (Т) присутствует дополнительная энергетическая особенность шириной  $\sim 2 \text{ эВ}$ , расположенная выше потолка валентной зоны. В спектрах пленок толщиной от 2 до 5 слоев наблюдается раздваивание главного максимума. Пленка  $\text{SnO}_2$  (Т) толщиной в 8 элементарных ячеек может рассматриваться в качестве

модельного объекта при описании трансформации электронной структуры диоксида олова при переходе от поверхности кристалла к объему.

Используя одновременно приближения слоистой сверхрешетки и остовой дырки, были рассчитаны спектры XANES Sn  $M_{4,5}$  для атомов в поверхностном слое нанопленок  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т). Установлено, что при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) влияние, оказываемое поверхностью значительно больше влияния оказываемого остовой дыркой. В результате для атомов в поверхностном слое нанопленки наблюдается лишь малая разница между формой спектров рассчитанных с учетом остовой дырки и без её учета (Рисунок 7). 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.

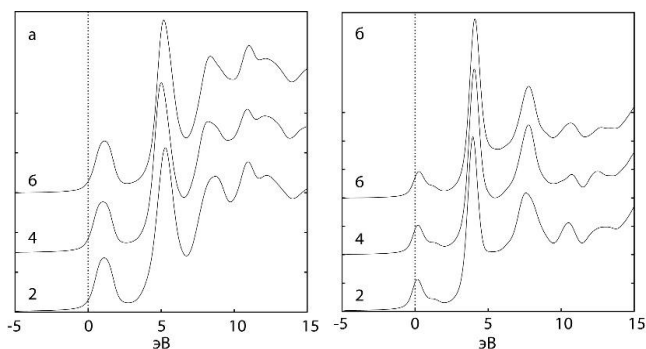


Рис. 7 XANES Sn  $M_{4,5}$  спектры атомов в поверхностном слое пленок SnO<sub>2</sub>.

а – без учета остовой дырки,  
б – с учетом остовой дырки.  
Числа обозначают толщину пленки в элементарных ячейках.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В рамках теории функционала плотности выполнены первопринципные расчеты электронной структуры объемных кристаллических соединений  $\beta$ -Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (Т), SnO<sub>2</sub> (О). Получены основные характеристики электронной структуры изученных соединений: зонные структуры, спектры полной и парциальных ПЭС.
2. Впервые с использованием метода остовой дырки проведены расчеты Sn  $L_3$ , Sn  $M_{4,5}$  и O K спектров ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) для объемных кристаллических соединений  $\beta$ -Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> (Т), SnO<sub>2</sub> (О).
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% SnO<sub>2</sub> (Т) и 15% SnO<sub>2</sub> (О). 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 SnO<sub>2</sub>.

7. Для нанопленок Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) установлено, что влияние оказываемое поверхностью на электронную структуру слоев, лежащих глубже, чем  $\sim 7$  Å, оказывается малозначительным.

8. Установлено, что при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок  $\beta$ -Sn и SnO<sub>2</sub> (Т) влияние, оказываемое поверхностью, значительно больше влияния, оказываемого остальной дыркой. Поэтому при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остальной дыркой можно пренебречь. В то же время, влияние, оказываемое остальной 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  $\beta$ -Sn и 8 ячеек для SnO<sub>2</sub> (Т).

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование поверхностных дефектов в нитевидных кристаллах SnO<sub>2</sub> методами XANES и XPS / О.А. Чувенкова и др. // ФТТ. – 2015. – Т. 57, №. 1. – С. 145 – 152.

2. Work function engineering of SnO single crystal microplates with thermal annealing / W.H Doh et al. // Nanotechnology. – 2016. – V. 27. – P. 335603 (7).

3. Исследования коммерческих образцов металлической оловянной фольги и оксидов SnO и SnO<sub>2</sub> методом фотоэлектронной спектроскопии в



двух диапазонах энергий синхротронного излучения / О.А. Чувенкова и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, №. 4. – С. 513 – 522.

### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. 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, № 6. – С. 1690 – 1695.

2. 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.

3. 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. – Воронеж, 2016. – Т. 18, № 3. – С. 356 – 366.

4. Ab initio моделирование и синхротронные рентгеноспектральные исследования оксидов олова вблизи Sn L<sub>3</sub>-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, № 12. – С. 2294 – 2298.

5. 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, № 4. – С. 542 – 550.

6. 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, N 1. – P. 28 – 33.

7. Анализ фазового состава поверхности оксидов олова на основе моделирования XANES спектров / М.Д. Манякин, О.И. Дубровский, С.И. Курганский, О.А. Чувенкова, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах:

ФАГРАН-2015: материалы VII Всероссийской конференции, Воронеж, 10–13 нояб. 2015 г. – Воронеж, 2015. – С. 232 – 233.

8. Интерпретация экспериментальных фотоэлектронных спектров диоксида олова на основе моделирования электронной структуры / Е.Р. Лихачев, М.Д. Манякин, О.И. Дубровский, С.И. Курганский, О.А. Чувенкова, Р. Овсянников, С.Ю. Турищев // Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий (ПМТУКТ-2016): сборник трудов 9 Международной конференции, Воронеж, 20–26 сентября 2016 г. – Воронеж, 2016. – С. 212 – 215.

9. Применение метода остовой дырки для расчета XANES спектров нанопленок олова / М.Д. Манякин, О.И. Дубровский, С.И. Курганский, О.А. Чувенкова, С.Ю. Турищев // Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий (ПМТУКТ-2017): сборник трудов 10-й Международной конференции, Воронеж, 18–24 сентября 2017 г. – Воронеж, 2017. – С. 236 – 240.

10. Манякин М.Д. Моделирование размерных эффектов в электронной структуре нанопленок диоксида олова / М.Д. Манякин, Е.Р. Лихачев // 10-я Международная научно-техническая конференция "Интеллектуально-информационные технологии и интеллектуальный бизнес (ИНФОС-2019)", Вологда, 28–29 июня 2019 г.: материалы конференции. – Вологда, 2019. – С. 90 – 94.

11. Манякин М.Д. Ab initio моделирование  $\text{Sn M}_{4,5}$  спектров рентгеновского поглощения в нанопленках  $\beta\text{-Sn}$  и  $\text{SnO}_2$  / М.Д. Манякин, С.И. Курганский // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь: 23-я Всероссийская конференция (с международным участием), 1–4 окт. 2019, Воронеж: материалы конференции. – Воронеж, 2019. – С. 124.

**Работы [1-6] опубликованы в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.**