

03,09

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

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: mdm0103@bk.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2014 г.)

Электронная структура диоксида олова исследована теоретически в рамках метода линеаризованных присоединенных плоских волн с помощью программного пакета Wien2k. Вычислены полные и локальные парциальные плотности электронных состояний. Рассчитан рентгеновский эмиссионный K -спектр кислорода. С помощью моделирования суперъячейки и остовой дырки рассчитаны рентгеновские абсорбционные спектры $M_{4,5}$ -края олова и K -края кислорода. Проведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными, полученными с использованием синхротронного излучения.

Экспериментальная часть работы выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проекты № 1606 и 757), программы стратегического развития Воронежского государственного университета, администрации синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин и Российско-Германской лаборатории этого центра.

1. Введение

Диоксид олова (SnO_2) является одним из наиболее востребованных широкозонных полупроводниковых оксидов. Он имеет n -тип проводимости и ширину запрещенной зоны 3.6 eV при 300 K [1], благодаря чему обладает набором интересных электрических и физических характеристик. Различные модификации и структуры на его основе находят применение в качестве оптически прозрачных электродов [2,3], твердотельных газовых сенсоров [4,5] и т.д. В последнее время повышенный интерес вызывает изучение разнообразных морфологических наночастиц диоксида олова [6–8] с целью качественного и количественного улучшения характеристик резистивных газовых сенсоров на их основе. В связи с перспективами применения различных функциональных наночастиц этого материала представляет большой интерес разработка подходов к анализу фундаментальных характеристик самого материала методами, обладающими высокой чувствительностью к локальному окружению атомов, составляющих изучаемый материал. Такими методами являются рентгеновская и электронная спектроскопия. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия позволяет оценить распределение заполненных состояний в валентной зоне, а рентгеновская абсорбционная спектроскопия дает информацию о свободных состояниях в зоне проводимости.

Не менее важную роль в исследованиях электронной структуры играет численное моделирование, позволяющее не только интерпретировать данные экспериментов, но и прогнозировать их. Однако известные результаты расчетов электронной структуры SnO_2 [9–13] не полностью согласуются с экспериментальными данными [12,14,15]. Так, результаты предпринятых в рабо-

тах [9–11] вычислений электронной структуры SnO_2 в невозбужденном состоянии хорошо согласуются с экспериментом [14] для валентной зоны, но не совпадают с результатами, полученными для зоны проводимости [12,15]. В работах [13,16], где методом RSMS (real-space multiple-scattering) вычисляется электронная структура уже для возбужденного состояния, результат для зоны проводимости хоть и становится ближе к эксперименту, но по-прежнему имеет видимые расхождения с ним.

В настоящей работе приводятся результаты теоретического и экспериментального исследования электронной структуры диоксида олова в широком энергетическом диапазоне, охватывающем валентную зону и зону проводимости.

2. Методика эксперимента

В качестве экспериментально исследованного образца использовался коммерческий диоксид олова SnO_2 чистотой 99.9% в виде спеченных кусков порошка размером 3–5 mm производства компании Alfa Aesar [17].

При исследовании электронной структуры диоксида олова SnO_2 применялись методы спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) с использованием синхротронного излучения (СИ). Исследования были проведены на Российско-Германском канале RBL синхротрона BESSY II Гельмгольц-центра Берлин (Германия). Использовалась станция HIRES, оснащенная анализатором SPECS PHOIBOS 150. Поток фотонов составлял $\sim 10^{11}$ photon/s, ток накопителя 150–300 mA. Аппаратурное уширение ~ 0.1 eV. Ваку-

ум в камерах спектрометра поддерживался на уровне 10^{-10} Торг. Для зарегистрированных краев поглощения олова и кислорода глубина анализа составляла ~ 10 nm. Нормализация спектров проводилась с использованием сигнала пленки чистого золота и положения ее основного $4f$ -уровня и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемого образца.

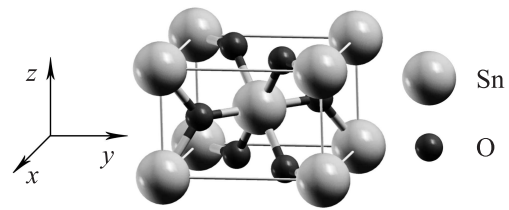


Рис. 1. Элементарная ячейка SnO₂.

3. Методика расчета

3.1. Детали расчета. Монокристаллический диоксид олова имеет структуру рутила (рис. 1) с пространственной группой симметрии $P4_2/mnm$. Согласно экспериментальным данным [18], параметры элементарной ячейки SnO₂ составляют $a = b = 4.7390$ Å и $c = 3.1877$ Å. Координаты атомов приведены в таблице.

Для расчета использовался программный пакет Wien2k [19], в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ). При вычислении электронной структуры в невозбужденном состоянии использовалась обычная элементарная ячейка (рис. 1) и 5000 точек k в зоне Бриллюэна. Расчет электронной структуры в возбужденном состоянии проводился с использованием суперъячейки [20] и 200 точек k в зоне Бриллюэна. Такое уменьшение числа точек объясняется тем, что при использовании суперъячейки зона Бриллюэна оказывается значительно меньше по размерам, чем в случае элементарной ячейки. Для учета обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation — GGA) [21]. В качестве зонных учитывались $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -, $5s$ -, $5p$ -состояния олова и $2s$ - и $2p$ -состояния кислорода.

3.2. Моделирование XES- и XANES-спектров. Для более корректного сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными наряду с плотностями электронных состояний в работе непосредственно вычислялись XES- и XANES-спектры.

Характеристические рентгеновские эмиссионные полосы (XES — X-ray emission spectra) возникают при спонтанном заполнении вакансии, созданной во внутренней оболочке атома, электронами валентной зоны твердого тела. Распределение интенсивности $I(\omega)$ в XES кристалла и плотность электронных состояний $N_V(E)$

Координаты атомов в единицах параметров элементарной ячейки SnO₂ [18]

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

связаны соотношением

$$I(\omega) \propto \omega^3 |\langle \Psi_{n,\mathbf{k}}^V | \mathbf{r} | \psi_c \rangle|^2 N_V(E) \propto \omega^3 P(E) N_V(E),$$

где ψ_c — волновая функция атомного остова, $\Psi_{n,\mathbf{k}}^V$ — волновая функция валентного электрона, $P(E)$ — вероятность перехода электрона из валентной зоны на остовный уровень. В соответствии с дипольными правилами отбора спектральное распределение интенсивности XES, испускаемой при переходе валентных электронов кристалла на остовную вакансию атома с орбитальным квантовым числом l , после суммирования по всем возможным начальным и конечным состояниям может быть описано следующим образом:

$$I_l(\omega) \propto \omega \left[\frac{l}{2l-1} P_{l,l-1}(E) N_{l-1}(E) + \frac{l+1}{2l+3} P_{l,l+1}(E) N_{l+1}(E) \right].$$

Для моделирования XES-спектра, хорошо описывающего эксперимент, достаточно провести расчет электронной структуры материала в невозбужденном состоянии.

Спектральный ход коэффициента поглощения рентгеновского излучения связан с плотностью свободных состояний зоны проводимости $N_C(E)$ соотношением

$$\mu(E) \propto \omega^3 |\langle \Psi_{n,\mathbf{k}}^C | \mathbf{r} | \psi_c \rangle|^2 N_C(E) \propto \omega^3 P(E) N_C(E),$$

где $\Psi_{n,\mathbf{k}}^C$ — волновая функция электрона в зоне проводимости, $P(E)$ — вероятность перехода электрона с остовного уровня в зону проводимости.

Отметим, что при моделировании электронно-энергетического строения зоны проводимости необходимо выполнять зонный расчет для возбужденного состояния [22]. Экспериментально зона проводимости исследуется методом XANES, при этом пучок высокоэнергетических фотонов СИ облучает образец, остовные электроны которого поглощают энергию и переходят в зону проводимости. Это приводит к необходимости расчета зонной структуры материала именно в такой электронной конфигурации — с вакансией на остовном уровне (остовная дыркой) и лишним электроном в зоне проводимости.

С этой целью в первую очередь создается так называемая суперъячейка, объем которой в несколько

раз больше объема элементарной ячейки. Такая суперъячейка используется при моделировании структуры, содержащей точечный дефект, которым формально в данном случае является атом с остовной дыркой. Далее создается сама остовная дырка. Для этого у заранее выбранного атома, спектр которого нужно рассчитать, удаляется один остовный электрон, который добавляется в зону проводимости для сохранения электронейтральности. После этого проводится расчет зонной структуры. При этом объем суперъячейки должен быть достаточно большим, чтобы исключить взаимодействие соседних атомов, имеющих остовные дырки [22]. Поскольку объем, удовлетворяющий этому условию, заранее неизвестен, выполняется серия расчетов для суперъячеек последовательно увеличивающегося размера. Совпадение между собой результатов двух последовательных расчетов свидетельствует о том, что атомы с остовными дырками больше не взаимодействуют друг с другом и, следовательно, требуемый размер суперъячейки найден.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Валентная зона. Полученная в работе зонная структура для невозбужденного состояния диоксида олова представлена на рис. 2. Видно, что, согласно расчету, SnO₂ обладает полупроводниковым прямозонным типом зонной структуры с шириной запрещенной щели 1.26 eV. Эта величина близка к полученным в расчетах [9,10] значениям 1.08 и ~1.5 eV соответственно, но заметно меньше экспериментального значения 3.6 eV [1],

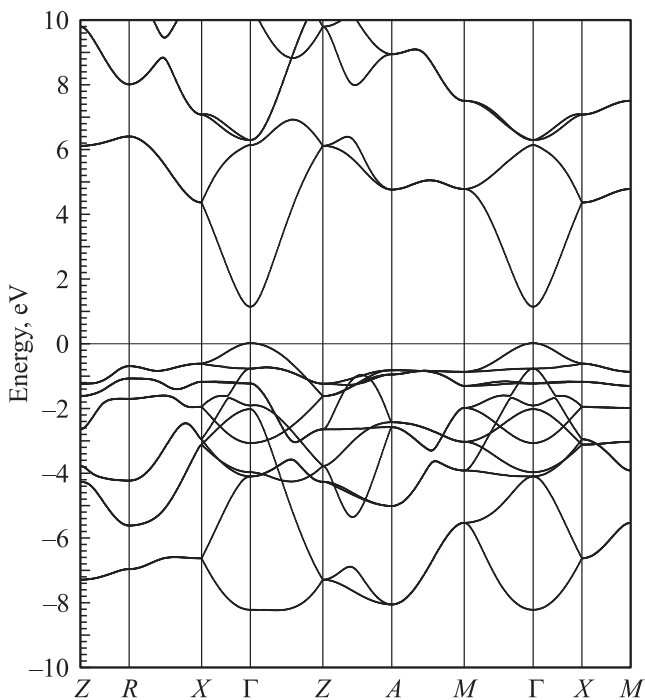


Рис. 2. Зонная структура SnO₂.

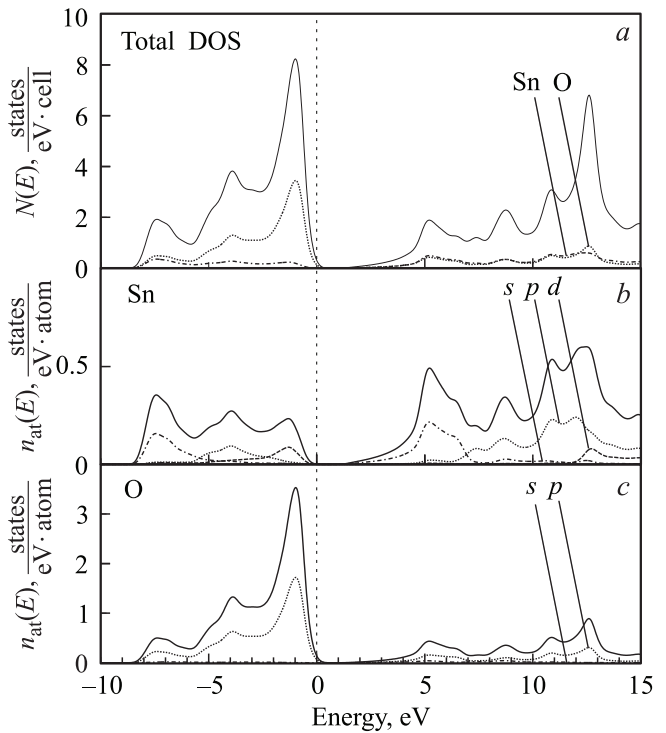


Рис. 3. Полная $N(E)$ (a) и парциальные $n_{at}(E)$ (b, c) плотности состояний SnO₂.

что объясняется систематической недооценкой ширины запрещенной зоны полупроводников в рамках теории функционала электронной плотности [23]. Ширина валентной зоны оказалась равной 8.24 eV, что хорошо согласуется как с теоретическим значением 8.3 eV [24], так и с экспериментальными значениями, лежащими по различным данным в пределах от 7.5 [25] до 9 eV [26].

Спектры полной $N(E)$ и локальных парциальных $n_{at}(E)$ плотностей электронных состояний (DOS — density of states), полученных на основе зонного расчета, приведены на рис. 3. Кривая полной DOS валентной зоны имеет характерную трехпиковую структуру. В пик при энергии -7.6 eV вносят примерно одинаковый вклад $5s$ -состояния олова и $2p$ -состояния кислорода. Максимум в средней части валентной зоны при энергии -3.85 eV образован главным образом $2p$ -состояниями кислорода с небольшой примесью $5p$ -состояний олова. Наиболее интенсивный пик, расположенный на расстоянии ~ 1.0 eV от вершины валентной зоны, почти полностью происходит от $2p$ -состояний атомов кислорода.

На рис. 4 мы сравниваем вычисленную нами полную DOS SnO₂ с экспериментальными результатами [14], полученными методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Видно, что имеет место практически полное согласие как по форме, так и по энергетическому положению основных особенностей спектра.

4.2. Зона проводимости. Как показывают результаты нашего расчета с элементарной ячейкой SnO₂, при-

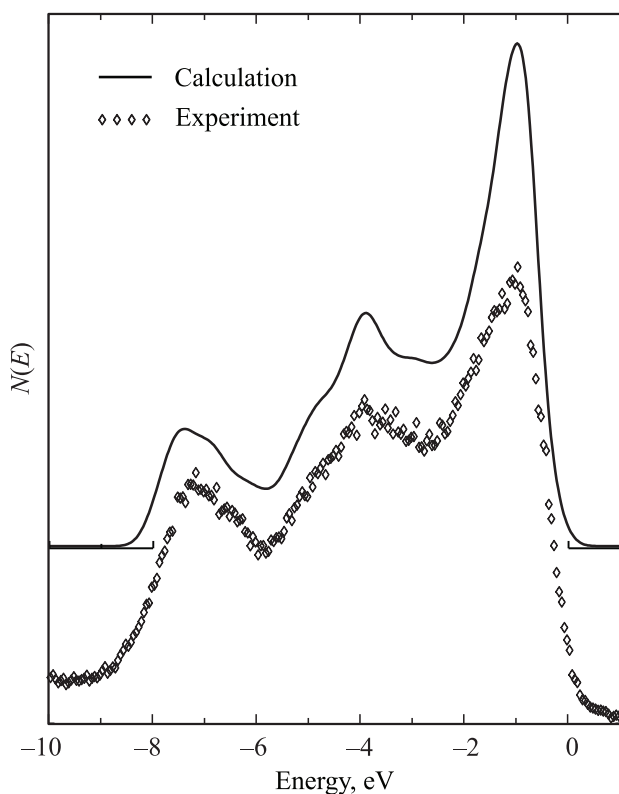


Рис. 4. Полная DOS валентной зоны SnO₂ (линия) и экспериментальный XPS-спектр валентной зоны SnO₂ [14] (точки).

веденные на рис. 3, в формирование зоны проводимости состояния олова и кислорода вносят примерно равный вклад. Sn *s*-состояния локализованы у дна зоны, а затем по мере увеличения энергии доминирующими становятся Sn *p*-состояния. O *2p*-состояния имеют несколько пиков: при 5.2, 8.8, 10.9 и 12.6 eV.

В эксперименте распределение Sn *p*-состояний в зоне проводимости отражается в Sn *M*_{4,5} (*3d*)-рентгеновских спектрах поглощения, которые, согласно дипольным правилам отбора, отражают переходы с остовных *3d*-состояний на свободные *p*- и *f*-состояния в зоне проводимости. На рис. 5, *a* представлен Sn *M*_{4,5}-спектр исследованного образца коммерческого диоксида олова SnO₂. Результаты показывают, что *M*₅ (*3d*_{5/2})-край поглощения олова в SnO₂ находится при энергии 489.9 eV. Положение второго края поглощения Sn *M*₄ (*3d*_{3/2}) при 498.4 eV соответствует величине спин-орбитального расщепления уровней *M*₄ и *M*₅ металлического Sn (8.4 eV). Каждый из краев поглощения представляет собой структуру из трех пиков, однако наибольшей интенсивностью, контрастностью и надежностью для интерпретации обладает *M*₅-край с пиками при энергиях 491.2, 493.3 и 495.6 eV.

О *K* (O *1s*)-спектры поглощения XANES (рис. 6, *a*) отражают переходы с остовного *1s*-уровня кислорода на свободные *p*-состояния в зоне проводимости. Структура спектра четко выражена и представляет собой два пика:

первый — при энергии 533.8 eV, второй пик имеет сложную структуру с особенностями при энергиях 536.7, 538.3, 540.1 и 541.0 eV.

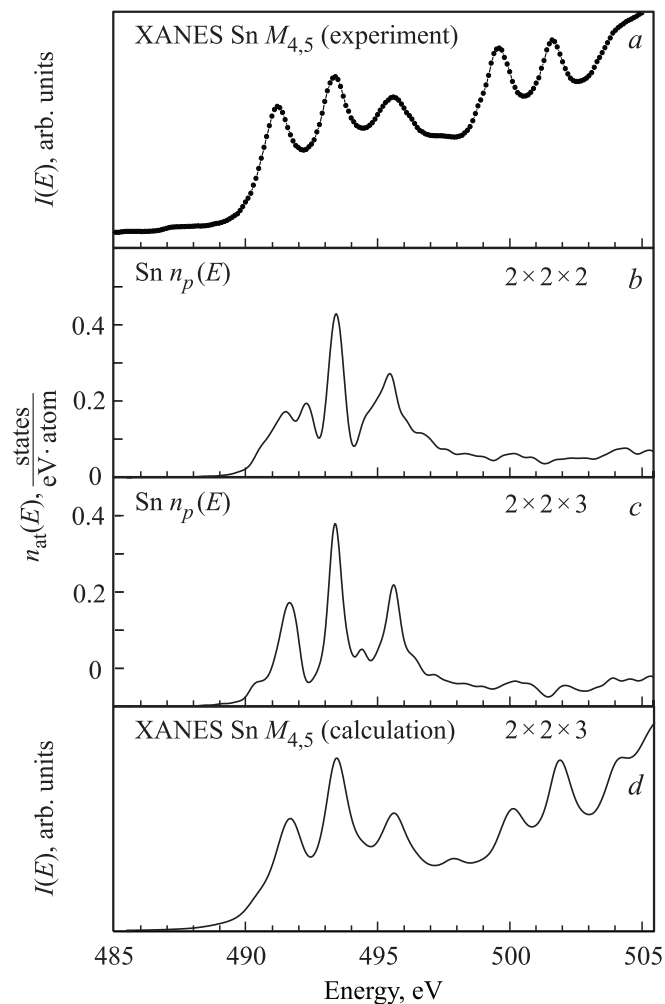


Рис. 5. Экспериментальный Sn *M*_{4,5} XANES-спектр диоксида олова (*a*), рассчитанные ПЭС *p*-состояний атома Sn для суперячеек 2 × 2 × 2 (*b*) и 2 × 2 × 3 (*c*) и рассчитанный Sn *M*_{4,5} XANES-спектр для суперячейки 2 × 2 × 3 (*d*).

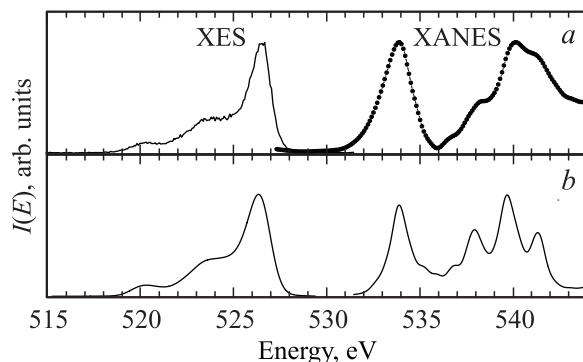


Рис. 6. O *K*-край рентгеновского эмиссионного и абсорбционного спектров. *a* — XES (эксперимент [10]), XANES (наш эксперимент); *b* — расчет XES для элементарной ячейки и XANES для суперячейки 2 × 2 × 3.

Сравнивая рассчитанную нами парциальную плотность Sn p -состояний для кристалла в невозбужденном состоянии (рис. 3, *b*) с экспериментом (рис. 5, *a*) и другими расчетами [10,11], можно заключить, что результаты моделирования достаточно хорошо согласуются друг с другом, но имеют одинаковое и значительное расхождение с экспериментальным спектром. Это относится и к p -состояниям кислорода: рассчитанная нами кривая (рис. 3, *c*) близка к теоретическим результатам, полученным в [10,11], но существенно отличается от эксперимента (рис. 6, *a*).

Очевидно, что для более корректного сравнения результатов расчета с экспериментом для зоны проводимости желательно вычислять непосредственно XANES-спектры с учетом возбужденных состояний. С целью повышения адекватности моделирования рентгеновского поглощения нами был проведен расчет электронной структуры SnO₂ с учетом остоной дырки описанным выше способом. Были вычислены плотности электронных p -состояний, а также соответствующие им XANES-спектры $M_{4,5}$ -края олова и K -края кислорода. При расчете $M_{4,5}$ -спектров олова использовались суперъячейки SnO₂ размером $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 3$ и $3 \times 3 \times 3$ с остоной дыркой на $3d_{5/2}$ -уровне. Полученные в рамках такого моделирования плотности p -состояний олова в зоне проводимости для суперъячеек $2 \times 2 \times 2$ и $2 \times 2 \times 3$ совмещены с экспериментальным спектром по положению главного пика при 493.3 eV и приведены на рис. 5, *b* и *c* соответственно. Как видно, форма кривой плотности p -состояний олова в обоих случаях претерпела существенные изменения по сравнению с плотностью состояний для невозбужденной структуры (рис. 3) и приблизилась к экспериментальной (рис. 5, *a*).

Увеличение размера суперъячейки приводит к значительному изменению формы первого пика (при 498.4 eV) рассчитанной кривой. Из сдвоенного он становится одинарным, а его интенсивность увеличивается в 1.5 раза. Оставшаяся часть спектра меняется незначительно. Нами было установлено, что последующее увеличение размера суперъячейки до $3 \times 3 \times 3$ не приводит к заметным изменениям в распределении плотности Sn p -состояний. Поэтому в дальнейшем мы приводим результаты, полученные для суперъячейки размера $2 \times 2 \times 3$. Отметим, что форма такой суперъячейки близка к кубической с ребром $\sim 9.5 \text{ \AA}$, этого оказывается достаточно для исключения взаимодействия соседних атомов с остоными дырками друг с другом по всем направлениям и, следовательно, для улучшения согласия с экспериментом.

Рассчитанный XANES-спектр Sn $M_{4,5}$ приведен на рис. 5, *d*. При этом мы учли экспериментальную величину расщепления 8.4 eV между M_5 - и M_4 -краями, соотношение их интенсивностей, равное 3:2, и ширину остоного $3d_{5/2}$ -уровня, равную 0.5 eV. Как видно, теоретическая кривая очень хорошо согласуется с экспериментальной как по форме, так и по положению основных особенностей.

На рис. 6, *a* $O K$ -эмиссионный спектр XES для SnO₂ из работы [10] совмещен в единой энергетической шкале с полученным нами XANES K -спектром поглощения кислорода. Рассчитанные XES- и XANES-спектры кислорода (рис. 6, *b*) совмещены с экспериментальными спектрами по положению главного максимума валентной зоны и первого максимума зоны проводимости соответственно. Расчет XES-спектра проводился для основного состояния SnO₂. В расчете XANES-спектра для возбужденного состояния использовалась суперъячейка $2 \times 2 \times 3$ с остоной дыркой на $1s$ -уровне атома кислорода. Ширина остоного $1s$ -уровня выбиралась равной 0.1 eV. Видно, что, как и в случае $M_{4,5}$ -края олова, использование остоной дырки в расчете XANES K -спектра также позволяет получить хорошее согласие результатов теории и эксперимента в энергетической области, соответствующей зоне проводимости.

5. Заключение

Таким образом, в работе показано, что моделирование XANES-спектров олова и кислорода в диоксиде олова в рамках метода ЛППВ с использованием суперъячейки и остоной дырки позволяет получить практически полное согласие с экспериментом. При этом установлено, что достаточно использовать суперъячейку размером $2 \times 2 \times 3$. Результаты представленных расчетов и предлагаемые подходы к моделированию могут быть полезны при дальнейшем изучении электронного строения и прогнозировании свойств функциональных структур на основе SnO₂, в том числе его различных наноморф.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физической химии ВГУ А.В. Введенскому и И.В. Нечаеву.

Список литературы

- [1] K. Reimann, M. Steube. Solid State Commun. **105**, 649 (1998).
- [2] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya. Thin Solid Films **102**, 1 (1983).
- [3] S.U. Lee, W.S. Choi, B. Hong. Phys. Scripta T **129**, 312 (2007).
- [4] R.S. Niranjana, Y.K. Hwang, D.-K. Kim, S.H. Jung, J.-S. Chang, I.S. Mulla. Mater. Chem. Phys. **92**, 384 (2005).
- [5] N.S. Subramanian, B. Santhi, S. Sundareswaran, K.S. Venkatakrishnan. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. **36**, 131 (2006).
- [6] E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, Yu.A. Yurakov, O.A. Chuvenkova, V.M. Kashkarov, S.Yu. Turishchev, S.B. Kushev, A.N. Lukin. Thin Solid Films **515**, 6350 (2007).
- [7] E.P. Domashevskaya, O.A. Chuvenkova, S.V. Ryabtsev, Yu.A. Yurakov, V.M. Kashkarov, A.V. Shchukarev, S.Yu. Turishchev. Thin Solid Films **537**, 137 (2013).
- [8] A. Vomiero, M. Ferroni, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri. Nano Lett. **7**, 3553 (2007).
- [9] P. Blanca. Phys. Rev. B **48**, 15 712 (1993).

- [10] 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. *Phys. Rev. B* **85**, 165 319 (2012).
- [11] Y. Duan. *Phys. Rev. B* **77**, 045 332 (2008).
- [12] H.-J. Ahn, H.-C. Choi, K.-W. Park, S.-B. Kim, Y.-E. Sung. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9815 (2004).
- [13] S.O. Kucheyev, T.F. Baumann, P.A. Sterne, Y.M. Wang, T. van Buuren, A.V. Hamza, L.J. Terminello, T.M. Willey. *Phys. Rev. B* **72**, 035 404 (2005).
- [14] T. Nagata, O. Bierwagen, M.E. White, M.-Y. Tsai, J.S. Speck. *J. Appl. Phys.* **107**, 033 707 (2010).
- [15] C. McGuinness, C.B. Stagarescu, P.J. Ryan, J.E. Downes, D. Fu, K.E. Smith, R.G. Egdell. *Phys. Rev. B* **68**, 165 104 (2003).
- [16] M.S. Moreno, R.F. Egerton, J.J. Rehr, P.A. Midgley. *Phys. Rev. B* **71**, 035 103 (2005).
- [17] <http://www.alfa.com>
- [18] <http://database.iem.ac.ru/minicryst/>
- [19] K. Schwarz, P. Blaha. *Comp. Mater. Sci.* **28**, 259 (2003).
- [20] A. Rahman, K. Sköld, C. Pclizzari, S.K. Sinha, H. Flotow. *Phys. Rev. B* **14**, 3630 (1976).
- [21] J.P. Perdew, W. Yue. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [22] G. Duscher, R. Buczkoa, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides. *Ultramicroscopy* **86**, 355 (2001).
- [23] P. Mori-Sanchez, A.J. Cohen, W. Yang. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 146 401 (2008).
- [24] A. Schleife, J.B. Varley, F. Fuchs, C. Rödl, F. Bechstedt, P. Rinke, A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* **83**, 035 116 (2011).
- [25] J.M. Themlin, R. Sporcken, J. Darville, R. Caudano, J.M. Gilles, R.L. Johnson. *Phys. Rev. B* **42**, 11 914 (1990).
- [26] P.L. Gobby, G.J. Lapeyre. In: *Physics of semiconductors. Proc. XIII Int. Conf.* (1976). 150 p.