

01,03

Ab initio моделирование и синхротронные рентгеноспектральные исследования оксидов олова вблизи Sn L_3 -краев поглощения

© М.Д. Манякин, С.И. Курганский, О.И. Дубровский, О.А. Чувенкова,
Э.П. Домашевская, С.Ю. Турищев

Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: manyakin@phys.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 7 июня 2016 г.)

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований электронно-энергетического строения зоны проводимости оксидов олова. Методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) впервые рассчитана тонкая структура вблизи L_3 -краев поглощения олова (XANES) для монокристаллов металлического олова, монооксида олова, а также тетрагональной и орторомбической фаз диоксида олова. Тонкая структура спектров XANES сопоставлена с особенностями распределения локальной парциальной плотности состояний олова изученных соединений. Проведен совместный анализ результатов моделирования и экспериментальных рентгеновских синхротронных XANES Sn L_3 -спектров объемных коммерческих образцов металлического олова, оксидов SnO и SnO₂.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы, проекты № 1606, 757, задание № 3.1868.2014/К, при поддержке РФФИ и правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 16-42-360612 p_a.

1. Введение

Полупроводниковые материалы на основе оксидов олова широко применяются в различных областях современной технологии и индустрии [1]. Развитие микро- и нанотехнологий делает возможным получение принципиально новых низкоразмерных функциональных материалов на основе олова, таких как сверхтонкие нанослои и нитевидные нанокристаллы [2–4]. Благодаря проявлению квантово-размерных эффектов подобные структуры должны обладать уникальным набором электронных и оптических характеристик. Тщательное изучение особенностей электронно-энергетического строения олова и его различных оксидов способствует достижению прогресса в данной области. Для исследования электронного строения оксидов олова часто применяется экспериментальный метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure — XANES), позволяющий получить информацию о плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости [5]. Результаты таких исследований приведены в большом числе источников [3,4,6], в которых, однако, рассматривается в основном Sn $M_{4,5}$ -край поглощения. Число же работ, в которых изучается XANES Sn L_3 -край поглощения, относительно невелико. Наиболее подробные результаты представлены в работах [7,8], в которых получены экспериментальные Sn L_3 -спектры для Sn, SnO и SnO₂, и в [9–11], где также приведены экспериментальные спектры некоторых нанобъектов. Однако в этих публикациях отсутствуют результаты теоретических расчетов подобных спектров, что затрудняет возможность

законченной интерпретации экспериментальных данных. Кроме того, нам не удалось обнаружить в научной литературе информации о Sn L_3 XANES-спектрах орторомбической фазы диоксида олова, хотя процессу получения и изучению свойств данной фазы посвящено значительное число работ, например [6,12].

Непосредственно расчеты Sn L_3 XANES-спектров в оксидах олова ранее не проводились, но известны работы, содержащие расчетные плотности электронных состояний олова в энергетическом интервале, соответствующем L_3 -краям [13,14]. Однако в этих статьях электронная структура рассматривается в более узком энергетическом интервале по сравнению с экспериментом, что осложняет проведение сравнительного анализа.

Возможность проведения успешных исследований электронного строения различных форм оксидов олова, в том числе наноструктур на их основе, методом XANES-спектроскопии напрямую связана с необходимостью надежного определения особенностей тонкой структуры спектров „эталонных“ материалов, в роли которых рассматриваются объемные образцы металлического олова и его стехиометрические оксиды. Настоящая работа направлена на решение этой проблемы путем проведения комплексного исследования электронного строения оксидов олова методами ab initio моделирования и спектроскопии рентгеновского поглощения XANES с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения. В данной работе впервые представлены результаты теоретических расчетов из первых принципов Sn L_3 -спектров рентгеновского поглощения в оксидах олова, включающие мало изученную к настоящему времени орторомбическую фазу диоксида олова.

Таблица 1. Характеристики структуры объектов моделирования

| Материал | Фаза | Пространственная группа симметрии | Параметры элементарной ячейки, Å | | |
|----------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------|----------|
| | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| β -Sn | Тетрагональная | $I4_1/amd$ | 5.8192 | 5.8192 | 3.1749 |
| SnO | » | $P4/nmm$ | 3.7989 | 3.7989 | 4.8410 |
| SnO ₂ (T) | » | $P4_2/mnm$ | 4.7390 | 4.7390 | 3.1877 |
| SnO ₂ (O) | Орторомбическая | $Pbcn$ | 4.737 | 5.746 | 5.279 |

2. Методика эксперимента

Экспериментальные рентгеновские спектры L_3 -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 в данной работе составляла свыше 100 nm при аппаратном уширении ~ 2 eV. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра составлял $\sim 10^{-8}$ Торр, энергия пучка и ток в кольце синхротрона 1 GeV и 160–260 mA 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 μ m.

Исследовались объемные эталонные материалы фирмы Alfa Aesar различного состава и вида. Образец Sn treated представляет собой металлическую фольгу состава 99,8% β -Sn, поверхность которой была механически очищена от присутствующего на ней слоя естественного оксида. Образец SnO представляет собой порошок черного цвета, частицы которого на 99,99% состоят из тетрагонального монооксида олова. Образец SnO₂ исследовался в виде небольших белых кусочков спеченного порошка, состоящего на 99,99% из тетрагональной фазы диоксида олова.

3. Метод расчета

Расчеты электронного строения металлического олова и его оксидов проводились в рамках теории функционала плотности методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ), реализованным в программном пакете Wien2k [15]. Учет обменно-корреляционной энергии проводился в обобщенном градиентном приближении (Generalized Gradient Approximation — GGA) [16]. При моделировании металлического олова β -Sn, тетрагонального монооксида олова SnO и тетрагональной фазы диоксида олова SnO₂ (T) использовались кристаллические параметры, приведенные в базе данных [17]. Для орторомбического диоксида олова SnO₂ (O) были взяты значения кристаллических параметров, рассчитанные в [18]. Характеристики кристаллической структуры

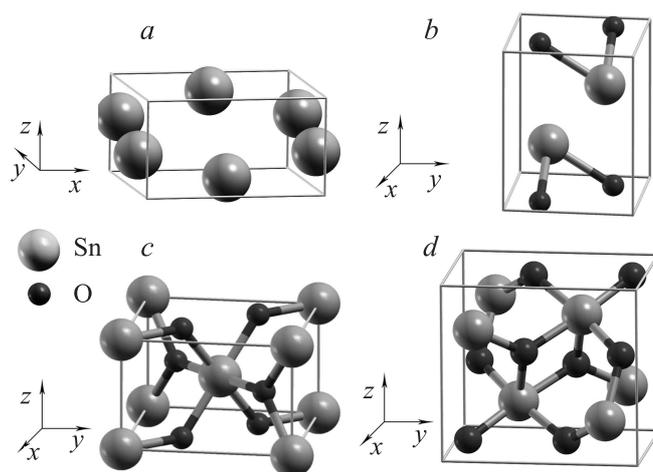


Рис. 1. Элементарные ячейки: *a* — β -Sn, *b* — SnO, *c* — SnO₂ (T), *d* — SnO₂ (O).

объектов моделирования приведены в табл. 1, а соответствующие им элементарные ячейки, использовавшиеся нами при расчете электронной структуры в основном энергетическом состоянии, изображены на рис. 1.

При вычислении Sn L_3 -спектров рентгеновского поглощения мы использовали суперъячейки размера $2 \times 2 \times 3$ для β -Sn, $3 \times 3 \times 3$ для SnO, $2 \times 2 \times 3$ для SnO₂ (T) и $2 \times 2 \times 2$ для SnO₂ (O), содержащие 1 атом олова с остовой дыркой [19] на уровне $2p^{3/2}$. При таком подходе важно, чтобы размеры суперъячеек позволили исключить взаимодействие атомов, содержащих остовные дырки, между собой. Это было показано нами ранее на примере расчета Sn $M_{4,5}$ XANES-спектра для объемного SnO₂ (T) [20]. Используемые в настоящей работе размеры суперъячеек удовлетворяют указанному требованию. Для корректного сопоставления с результатами эксперимента расчетные спектры были подвергнуты энергетическому размытию. При этом величина аппаратного уширения принималась равной 3 eV, а ширина остовного $2p^{3/2}$ -уровня — 2.5 eV [21].

4. Результаты и их обсуждение

Согласно дипольным правилам отбора, Sn L_3 -спектры рентгеновского поглощения отражают переходы элек-

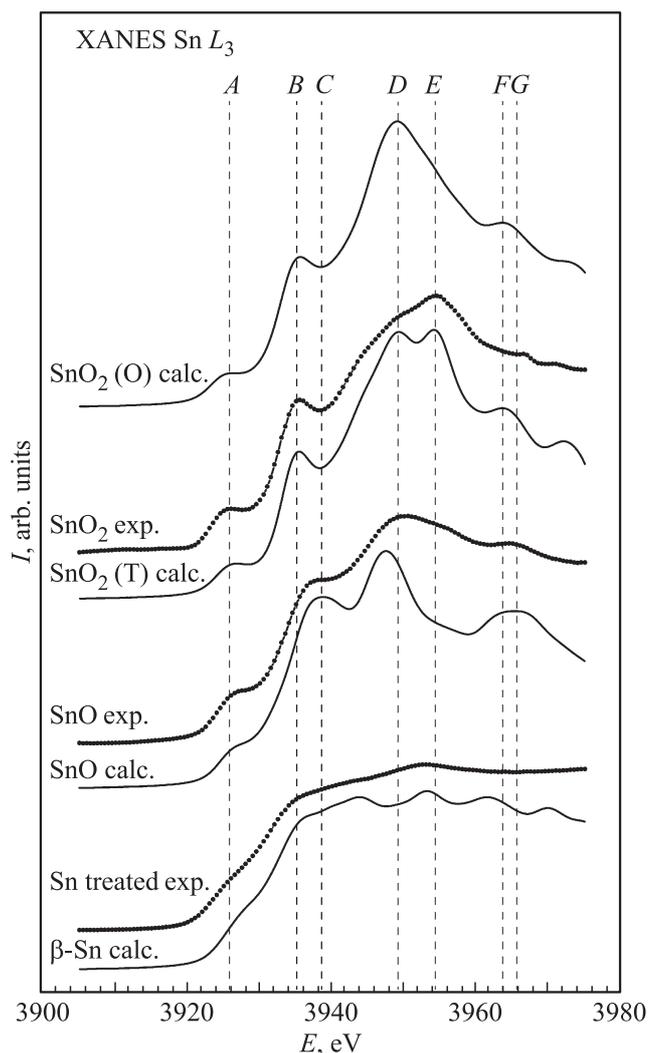


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (exp.) и рассчитанных (calc.) XANES Sn L_3 -спектров проанализированных образцов.

тронов с основных $2p^{3/2}$ -уровней атомов олова на свободные s - и d -состояния в зоне проводимости. Эти спектры энергетически локализованы в области рентгеновского излучения с энергиями квантов ~ 4000 eV, что существенно выше $M_{4,5}$ -краев поглощения олова [3,4,6] в ультрамягкой области (~ 490 eV). Благодаря этому они позволяют анализировать слои вещества толщиной ~ 100 nm от поверхности образца без его разрушения [8]. Из-за достаточно большого значения естественной ширины возбуждаемого основного Sn $2p$ -уровня (2.5 eV) спектральные кривые вблизи Sn L_3 -края поглощения характеризуются более слабо выраженной по сравнению с $M_{4,5}$ -краями тонкой структурой. Тем не менее положение энергетических особенностей и распределение относительных интенсивностей в ряду оксидов системы олово–кислород изменяются и требуют тщательного рассмотрения в каждом конкретном случае.

На рис. 2 приводится сравнение полученных нами рассчитанных и экспериментальных Sn L_3 -спектров. Рас-

четный спектр металлического олова β -Sn и экспериментальный спектр механически очищенной металлической фольги Sn treated по своей форме и положению основных энергетических особенностей хорошо согласуются друг с другом и с известными экспериментальными спектрами, приведенными в [7–9]. Край поглощения металла, являясь довольно пологим, начинается при энергии ~ 3920 eV. Затем в спектре наблюдается энергетическое плечо с точками перегиба при 3929.5 и 3935.5 eV. Далее, с возрастанием энергии, интенсивность поглощения изменяется незначительно.

Расчетный спектр Sn L_3 для монооксида олова достаточно хорошо согласуется с экспериментальным по форме и положению основных особенностей тонкой структуры. При энергии 3926.5 eV в спектре наблюдается небольшая ступень (энергетическая особенность A на рис. 2), а при энергии 3938.5 eV — локальный максимум (энергетическая особенность C на рис. 2), положения которых в расчете и эксперименте практически совпадают. Однако положение главного максимума в расчете (3947.4) и эксперименте (3950.5) различается на 3.1 eV, что возможно связано с доокислением поверхности частичек, формирующих порошок SnO, исследованный нами экспериментально. Положение особенности G при 3965.2 eV в расчете и эксперименте вновь совпадает.

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

Особый интерес представляет рассмотрение рассчитанного Sn L_3 -спектра для орторомбической модификации диоксида олова (рис. 2). Спектр орторомбического диоксида олова в области энергий ниже 3949 eV оказывается близок к спектру тетрагональной фазы SnO₂. В спектре SnO₂ (O) присутствуют характерные и для SnO₂ (T) пики A при 3926.5 и B при 3935.4 eV. 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 eV. Далее, с увеличением энергии интенсивность кривой поглощения уменьшается. При 3963.5 eV в спектре наблюдается небольшая особенность F, характерная также и для тетрагональной фазы диоксида.

Таким образом, оценивая всю совокупность данных, можно заключить, что спектры, полученные теоретическим путем, позволят более надежно интерпретировать экспериментальные данные о наличии той или иной фазы в образцах. В свою очередь, из этого вытекает несколько важных следствий. Во-первых, в дальнейшем при исследовании тонкой структуры экспериментальных спектров XANES Sn L_3 в различных реальных объектах системы олово–кислород в качестве эталонов уместно использовать модельные спектры, приведенные

Таблица 2. Связь спектральных особенностей и локальных парциальных плотностей состояний

| Энергетическая особенность спектра | Симметрия доминирующих состояний | Расчетные значения максимумов плотности доминирующих состояний, states/(eV · atom) | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|--|--------|----------------------|----------------------|
| | | β -Sn | SnO | SnO ₂ (T) | SnO ₂ (O) |
| 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 настоящей работе. Во-вторых, становится возможным перейти от рассмотрения особенностей тонкой структуры кривых поглощения к рассмотрению особенностей распределения парциальных плотностей незанятых электронных состояний в зоне проводимости исследуемых объектов.

В спектрах всех рассматриваемых материалов вблизи дна зоны проводимости (область энергий вблизи особенности A ~ 3920–3930 eV) доминирующими являются *s*-состояния атомов олова. При этом наш расчет показывает, что интенсивность пика плотности свободных Sn *s*-состояний, соответствующего особенности A в спектре поглощения, возрастает с увеличением степени окисления рассматриваемого образца (табл. 2). Поэтому в XANES-спектрах оксидов олова спектральная особенность A проявляется значительно ярче, чем в спектре металлического Sn. В области энергии свыше 3930 eV для всех рассматриваемых материалов доминирующими являются *d*-состояния атомов олова, а вклад *s*-состояний становится крайне незначительным.

В спектрах оксидов особенность A расположена в одной и той же энергетической области. В то же время особенности B и C разделены заметным интервалом, причем пик C в спектре SnO смещен в более высокоэнергетическую область. Пики B и C связаны со свободными Sn *d*-состояниями. Пик B в спектрах диоксида является однокомпонентным. В свою очередь, особенность C в спектре SnO образована за счет двух пиков в плотности *d*-состояний C₁ и C₂, разделенных интервалом 2.72 eV, что не просматривается в экспериментальном спектре порошка SnO, но хорошо согласуется с литературными данными [7,9].

Соответствующие главным максимумам спектров поглощения пики в плотности *d*-состояний расположены при энергиях ~ 3947.37, 3949.33 и 3954.05 eV для SnO, SnO₂ (O) и SnO₂ (T) соответственно. Эта разница в положении максимумов упрощает задачу анализа состава реальных многофазных образцов оксидов олова при сопоставлении 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 eV. Его тонкая структура также демонстрирует присутствие энергетических особенностей, характерных для других оксидных фаз. Это подтверждает высказанное нами ранее предположение о наличии субоксидов на поверхности частичек, формирующих порошок SnO, исследованный нами экспериментально [4,22].

В целом, сравнивая рассчитанные нами спектры локальных парциальных плотностей электронных состояний в зоне проводимости оксидов олова с известными литературными данными по моделированию [14], можно заметить хорошее согласие результатов. Отметим лишь тот факт, что 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 зависят 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 специфика 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 олово–кислород остается одинаковым и равным 6, однако различаются параметры, характеризующие специфику локального окружения атомов олова и кислорода. В тетрагональном SnO₂ 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 SnO₂ (O) атом олова также находится в октаэдрическом окружении 6 атомов кислорода, однако этот октаэдр искажен значительно сильнее, чем в случае SnO₂ (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 SnO₂ (T) (2.051 Å). Именно поэтому спектры SnO₂ (O) и SnO₂ (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 SnO₂ (T) и SnO₂ (O) отличается от соответствующих спектров металлического олова и его монооксида. Это делает возможным применение рассчитанных эталонных Sn L₃-спектров для контроля физико-химического состояния сложных образцов оксидов олова по методу, представленному в [23] для Sn M_{4,5}-краев поглощения.

5. Заключение

Впервые приводятся рассчитанные спектры XANES Sn L₃-края поглощения для тетрагональных фаз β-Sn, SnO, SnO₂ (T) и орторомбической фазы SnO₂ (O). Полученные теоретические и экспериментальные спектры поглощения объемных материалов системы олово–кислород, очень часто используемых в качестве эталонных, показывают достаточно высокую степень согласия как между собой, так и с известными литературными экспериментальными данными, что указывает на надежность полученных в настоящей работе результатов, а следовательно, и подходов, применяемых при проведении моделирования. Представленные в данной работе совместные результаты теоретических и экспериментальных рентгеноспектральных исследований будут способствовать

большей достоверности процесса обнаружения фаз и интерпретации их вкладов при анализе сложных реальных многофазных объектов системы олово–кислород.

Список литературы

- [1] M. Batzill, U. Diebold. *Progr. Surf. Sci.* **79**, 47 (2005).
- [2] S. Das, V. Jayaraman. *Progr. Mater. Sci.* **66**, 112 (2014).
- [3] 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).
- [4] О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, А.Е. Попов, Д.А. Коюда, Д.Н. Нестеров, Д.Е. Спиринов, Р.Ю. Овсянников, С.Ю. Турищев. *ФТТ* **57**, 145 (2015).
- [5] G. Bunker. *Introduction to XAFS*. Cambridge University Press, Cambridge (2010). 270 p.
- [6] Z. Chen, J.K. L. Lai, C.-H. Shek. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 231902 (2006).
- [7] Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai. *J. Electron Spectroscopy Related Phenomena* **135**, 155 (2004).
- [8] H. Hulme, F. Baxter, R.P. Babu, M.A. Denecke, M. Gass, A. Steuwer, K. Noren, S. Carlson, M. Preuss. *Corrosion Sci.* **105**, 202 (2016).
- [9] Y. Kwon, M.G. Kim, Y. Kim, Y. Lee, J. Cho. *Electrochem. Solid State Lett.* **9**, 1, A34 (2006).
- [10] D. Wang, X. Li, J. Yang, J. Wang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3535 (2013).
- [11] V.M. Jimenez, A. Caballero, A. Fernandez, J.P. Espinos, M. Ocana, A.R. Gonzales-Eliphe. *Solid State Ionics* **116**, 117 (1999).
- [12] Y.X. Chen, L.J. Campbell, W.L. Zhou. *J. Cryst. Growth* **270**, 505 (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**, 035404-1 (2005).
- [14] M.S. Moreno, R.F. Egerton, J.J. Rehr, P.A. Midgley. *Phys. Rev. B* **71**, 035103 (2005).
- [15] K. Schwarz, P. Blaha. *Comp. Mater. Sci.* **28**, 259 (2003).
- [16] J.P. Perdew, W. Yue. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [17] Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. Институт экспериментальной минералогии. РАН. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
- [18] F.E.H. Hassan, S. Moussawi, W. Noun, C. Salameh, A.V. Postnikov. *Comp. Mater. Sci.* **72**, 86 (2013).
- [19] G. Duscher, R. Buczko, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides. *Ultramicroscopy* **86**, 355 (2001).
- [20] С.И. Курганский, М.Д. Манякин, О.И. Дубровский, О.А. Чувенкова, С.Ю. Турищев, Э.П. Домашевская. *ФТТ* **56**, 1690 (2014).
- [21] М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. *Рентгеноспектральный справочник*. Наука, М. (1982). 376 с.
- [22] О.А. Чувенкова, Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, Ю.А. Юраков, Р. Овсянников, Yitao Cui, Jin-Young Son, Hiroshi Oji, С.Ю. Турищев. *Конденс. среды и межфазные границы* **16**, 513 (2014).
- [23] M.D. Manyakin, S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, O.A. Chuvenkova, E.P. Domashevskaya, S.V. Ryabtsev, R. Ovsyannikov, S.Yu. Turishchev. *Comp. Mater. Sci.* **121**, 119 (2016).