

XPS И XANES ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСЛОЕВ SnO_x

© 2008 г. Э. П. Домашевская¹, С. В. Рябцев¹, С. Ю. Турищев¹, В. М. Кашкаров¹,
Ю. А. Юраков¹, О. А. Чувенкова¹, А. В. Щукарев²

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

² Университет Умеа, SE-901 87 Умеа, Швеция

Поступила в редакцию: 25.06.2008 г.

Аннотация. Представлены результаты XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и XANES (X-ray absorption near edge structure) исследований нанослоев оксидов олова, полученных магнетронным распылением металла и последующего его окисления на воздухе при различных температурах. Показано, что при температуре отжига 240 °С в поверхностном слое образцов преобладающей фазой является монооксид олова. При увеличении температуры до 450 °С фазовый состав соответствует диоксиду олова. Обнаружена повышенная сорбционная способность образцов, окисленных при 450 °С. Полученная на основании совмещения данных XANES и XPS модель зонной структуры нанослоев SnO_x выявила наличие перекрестных переходов с энергией ~3.7 эВ в присутствии двух фаз SnO и SnO_2 . При поверхностном легировании нанослоев палладием наблюдаются Pd , PdO и PdO_2 , с наиболее интенсивной компонентой PdO . Многократное попеременное воздействие газов O_2 и H_2 приводит к исчезновению диоксида палладия и восстановлению PdO до металлического Pd . При объемном легировании нанослоев палладием в поверхностном слое наблюдаются PdO и PdO_2 , причем последний представлен двумя типами различных по размерам частиц.

Ключевые слова: фотоэлектронная спектроскопия, структура ближнего края спектра рентгеновского поглощения, оксиды олова, нанослой

ВВЕДЕНИЕ

Создание газочувствительных слоев для датчиков к различным видам газов с определенными заданными параметрами является достаточно актуальной задачей. Особый интерес представляют слои на основе оксида олова благодаря их высокой стабильности и чувствительности к широкому ряду газов при относительно низких рабочих температурах датчиков. При различных условиях получения содержание кислорода на поверхности пленок оксидов олова варьируется с образованием фаз различного состава от SnO до SnO_2 . Так как процессы переноса заряда в SnO и SnO_2 отличаются, то необходимо оптимизировать изменения стехиометрии во время процесса синтеза, чтобы получить стабильную систему для оптимальной работы сенсора. Комплексное применение методов исследований, а особенно анализ состава и структуры поверхности нанослоев очень важен для лучшего понимания механизма газочувствительных свойств. Именно характеристики электронного спектра валентной зоны и зоны проводимости определяют

электрические, оптические и другие физико-химические свойства нанослоев, полученных при варьировании технологических условий.

Ранее нами были исследованы нелегированные нанослои SnO_x методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической спектроскопии. Результаты ПЭМ показывают, что слои олова толщиной 30 нм на подложках $\text{KCl}(100)$ окисляются на воздухе полностью уже при температуре 200 °С с образованием двухфазной композиции высших оксидов — орторомбического и тетрагонального SnO_2 . Повышение температуры отжига до 600 °С не приводит к существенному изменению фазового состава нанослоев. В то же время с повышением температуры отжига происходит увеличение среднего размера зерна диоксидов олова обеих модификаций [1].

Однако анализ формы краев оптического поглощения оксидных пленок толщиной 30 нм на подложке плавленого кварца, полученных окислением в температурном интервале 220—750 °С показал три интервала ширины запрещенной зоны:

2.8 эВ; 3.5—3.7 и 4.5—4.8 эВ, соответствующие краям поглощения тетрагонального монооксида олова SnO и диоксида олова SnO_2 , соответственно. Кроме того, при низких температурах отжига (220—450 °С) в нанослоях наблюдается максимум поглощения при ~3.6 эВ, который связан с дефектными состояниями, обусловленными наличием кислородных вакансий нестехиометрического диоксида SnO_x . С увеличением температуры отжига слоёв металлического олова на воздухе, недостаток кислорода в плёнках SnO_x восстанавливается, и максимум при энергии 3.6 эВ постепенно исчезает, переходя в линейный участок [2].

Таким образом, поведение оптических спектров в области краев поглощения для нанослоев на подложках кварца дает более сложную информацию в зависимости от изменения состава оксидных плёнок, чем данные ПЭМ.

Целью данной работы является совместное исследование занятых и свободных состояний валентной зоны и зоны проводимости методами XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) и XANES (X-ray absorption near edge structure) нанослоев SnO_x , полученных в широком температурном интервале отжига, на основании которых предлагается зонная модель в нанослоях SnO_x , объясняющая оптические переходы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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. Толщина нанослоев составила 30 нм. 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. Часть образцов, минуя первую стадию окисления, медленно нагревались до 170 °С и отжигались при этой температуре в течение 1 часа.

Легирование образцов палладием производилось двумя способами. При получении образцов, легированных по всей толщине нанослоя, одновременно с материалом мишени распылялись вставки металла-допанта, помещаемые в зону эрозии мишени. Площадь этих вставок подбиралась таким образом, чтобы с учетом относительных скоростей катодного (магнетронного) распыления количество металла-допанта в пленке составляло 3—5 ат. %.

Поверхностно легированные образцы получали термическим напылением Pd на предварительно окисленный при 650 °С слой олова. На слой SnO_x было нанесено $1 \div 5 \times 10^{16}$ (≈ 10 монослоев или 15 Å) атомов металла на 1 см^2 поверхности.

Часть поверхностно легированных образцов подвергалась воздействию кислорода и водорода для стабилизации островковой структуры металлов. Для этого образцы помещались в специальную камеру, куда попеременно впускался водород и кислород, что приводило к фрагментации полуплоского слоя металла-допанта. В результате тренировок были получены так называемые тренированные образцы с островковыми металлическими частицами на поверхности полупроводникового слоя SnO_x .

Остовные уровни были сняты на монохроматическом $\text{Al } K_\alpha$ -излучении XPS спектрометра фирмы KRATOS (университет г. Умея, Швеция). Мощность излучения 150 Вт, аппаратное разрешение ~1.5 эВ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) валентных и субвалентных электронов были получены с использованием синхротронного излучения на синхротроне SRC Университета Мэдисон, Висконсин (США) на канале MARK V, работающем в диапазоне энергий 32—900 эВ, при потоке фотонов 10^{12} — 10^{13} фот./сек, токе накопителя 200 мА и энергии 800 МэВ. Вакуум в аналитической камере поддерживался на уровне 10^{-10} Торр. XPS спектры получены в интервале энергий 0—35 эВ при облучении фотонами с $h\nu = 80$ эВ. Аппаратурное уширение составляло ~1 эВ. Глубина анализа при энергиях квантов СИ $h\nu \sim 100$ эВ составляла порядка 1 нм.

Исследования методом ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure) XANES проводились на Российско-Германском канале синхротрона BESSY-II (Берлин). Использовалась решетка с 1200 штрихов/мм, работающая в области энергий 70—1500 эВ. Ток накопителя составлял ~100÷250 мА, что обеспечивало интенсивность излучения на выходе решетки $2.5 \cdot 10^{11}$ фот./сек. Энергетическое разрешение составляло ~0,2 эВ. Вакуум в аналитической камере поддерживался на уровне $5 \cdot 10^{-9}$ ÷ 10^{-10} Торр. Проводился счет вылетающих электронов при напряжениях на сетке канального умножителя ~5 В. Глубина анализа при энергиях квантов СИ $h\nu \sim 100$ эВ составляла порядка 5 нм.

XPS ИССЛЕДОВАНИЯ

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит перевод связанного

электрона с основного уровня или валентной зоны в свободное состояние посредством возбуждающих моноэнергетических фотонов. Поскольку энергии связи электронов в атомах твердого тела хорошо известны и различны для каждого элемента, их измерение позволяет определить химический состав поверхности различных материалов.

Соответствующее уравнение сохранения энергии имеет вид:

$$h\nu = E_{\text{кин}} + E_{\text{св}} + \phi_{\text{спек}},$$

где $h\nu$ — энергия возбуждающих фотонов; $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия электрона, покидающего образец; $E_{\text{св}}$ — энергия связи электрона внутри атома; $\phi_{\text{спек}}$ — работа выхода материала спектрометра.

При изучении твердых тел энергии связи измеряются по отношению к уровню Ферми. Вследствие термодинамического равновесия уровни Ферми образца и спектрометра выравниваются. Таким образом, энергия связи может быть определена по отношению к общему уровню Ферми соотношением $E_{\text{св}} = h\nu - E_{\text{кин}} - \phi_{\text{спек}}$. Обычно $\phi_{\text{спек}}$ считается неизменной и учитывается по измерению энергии связи реперной линии.

Интерпретация спектров проводится в соответствии с формулой, связывающей распределение интенсивности $I(E)$ с интегральной плотностью состояний $n(E)$:

$$I(E) = \sigma_{nl}(E) \cdot n(E),$$

где сечение фотоионизации

$$\sigma_{nl} \sim \left| \int \Psi_p^* \left| \frac{\hat{r}}{r} \right| \Psi_{nl} V \right|^2,$$

Ψ_p — волновая функция свободного фотоэлектрона, выбитого квантом $h\nu$ из связанного состояния Ψ_{nl} [3].

ОСЛОВНЫЕ УРОВНИ

На рис. 1 и 2 представлены обзорные спектры XPS нанослоев олова отожженных при 450 и 650 °C, соответственно. Для дальнейшего анализа химического состояния элементов, образующих нанослой оксидов олова, выбраны следующие линии основных уровней $\text{Sn } 3d_{5/2}$, $\text{O } 1s$, $\text{N } 1s$ и $\text{C } 1s$. В легированных палладием образцах к указанным линиям добавляется линия $\text{Pd } 3d_{5/2}$. Результаты XPS анализа показали, что увеличение температуры отжига от 450 до 650 °C не приводит к изменению состава и энергий связи основных линий олова и кислорода в этих образцах (табл. 1).

Изменение температуры отжига также не влияет на форму трехкомпонентной линии $\text{O } 1s$ и однокомпонентных линий спиндублета $\text{Sn } 3d_{5/2}$ и $\text{Sn } 3d_{3/2}$.

На рис. 3 и 4 представлены обзорные спектры поверхностно легированных нанослоев, нетренированных и тренированных в газах. Результаты исследования не отмечают изменений в энергиях связи уровней олова и кислорода при поверхностном легировании. В нетренированном образце, легированном палладием поверхностно, обнару-

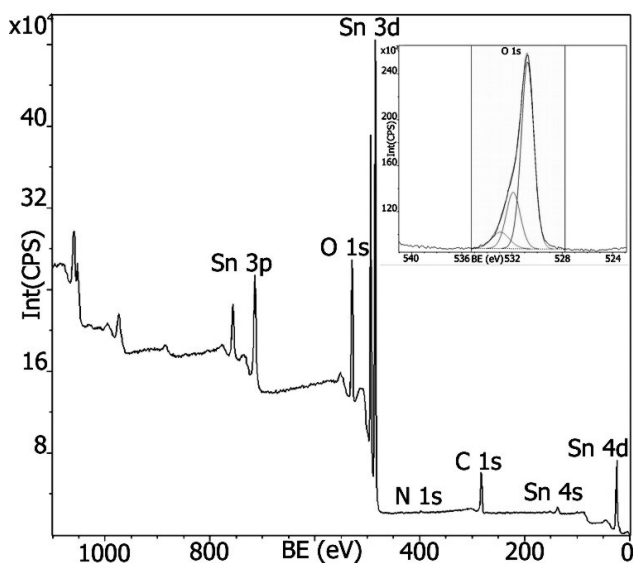


Рис. 1. Обзорный спектр нанослоев SnO_x отожженных при 450 °C.

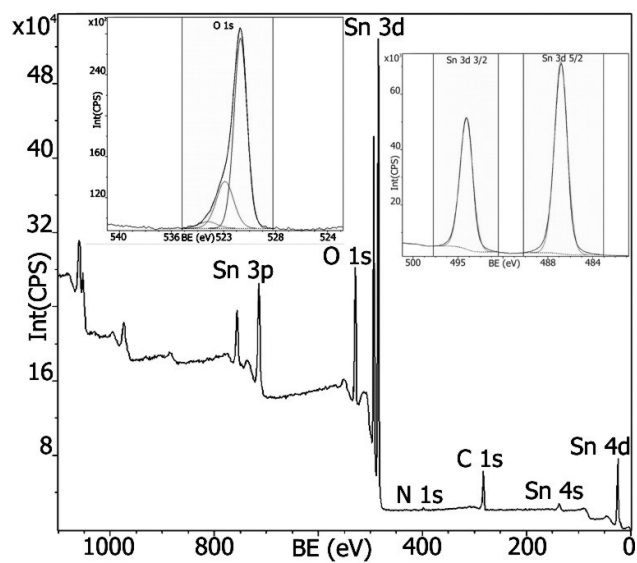
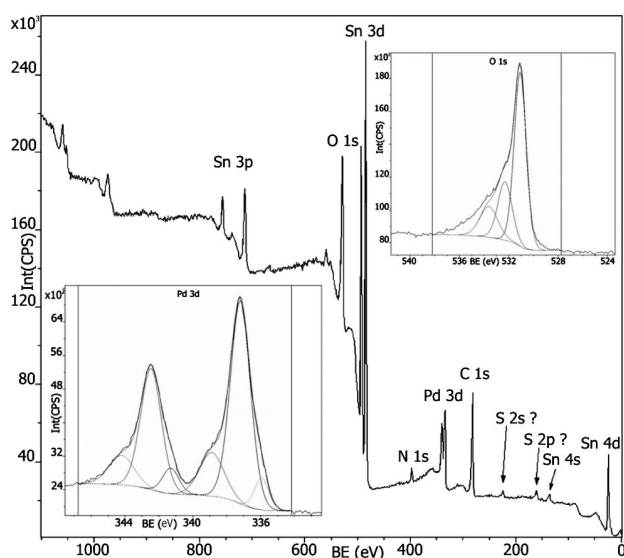
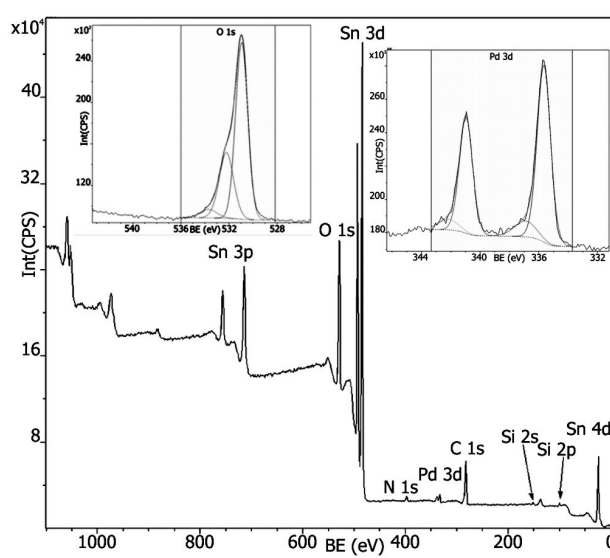


Рис. 2. Обзорный спектр нанослоев SnO_x отожженных при 650 °C.

Таблица 1

Результаты XPS анализа нанослоев SnO_x

Line	SnO_x (450 °C)	SnO_x (650 °C)	SnO_x (650 °C)/Pd пов. не трен.	SnO_x (650 °C)/Pd пов. трен.	SnO_x /Pd об. (450 °C)	SnO_x /Pd об. (650 °C)
	BE, eV	BE, eV	BE, eV	BE, eV	BE, eV	BE, eV
C 1s	283.2					
	285.0	285.0	285.0	285.0	285.0	285.0
	286.2	286.3	286.3	286.4	286.4	286.4
	287.6	287.6	288.4	287.9	287.6	287.8
	288.8	288.9		289.1	288.9	289.0
O 1s	530.8	530.7	531.1	531.0	530.8	530.8
	531.9	531.9	532.3	532.3	532.1	532.1
	532.9	533.2	533.6	533.7	533.5	533.7
Sn 3d 5/2	487.0	486.8	487.2	487.1	486.9	486.9
Pd 3d 5/2	no	no	335.9	335.7	bdl	336.9
			337.2	336.9		338.1
			338.9			339.0
N 1s	399.9	399.9	400.0	400.2	400.0	399.9
			Traces of Sulphur	Traces of Si	bdl-below detection limit	

Рис. 3. Обзорный спектр поверхностно легированных нетренированных нанослоев SnO_x/Pd .Рис. 4. Обзорный спектр поверхностно легированных тренированных нанослоев SnO_x/Pd .

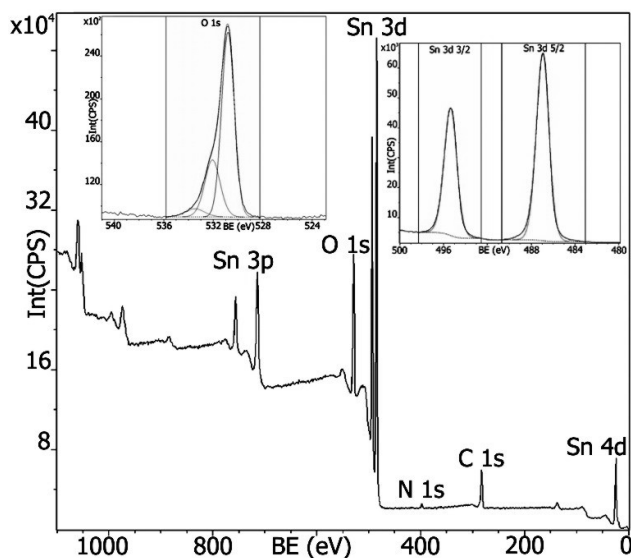


Рис. 5. Обзорный спектр нанослоев SnO_x объемно легированных Pd и отожженных при 450 °C.

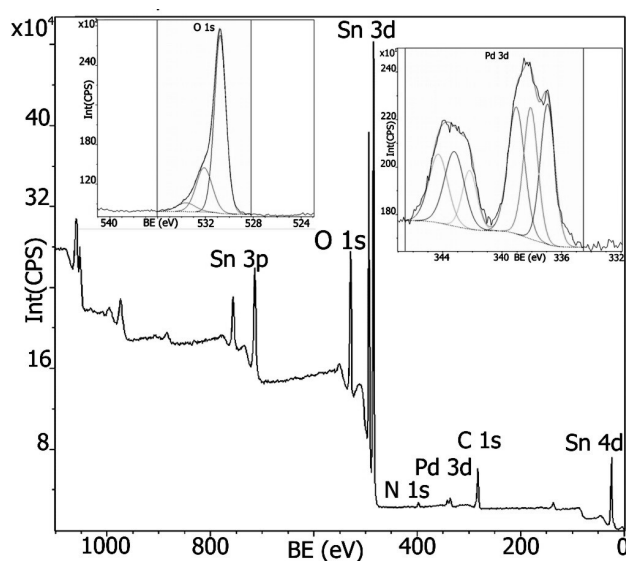


Рис. 6. Обзорный спектр нанослоев SnO_x объемно легированных Pd и отожженных при 650 °C.

жены следы серы, а в образце, тренированном в газах, следы кремния (табл. 1).

На рис. 5 и 6 представлены обзорные спектры нанослоев олова объемно легированных палладием и отожженных при 450 и 650 °C, соответственно. Энергии связей Sn 3d и O 1s в этих образцах также не отличаются от нелегированных образцов. Линия O 1s по-прежнему остается трехкомпонентной, линия Sn 3d_{5/2} не изменяет своего энергетического положения. В образцах отожженных при 450 °C 3d линии палладия не наблюдается эти линии Pd 3d_{5/2} и 3d_{3/2} появляются в объемно легированных образцах, отожженных при более высоких температурах 650 °C (см. табл. 1).

Сравнение энергий связи остовных 3d уровней олова, 1s кислорода и 1s азота во всех исследованных образцах показало, что все эти уровни сдвинуты в сторону больших энергий связи в поверхностно легированных нетренированных и тренированных нанослоях (табл. 1).

Энергия связи Sn 3d колеблется в пределах 486,8—487,2 эВ (табл. 1) к оксидам олова не зависит от температуры отжига и способа легирования образца. К сожалению, имеющиеся в нашем распоряжении литературные данные по энергиям связи остовных уровней Sn 3d_{5/2} для SnO ($E_{\text{св}} = 487,1$ эВ [4], 487,4 [5]) и SnO₂ ($E_{\text{св}} = 487,01$ эВ [6], 486,8 эВ [7]) показывают, что эти значения фактически совпадают и не дают возможности различить фазы SnO и SnO₂. Поэтому в дальнейшем при исследовании механизмов образования связей олова с кислородом

мы предприняли попытку проследить за поведением линии Sn 4d субвалентных электронов.

1s линия кислорода во всех образцах имеет три компоненты с энергиями связи в пределах 530,7—533,7 эВ (табл. 1), которые могут относиться к решеточному кислороду (530,6 эВ [5], 530,5 эВ [8]), O⁻ и OH⁻ (531,3 эВ [8], 531,8 эВ [9]) и O₂²⁻ (532,7 эВ [8]), а также адсорбированной воде (533,7 и 533,4 эВ [10]).

Во всех исследуемых образцах 1s состояние азота с энергией связи 399,9—400,2 эВ (табл. 1) можно отнести к адсорбированному атомарному азоту (398,3—399,4 эВ), либо адсорбированной молекуле NO (400,0—401,6 эВ) [11].

Анализ 1s линии углерода всех образцов показал, что состояния с энергией связи в пределах 283,2—288,9 эВ (табл. 1) образованы различными связями углерода поверхностных углеводородных загрязнений образцов: C—C, C—H (285,24—285,11 эВ); органических кислот и сложных эфиров, O=C—OH, O=C—OC (287,5 эВ), кетонах, C=O, O—C—O (286,5 эВ), а также может быть связан с избыточной зарядкой образца (283,31 эВ) [10].

В легированных палладием образцах 3d линии Pd имеют несколько компонент разложения с энергией связи в пределах 335,7—339,0 эВ. Так, в поверхностно легированном нетренированном образце наблюдаются три состояния 335,9, 337,2 и 338,9 эВ. После тренировки этих образцов в газах остается лишь два состояния с меньшими энергиями связи 335,7 и 336,9 эВ, причем первое преоб-

ладает. Совершенно другая ситуация наблюдается в объемно легированных образцах. На поверхности объемно легированных образцов, отожженных при $T = 450^\circ\text{C}$, палладий не обнаруживается. И лишь при повышении температуры отжига до 650°C палладий диффундирует на поверхность, и обнаруживается в трех состояниях с энергиями связи: 336,9, 338,1 и 339,0 эВ.

Литературные данные показывают, что металлический палладий имеет энергию связи $E_{\text{св}} = 335,5$ [12, 13], в монооксиде палладия $E_{\text{св}} = 336,1\text{—}337,1$ эВ [12] и диоксиде палладия $E_{\text{св}} = 337,7\text{—}339,3$ эВ [12—14]. Образование диоксида палладия связано с взаимодействием палладия с воздухом, содержащим пары воды, в результате чего палладий взаимодействует с гидроксильными группами, сформированными при каталитической реакции между водородом, растворенным в палладии, и кислородом [15]. Таким образом, сравнение наших данных по энергии связи (см. табл. 1) с литературными данными показывает, что при поверхностном нанесении палладия он после нахождения на воздухе окисляется до PdO ($E_{\text{св}} = 337,2$ эВ) и PdO_2 ($E_{\text{св}} = 338,9$ эВ). Не окисленным остается лишь небольшое количество металлического палладия ($E_{\text{св}} = 335,9$ эВ). После тренировки в атмосфере водорода и кислорода палладий восстанавливается до металлического состояния, однако небольшое количество монооксида палладия остается. В случае объемного легирования палладий в матрице SnO_2 присутствует лишь в окисленном состоянии, образуя монооксид (336,9 эВ) и диоксид палладия (338,1 и 339,0 эВ). Наличие очень широкого двухкомпонентного профиля $3d$ Pd при больших энергиях связи (338,1 и 339,0 эВ), скорее всего, свидетельствует о наличии в матрице SnO_2 двух типов различных по размерам частиц PdO_2 . Это соответствует тенденции сдвига в сторону больших энергий связи при увеличении дисперсности [16].

ВАЛЕНТНЫЕ И СУБВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Для исследования механизма образования связей кислорода с металлическим оловом при образовании оксидов мы наблюдали за состояниями субвалентной $4d$ оболочки Sn. Sn $4d$ линии имеют существенно меньшую энергию связи. Значение энергий фотонов синхротронного излучения $h\nu = 80$ эВ, облучающего поверхность образцов, соответствует максимальному сечению фотоэмиссии $4d$ электронов, обладающих кинетической энергией ~ 55 эВ [17]. Поэтому в спектрах, приведенных

на рис. 7, наиболее интенсивным максимумом является пик, соответствующий неразрешенным $4d_{5/2,3/2}$ уровням спин-дублета. Следующей по интенсивности в спектрах XPS является широкая полоса валентных состояний $\text{Sn } 5s,p + \text{O } 2p$, положение главного максимума которой приходится на интервал энергий связи 6,0—7,2 эВ. Величина спин-орбитального расщепления для Sn $4d_{5/2,3/2}$ уровней, по литературным данным, составляет ~ 1 эВ [18]. Однако, ввиду недостаточного разрешения используемого оборудования канала синхротрона SRC, уровни $4d_{5/2}$ и $4d_{3/2}$ на спектрах XPS образуют один пик с особенностью на левом склоне, полуширина которого составляет около 2,2 эВ. Энергия связи этого пика колеблется в интервале 26,3—26,8 эВ.

Такое значение энергии связи Sn $4d$ хорошо совпадает с литературными данными как для SnO_2 26,6 эВ, так и для SnO 26,5 эВ, приведенными в базе данных [18]. Таким образом, повторяется ситуация, наблюдаемая нами ранее в базе данных для основных Sn $3d_{5/2}$ -уровней для SnO и SnO_2 . Поскольку значения энергий связи Sn $4d$ для SnO и SnO_2 практически совпадают, то отсутствует возможность точно определить фазовый состав поверхностного слоя по положению наиболее интенсивного пика XPS. Тем не менее, имеющиеся данные позволяют заключить, что поверхностный слой даже неотожженных образцов содержит лишь оксиды олова, поскольку в металлическом олове Sn $4d$ линия имеет значение $E_{\text{св}} = 24$ эВ [18].

Кроме того, сравнение с литературными данными [19] показывает, что положение главного пика валентных состояний $\text{O } 2p$ ближе всего к стехио-

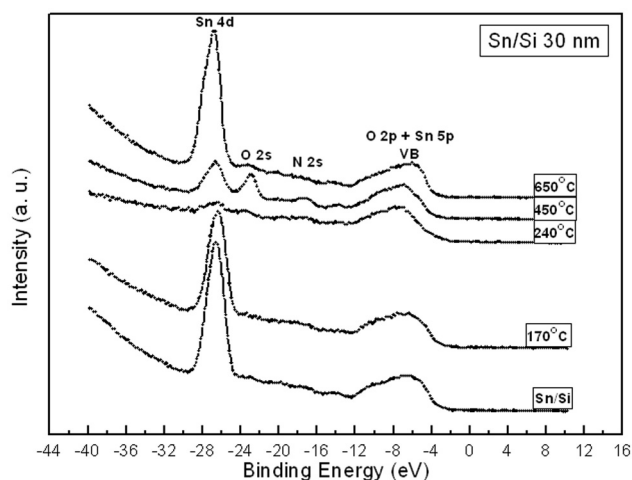


Рис. 7. XPS спектры нанослоев Sn/Si толщиной 30 нм, отожженных при различных температурах.

метрическому SnO_2 в образце толщиной 30 нм, отожжённом при 650 °С.

Результаты, приведенные на рис. 7, показывают, что в образце, отожженном при 450 °С, появляется довольно заметный пик при энергии связи 23,5 эВ, который относится к O 2s состояниям не связанного с оловом кислорода [20], поскольку имеющиеся литературные данные, относящиеся к окислению как монокристаллов, так и тонких пленок Sn, свидетельствуют о том, что связанный кислород практически не проявляет O 2s состояний в XPS [19].

В пользу адсорбированного кислорода из воздуха свидетельствует и тот факт, что появление достаточно интенсивного пика O 2s также сопровождается появлением слабого максимума при энергии ~18 эВ, который соответствует состоянию N 2s азота, содержащегося в атмосфере воздуха, с которым контактировали все образцы перед помещением в аналитическую камеру XPS. Обзорные XPS спектры образцов отожженных при 450 и 650 °С снятые на спектрометре KRATOS подтверждают наличие азота и кислорода на поверхности исследуемых образцов (см. табл. 1). Таким образом, поверхность образцов окисленных при 450 °С обладают повышенной сорбционной способностью к окружающей атмосфере.

Поверхностное и объёмное легирование палладием производилось при температурах 450 и 650 °С. Первая температура была выбрана в предположении особых сорбционных свойств нанослоев, проявляемых в области температур 400—450 °С, а вторая температура связана с наиболее полным окислением поверхности и близости её состава к стехиометрическому SnO_2 .

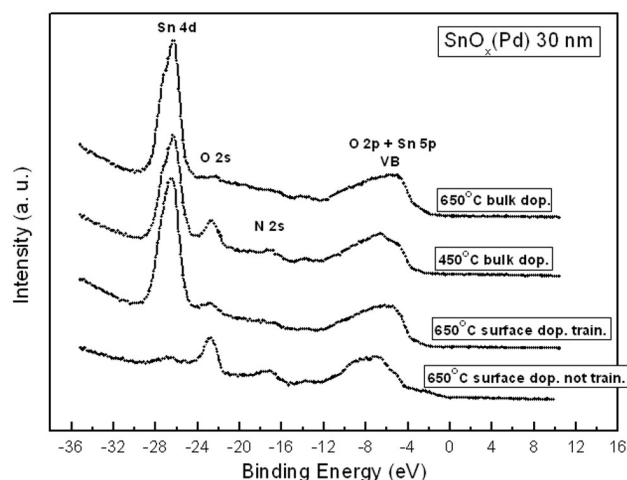


Рис. 8. XPS спектры нанослоев SnO_x объёмно и поверхностно легированных палладием.

XPS спектры нанослоев, легированных палладием, представлены на рис. 8. В поверхностно легированном $\text{SnO}_x(\text{Pd})_{\text{пов}}$ не тренированном образце практически отсутствует пик Sn 4d, в валентной зоне отражается лишь распределение 4d(s) состояний палладия. При таком нанесении палладия на SnO_x в спектре XPS появляется очень интенсивный O 2s пик, обусловленный высокой сорбционной способностью палладия.

Наряду с ним появляется заметный максимум N 2s состояний. Намёки на слабый Sn 4d пик в XPS этого образца могут свидетельствовать о несплошности покрывающего слоя Pd. Тренировка этого образца в сменяющейся атмосфере O_2 и H_2 приводит к появлению интенсивного Sn 4d пика, а также изменению формы валентных состояний, близкой к стехиометрическому SnO_2 . Кроме того, пик N 2s практически исчезает, тогда как пик O 2s несвязанного кислорода остаётся достаточно заметным, но менее интенсивным чем в нетренированном образце (рис. 8).

В спектре объёмно легированного образца $\text{SnO}_x(\text{Pd})_{\text{об}}$, отожжённом при 450 °С, наблюдаются наряду с интенсивным пиком 4d-состояний олова достаточно интенсивный пик 2s-состояний кислорода, сопровождаемый слабым пиком N 2s, которые практически исчезают в образце отожжённом при 650 °С. Sn 4d состояния становятся доминирующими и форма спектра валентной зоны практически соответствует стехиометрическому SnO_2 [19] 450 °С.

XANES ИССЛЕДОВАНИЯ

Известно, что распределение плотности незанятых состояний в зоне проводимости описывается спектрами поглощения [21]. В нашем случае сведения о распределении состояний в зоне проводимости получены на основе спектральной зависимости квантового выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей $\chi(\lambda)$. Дело в том, что, вблизи краёв поглощения [21], $\chi(\lambda)$ пропорционален коэффициенту поглощения $\mu(\lambda)$, то есть спектральный ход участков спектра квантового выхода фотокатода подобен спектральному ходу материала фотокатода, спектр поглощения которого нас интересует. Коэффициент поглощения:

$$\mu(E) \sim \sum_k |M_{kc}|^2 \delta(E - E_k) \quad (14),$$

где

$$M_{kc} = \int \psi_k^* H' \psi_c dt \quad (15)$$

матричный элемент вероятности перехода электрона с основного уровня с волновой функцией ψ_c в состояния в зоне проводимости с волновой функцией ψ_k , H — оператор возмущения, k — совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения энергии E_c и собственные волновые функции ψ_k .

В то же время пропорциональность $\chi(\lambda)$ величине $\mu(\lambda)$ следует из

$$\chi = \frac{[1 - R(Q)]hc}{4E\lambda} \frac{\mu}{\sin Q}, \quad (21)$$

где χ — выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей, Q угол падения рентгеновского пучка на поверхность фотокатода, μ — линейный коэффициент ослабления пучка в веществе фотокатода, $R(Q)$ — коэффициент отражения от внешней границы фотокатода, который при самых маленьких Q становится отличным от нуля и стремится к единице при дальнейшем уменьшении Q (полное внутреннее отражение), E — энергия, приходящаяся в среднем на один подвижный электрон, λ — длина волны рентгеновского излучения или синхротронного излучения.

На рис. 9. приведены K -спектры поглощения кислорода XANES тонкопленочных структур Sn/Si(100) толщиной 30 нм. Основные структурные особенности $O K$ -спектров XANES во всех образцах схожи: плечо при энергии 534,2 эВ, четкий основной пик с энергией 536,6 эВ, а также плечо на высокоэнергетическом склоне при энергии 539,6 эВ. Однако в 170 °C образце это плечо менее выражено. При более высокой температуре отжига 450 °C структура спектра размывается, однако низкоэнергетическое плечо остается четко выраженным. При температуре отжига 650 °C это плечо переходит в небольшой пик. При этой температуре наблюдаются две особенности в спектре: происходит раздвоение основного пика, а высокоэнергетическое плечо преобразуется в четкий пик, сдвинутый на 0,8 эВ в сторону больших энергий.

Сравнение полученных спектров образцов, отожженных при температурах 170 и 650 °C с теоретически рассчитанными данными о распределении p -состояний кислорода в зоне проводимости [22] представлены на рис. 10.

Наблюдается качественное совпадение особенностей плотности свободных состояний в зоне проводимости как для SnO, так и для SnO₂. Неполное соответствие энергетического положения особенностей спектров возможно из-за вариации в расчетах положения уровня Ферми.

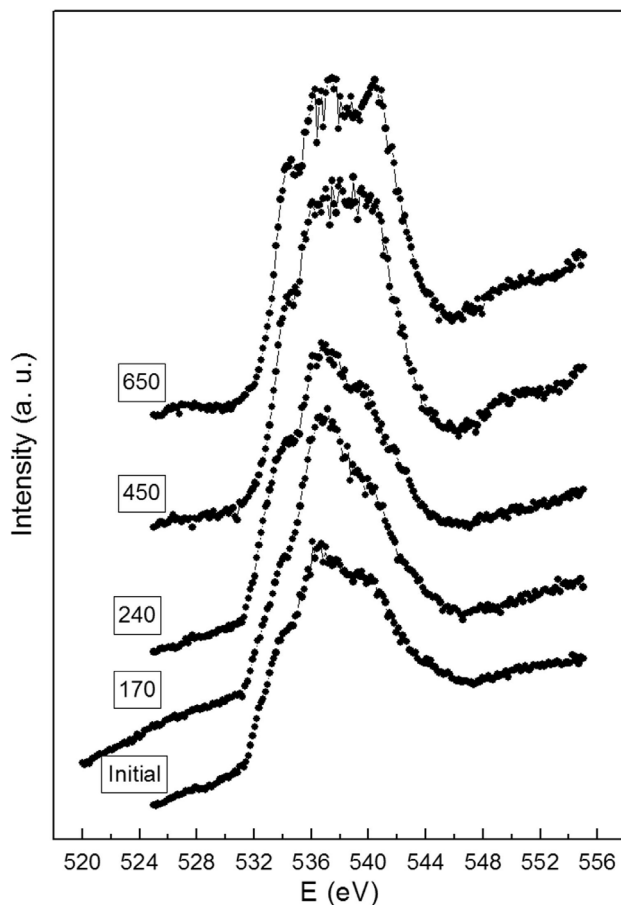


Рис. 9. XANES K -спектры поглощения кислорода для структур Sn/Si (100) толщиной 30 нм до и после термического отжига на воздухе в течение одного часа при различных температурах.

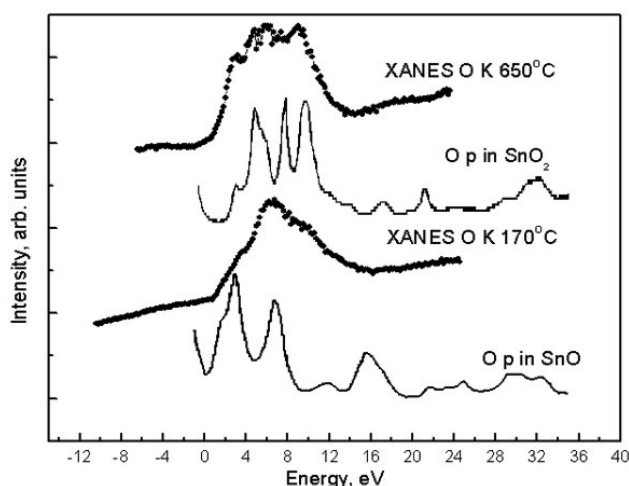


Рис. 10. Сравнение экспериментальных XANES $O K$ -краев структур Sn/Si (100) отожженных при температуре 170 °C и 650 °C на воздухе и теоретически рассчитанной плотности p -состояний кислорода в SnO и SnO₂ [22].

Таким образом, можно заключить, что в свежесозданной пленке и на начальных стадиях окисления до 240 °C в поверхностном слое преобладающей фазой является монооксид олова, а при повышении температуры отжига от 240 °C и выше увеличивается содержание фазы диоксида олова с полным переходом в SnO_2 при 650 °C.

На рис. 11. представлены XANES M_4 и M_5 -спектры олова, полученные для тех же самых тонкопленочных структур Sn/Si (100). Первый пик 1 вблизи края поглощения M_5 в исходной пленке и при температуре отжига 170 °C (рис. 11), расположенный при энергии 486 эВ относится к краю элементарного олова, который исчезает с отжигом пленок при 240 °C. Кроме того, происходит перераспределение интенсивности между максимумами 2 и 3 и 4 и 5. Структуры с максимумами 2, 3 и 4, 5 отражают распределение p состояний металла в спектре оксида олова. При температуре 450 °C и выше происходит смещение этих структур в сторону больших энергий почти на 4 эВ, поскольку при этих температурах монооксид превращается в диоксид.

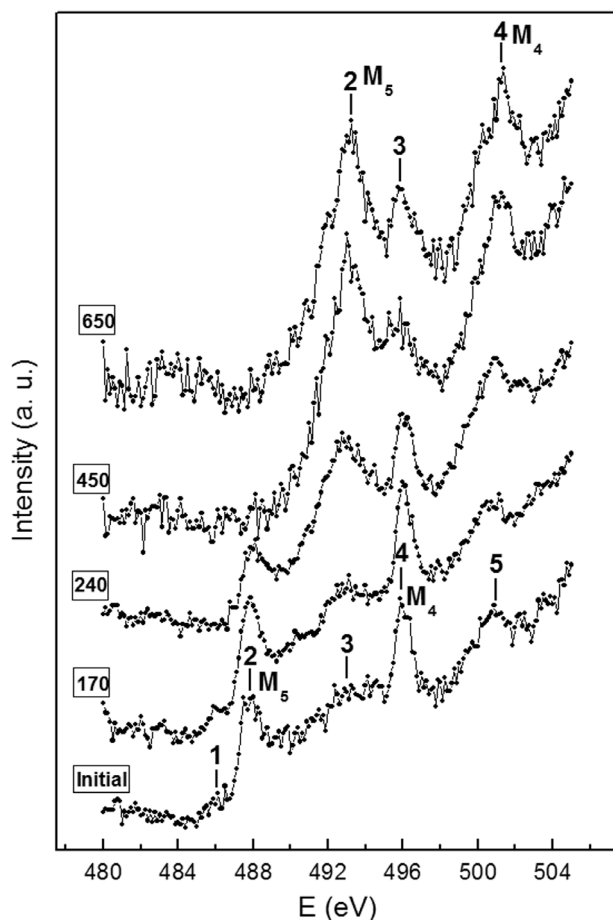


Рис. 11. XANES Sn $M_{4,5}$ -спектры в структурах Sn/Si (100).

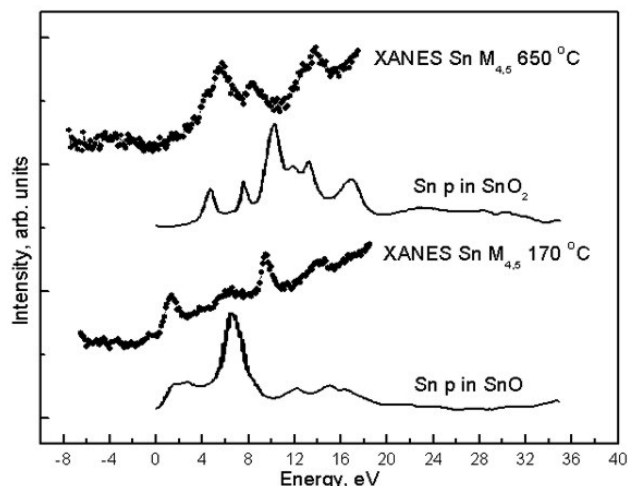


Рис. 12. Сравнение экспериментального XANES Sn $M_{4,5}$ -спектра структур Sn/Si (100) отожженных при температуре 170 °C на воздухе и теоретически рассчитанной плотности p -состояний олова в SnO [22].

Сопоставление полученных $M_{4,5}$ спектров образцов, отожженных при 170 °C и 650 °C, с теоретическими данными распределения p -состояний олова в зоне проводимости SnO и SnO_2 [22] представлено на рис. 12. Наблюдается качественное совпадение расположения максимума M_5 с рассчитанными спектрами плотности p состояний олова в SnO и SnO_2 .

Таким образом, в исходной пленке олова и при температуре 170 °C наблюдается двухфазная композиция металлического олова и монооксида олова SnO . При 240 °C металлическое олово полностью исчезает, а наряду с монооксидом увеличивается содержание диоксида олова SnO_2 . При увеличении температуры от 450 °C и выше преобладающей фазой становится диоксид олова, и спектры XANES Sn M_4 и Sn M_5 смещаются на 4 эВ в высокоэнергетическую область.

МОДЕЛЬ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСЛОЕВ SnO_x

На основании экспериментальных данных о распределении плотности свободных состояний в зоне проводимости и занятых состояний в валентной зоне, полученных методами XANES и XPS, было произведено совмещение этих спектров в общей шкале энергий связи. Используемые значения энергий основных уровней составляют: Sn $3d_{5/2}$: $E_{\text{св}} = 486,8$ эВ для SnO и SnO_2 (рис. 2 и табл. 1); O $1s$: $E_{\text{св}} = 529,8$ эВ для SnO [23] и $E_{\text{св}} = 530,7$ эВ для SnO_2 .

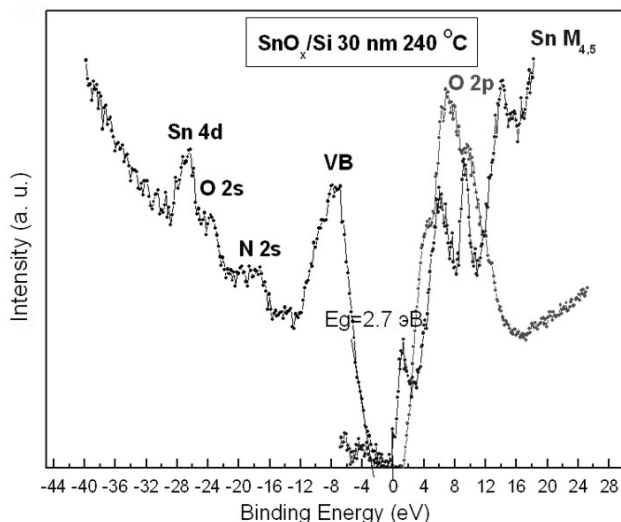


Рис. 13. Модель зонной структуры нанослоев SnO_x толщиной 30 нм, окисленных при 240 °C.

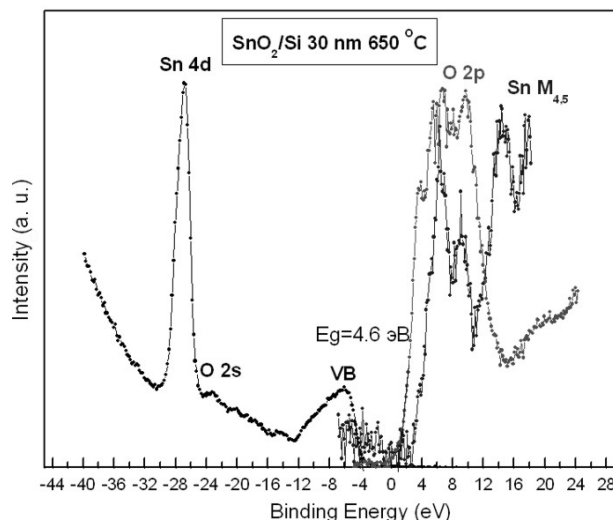


Рис. 14. Модель зонной структуры нанослоев SnO_x толщиной 30 нм, окисленных при 650 °C.

Одинаковое значение энергии связи Sn 3*d* уровней для SnO и SnO₂ в модели взято с учетом небольшой разницы $\Delta E \sim 0.1$ эВ в их значениях [4—7, 18]. Результаты совмещения спектров XANES и XPS в единой энергетической шкале представлены на рис. 13 и 14.

Из рис. 13 и 14 видно, что при температуре 650 °C происходит сдвиг потолка валентной зоны в сторону меньших энергий связи, а потолка зоны проводимости в сторону больших энергий связи.

Таким образом, энергетические положения свободных и занятых состояний в исследуемых образцах меняются в зависимости от температуры их окисления.

Совмещенные спектры позволяют оценить значения зонных щелей нанослоев оксидов олова

толщиной 30 нм. Они составляют $E_g = 2.7$ эВ для нанослоев, отожженных при 240 °C, и $E_g = 4.6$ эВ для нанослоев, отожженных при 650 °C, что находится в согласии с известными значениями ширины запрещенных зон для SnO (2,5—3,0 эВ) и SnO₂ (3,6—5,6 эВ) [24—27].

На основании полученных данных совмещения была построена композиционная модель зонной структуры нанослоев SnO_x, отожженных в температурном интервале 240—650 °C (рис. 15), учитывающая переход от оксидной к диоксидной фазе при повышении температуры отжига.

Эта модель показывает, как и в каких пределах с изменением состава от SnO до SnO₂ может изменяться ширина запрещенной зоны в нанослоях системы SnO_x.

Из модели следует, что в присутствии двух фаз в нанослоях имеют место перекрестные переходы с энергией $\sim 3,7$ эВ. Эти результаты находятся в согласии с оптическими данными, полученными нами ранее [2], которые обнаруживают максимум поглощения с энергией $\sim 3,6$ эВ в нанослоях SnO_x, интенсивность и само существование которого зависит от температуры отжига нанослоев.

ВЫВОДЫ

XANES исследования $M_{4,5}$ и *K*-краев нанослоев олова толщиной 30 нм показывают, что в исходной плёнке олова и при температуре 170 °C наблюдается фаза монооксида олова SnO с включениями из металлического олова. При 240 °C металлическое олово полностью исчезает, а наряду с монооксидом

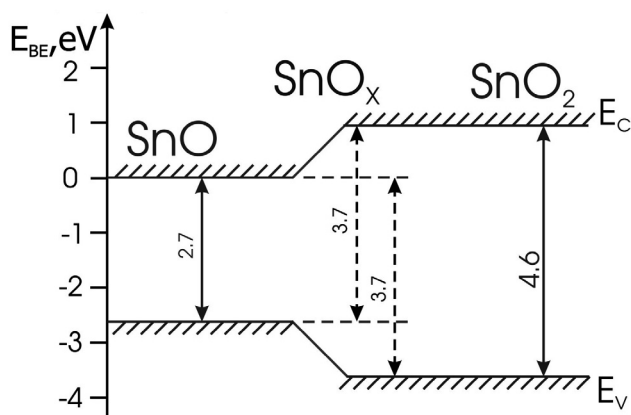


Рис. 15. Композиционная модель зонной структуры нанослоев SnO_x толщиной 30 нм, отожженных в интервале 240—650 °C.

увеличивается содержание диоксида олова SnO_2 . При увеличении температуры от 450 °С и выше в фазовом составе преобладает диоксид олова.

По данным XPS спектры нанослоев 30 нм, полученные в интервале энергий 0—35 эВ, показывают существенную зависимость от температуры отжига как в распределении плотности валентных состояний $\text{Sn } 5s, p + \text{O } 2p$, так и в изменении соотношения интенсивностей субвалентных $\text{Sn } 4d$ и $\text{O } 2s$ состояний. В нелегированных нанослоях, полученных при температуре отжига 450 °С, наблюдается необычно интенсивная полоса $\text{O } 2s$ состояний, сопровождаемая появлением $\text{N } 2s$ состояний, которая сохраняется при объемном легировании нанослоев палладием. Таким образом, нанослои SnO_x , полученные при 450 °С, обладают повышенной сорбционной способностью, которая ослабевает при объемном легировании палладием с отжигом при 650 °С.

При этой температуре Pd выходит из объема на поверхность и находится там в двух состояниях PdO и PdO_2 , причем последнее представлено двумя типами различных по размерам частиц.

При поверхностном легировании палладий находится в трех состояниях Pd, PdO и PdO_2 , с наиболее интенсивной компонентой PdO. После многократного воздействия газов H_2 и O_2 происходит почти полное восстановление металлического Pd.

Предложенная композиционная модель электронно-энергетического спектра нанослоев SnO_x , полученных при различных температурах отжига, объясняет наблюдаемые оптические спектры и вариабельность ширины запрещенной зоны в этих слоях в пределах 2.7÷4.8 эВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домашевская Э.П., Юраков Ю.А., Лукин А.Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2006. №1. С. 52—57.
2. Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Yurakov Yu.A., et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6350—6355.
3. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, Ю.К. Ковнеристый, А.И. Лебедев, Э.П. Домашевская и др., Учебное пособие, Воронеж: ВГТУ, 2001, 446 стр.
4. Ayouchi R., Martin F., Barrado J.R. et al. // J. Power Sources. 2000. V.87. P. 106—111.
5. Seok-Kyun Song, Jun-Sik Cho, Won-Kook Choi et al. // Sensors and Actuators B. 1998. V.46. P. 42—49.
6. Tsunekawa S., Kang J., Asami K. et al. // Applied Surface Science. 2002. V.201. P. 69—74.
7. Barreca D., Garon S., Tondello E. et al. // Surf. Sci. Spectra. 2000. V. 7. P. 81—85.
8. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T. et al. // Surface Science. 1999. V. 433—435. P. 226—229.
9. Jerdev D.I., Koel B.E. // Surface Science. 2001. V. 492. P. 106—114.
10. PDF Handbook of Monochromatic XPS Spectra. V. 1. by B. Vincent Crist, 1999. XPS International LLC.
11. Mamede A.-S., Leclercq G., Payen E. et al. // Surf. Interface Anal. 2002. V. 34. P. 105—111.
12. Mucalo M. R., Bullen C. R. // Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 1853 — 1856.
13. Mazalov L. N., Trubina S. V., Kryuchkova N. A. et al. // Journal of Structural Chemistry. 2007. V. 48, N. 2. P. 253—261.
14. Kappler J., Bârsan N., Weimar U. et al. // Fresenius J Anal Chem. 1998. V. 361. P. 110—114.
15. Moroseac M., Skala T., Veltruska K. et al. // Surface Science. 2004. V. 566—568. P. 1118—1123.
16. Nemsark S., Masek K., Matolin V. // Surface Science. 2007. V. 601. P. 4475—4478.
17. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж Вэнника и В. Декейсе-ра. М. Мир, 1981. 467 с.
18. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.
19. Batzill M., Katsiev K., Burst J. M. et al. // Physical Review B. 2005. V. 72. P.165414-1—165414-20.
20. Bearden J.A. // Rev. Modern Phys., 1967. V. 39. P. 78.
21. Немошкaленко В.А., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев. Наукова думка. 1974. 376 с.
22. Moreno M. S., Egerton R. F., Rehr J. J., Midgley P. A. // Physical Review B. 2005. V. 71. P. 035103—1—6.
23. Won-Kook Choi, Jun-Sik Cho, Seok-Kyun Song et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35 P. 5820—5824.
24. Ховив А.М., Лукин А.Н., Логачева В.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т.7. №1. С. 89—97.
25. Peltzer y Blanca E.L., Svane A., Christensen N.E. et al. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 15712—15718.
26. Sundaram K. B., Bhagavat G. K. // J. Phys. D. 1981. V. 14. P. 921 — 925.
27. Chung Jae-Ho, Choe Yong-Sahm, Kim Dae-Seung. // Thin Solid Films. 1999. V. 349. P. 126—129.