

УДК 538.915

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

© 2023 г. М. Д. Манякин<sup>а</sup>, \*, С. И. Курганский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, 394018 Россия

\*e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Методом линейаризованных присоединенных плоских волн в рамках теории функционала плотности в приближении обобщенного градиента проведено моделирование электронной структуры нанопленок диоксида олова (001) в широком диапазоне толщин. Рассчитаны спектры полной и локальных парциальных плотностей электронных состояний, характеризующих электронное строение атомов, распложенных в различных слоях рассматриваемых пленок. Показано, что влияние поверхности приводит к возникновению энергетических особенностей плотности состояний, локализованных в запрещенной зоне. Предложена модель, описывающая послойную трансформацию электронной структуры при переходе от поверхности к объему кристалла SnO<sub>2</sub>. В качестве модельного объекта рассмотрена пленка SnO<sub>2</sub>(001) толщиной в 8 элементарных ячеек. Обнаружено, что поверхностные электронные состояния, возникающие в запрещенной зоне в пленках SnO<sub>2</sub>(001), пространственно сильно локализованы – их плотность спадает практически до нуля уже к третьему от поверхности атомному слою. Рассмотрена применимость совместного использования метода слоистой сверхрешетки и метода остовой дырки для моделирования спектров поглощения рентгеновского излучения в нанопленках. Установлено, что при расчете спектров вблизи края поглощения рентгеновского излучения для атомов в поверхностном слое нанопленок SnO<sub>2</sub> влияние, оказываемое поверхностью, значительно больше влияния, оказываемого остовой дыркой. Поэтому при расчете спектров для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остовой дыркой можно пренебречь.

**Ключевые слова:** диоксид олова, SnO<sub>2</sub>, нанопленки, поверхность, компьютерное моделирование, электронная структура, плотность электронных состояний, спектроскопия вблизи края поглощения рентгеновского излучения, XANES.

**DOI:** 10.31857/S1028096023080101, **EDN:** OAWJAQ

### ВВЕДЕНИЕ

Современные микро- и нанoeлектроника основаны на использовании, главным образом, планарной технологии, что ставит перед наукой задачу систематического изучения особенностей строения и свойств твердотельных нанопленок и поверхностей объемных кристаллов. Активным изучаемым классом объектов являются наноматериалы на основе полупроводниковых оксидов олова, поскольку их широко используют в различных промышленных областях [1]. Значительное число публикаций по исследованию оксидов олова посвящено свойствам различных нанобъектов, в том числе поверхности и нанопленок [2, 3].

Во многих работах описано получение тонких пленок диоксида олова SnO<sub>2</sub> и установление особенностей их кристаллической структуры и морфологии поверхности [4–6]. В свою очередь, особенности электронного строения нанопленок диоксида олова изучены в меньшей степени.

Наиболее хорошо исследованными являются пленки SnO<sub>2</sub>, имеющие кристаллографическую ориентацию плоскости поверхности (110) [1, 7, 8], поскольку именно она является энергетически наиболее стабильной [9, 10] и, как следствие, наиболее часто встречающейся в реальных образцах SnO<sub>2</sub> [1, 8]. Пленки, имеющие другую кристаллографическую ориентацию, являются менее стабильными и реже становятся объектами исследований. Так, изучение электронного строения пленок SnO<sub>2</sub>(001) путем компьютерного моделирования проводили в работах [9, 11]. Часто целью этих работ являлось изучение влияния различных кристаллических дефектов, таких как легирование и образование кислородных вакансий, на электронную структуру нанопленок [12, 13]. Несмотря на ценность таких работ, они не дают комплексного понимания особенностей электронного строения нанопленок диоксида олова. До настоящего времени не было работ, в которых

**Таблица 1.** Координаты атомных позиций в элементарной ячейке SnO<sub>2</sub> [14]

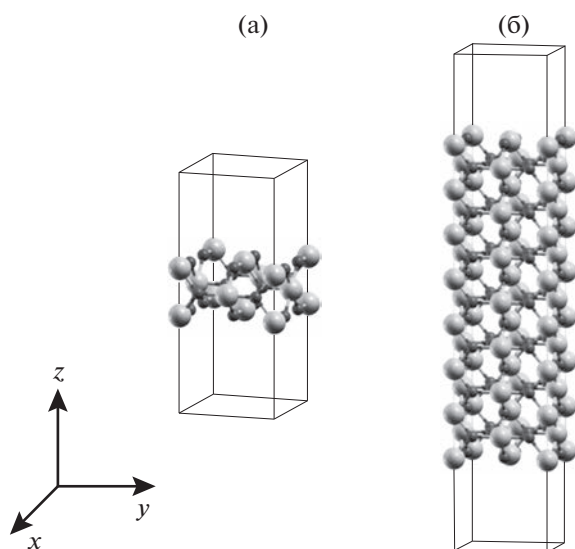
Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Sn	0	0	0
Sn	0.5	0.5	0.5
O	0.306	0.306	0
O	0.694	0.694	0
O	0.194	0.806	0.5
O	0.806	0.194	0.5

рассматривали бы электронную структуру нанопленок в зависимости от толщины в широком диапазоне, что позволило бы оценить влияние толщины пленки как на ее электронные свойства как целого, так и на электронные свойства отдельных атомных слоев пленки, в зависимости от их глубины расположения относительно поверхности пленки.

Цель настоящей работы – изучение влияния толщины нанопленки диоксида олова (001) на ее электронные свойства.

### МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Кристаллический диоксид олова имеет структуру рутила с пространственной группой симметрии  $P4_2/mnm$ . Согласно экспериментальным данным [14], параметры элементарной ячейки SnO<sub>2</sub> составляют  $a = b = 4.7390 \text{ \AA}$  и  $c = 3.1877 \text{ \AA}$ . Координаты атомных позиций приведены в табл. 1.



**Рис. 1.** Элементарные ячейки нанопленок SnO<sub>2</sub> толщиной в 3 (а) и 15 (б) атомных слоев (1 и 7 параметров элементарных ячеек). Атом олова обозначен светлым, атом кислорода – темным.

Моделирование пространственной и электронной структуры нанопленок диоксида олова проводили в приближении слоистой сверхрешетки, формализм которого описан в [15, 16]. В рамках такого подхода используют методы расчета электронного строения трехмерных периодических структур. Исследуемый материал представляют в виде системы тонких пленок (пластин), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками.

В настоящей работе мы проводили моделирование нанопленок с постепенным увеличением толщины от 2 до 16 атомных слоев, что соответствует диапазону толщин от  $\sim 3.78$  до  $\sim 26.10 \text{ \AA}$ . На рис. 1 изображены модели элементарных ячеек нанопленок толщиной в 3 и 15 атомных слоев, что составляет 1 и 7 элементарных ячеек объемного кристалла вдоль кристаллографической оси  $Z$  соответственно. Ячейки всех нанопленок, использованных в расчете, состоят из одной пластины и двух равных по толщине вакуумных областей суммарной толщины  $d_{\text{vac}}$  вдоль вертикального направления. В настоящей работе общая толщина вакуумной области  $d_{\text{vac}}$  равнялась 25 а.е.  $\sim 13.2 \text{ \AA}$ . Согласно более ранним расчетам [9], такой протяженности вакуумной области достаточно для исключения взаимодействия между соседними пластинами образца. В направлениях  $X$  и  $Y$  каждая пленка бесконечна и периодична, ее атомная структура определяется транслированием приведенной на рис. 1 элементарной ячейки с помощью векторов двумерной квадратной решетки Бравэ с периодом  $4.7390 \text{ \AA}$ .

Мы также провели расчеты тонкой структуры спектров вблизи края поглощения рентгеновского излучения (X-ray absorption near edge structure – XANES) для атомов олова, лежащих в поверхностном слое нанопленок. Результаты экспериментальной XANES-спектроскопии отражают информацию о распределении парциальных плотностей электронных состояний в зоне проводимости полупроводников [17], что важно для материалов на основе SnO<sub>2</sub>. Одновременно с этим метод XANES проявляет высокую чувствительность к тонким приповерхностным слоям материала и его ближайшему атомному окружению, что делает актуальным проведение подобных исследований для нанопленок. Для расчетов спектров XANES применяют метод моделирования суперячейки, содержащей 1 атом с остовой дыркой [18, 19], который ранее был многократно апробирован для объемных материалов [20, 21]. Интерес представляет рассмотрение его применимости для вычисления XANES-спектров нанопленок и поверхности кристалла. В настоящей работе рассмотрены практи-

ческие аспекты применения метода остовой дырки для расчетов XANES-спектров нанопленок SnO<sub>2</sub>, исследована трансформация спектра с ростом толщины пленки и проанализировано влияние поверхности на спектр объемного материала. Параметры использованных суперъячеек составляли  $2 \times 2 \times z$ , где  $z$  – толщина (в единицах параметра  $c$  тетрагональной решетки диоксида олова) соответствующей нанопленки вдоль оси  $Z$ . При расчете SnM<sub>4,5</sub> спектра поглощения дырка бралась на уровне  $3d_{5/2}$  атома олова.

Все расчеты электронной структуры, выполненные в рамках настоящей работы, включая вычисление спектров XANES, проводили с использованием программного пакета Wien2k [22], в основе которого лежит полнопотенциальный метод линейризованных присоединенных плоских волн. В рамках теории функционала плотности для учета обменно-корреляционной энергии использовали обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation – GGA) [23]. В качестве зонных учитывались  $4s$ -,  $4p$ -,  $4d$ -,  $5s$ -,  $5p$ -состояния олова и  $2s$ - и  $2p$ -состояния кислорода.

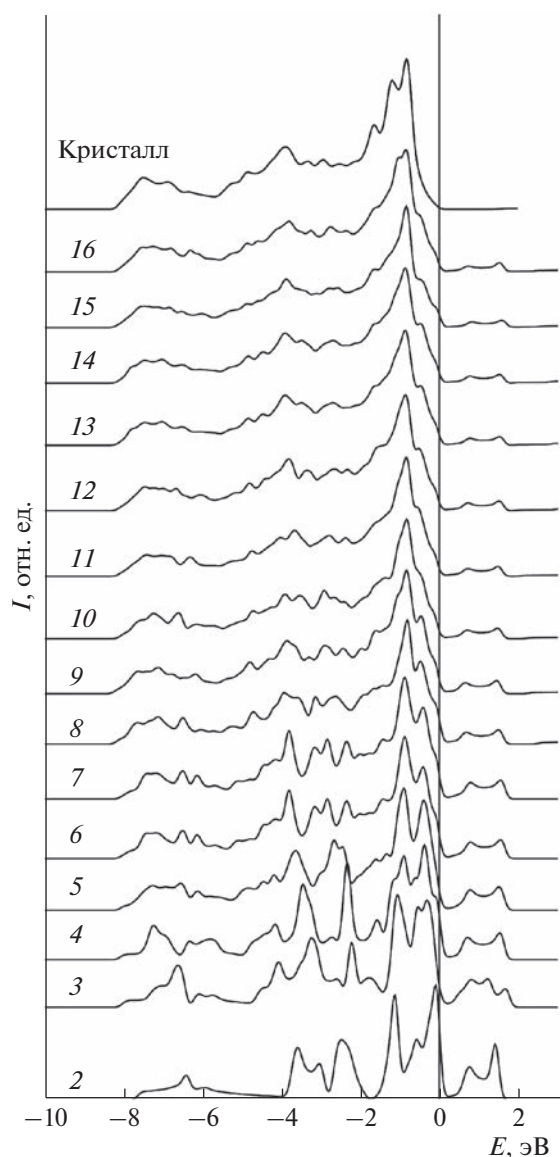
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было выполнено моделирование электронной структуры серии нанопленок SnO<sub>2</sub>(001) с послойным изменением толщины вдоль оси  $Z$  в диапазоне от 2 до 16 атомных слоев. Для простоты далее будем обозначать пленки цифрами, равными толщине пленки в атомных слоях. Результаты расчетов спектров полной плотности электронных состояний (ПЭС) для таких нанопленок представлены на рис. 2. Ширина валентной зоны нанопленок составляет  $\sim 8$  эВ; для пленки в 16 слоев это значение  $\sim$  на 0.5 эВ больше, чем для двухслойной пленки. В целом, спектры ПЭС валентной зоны всех пленок характеризуются присутствием трех энергетических областей, что аналогично случаю объемного кристалла [9, 20] и результатам расчетов ПЭС нанопленок, выполненных авторами работ [9, 24]. Кроме этого, в спектрах пленок присутствует дополнительная по сравнению с ПЭС объемного кристалла энергетическая особенность шириной  $\sim 2$  эВ, расположенная выше потолка валентной зоны. В пленках толщиной от 2 до 9 слоев наблюдается раздваивание главного максимума ПЭС. Подобный же результат был получен в [7] при расчете электронной структуры поверхности (110). Причина указанных отличий электронной структуры нанопленок от электронной структуры объемного кристалла связана с влиянием, оказываемым поверхностью, что, ожидаемо, наиболее ярко проявляется для самых тонких пленок. В отличие от объемно-

го кристалла, атомы элементарной ячейки которого являются эквивалентными, в нанопленке атомы различаются в зависимости от глубины их расположения относительно поверхности пленки. Электронная структура атомов, лежащих в поверхностном слое пленки, обладает наибольшими отличиями от электронной структуры атомов объемного кристалла. Поскольку относительная доля атомов, лежащих в поверхностном слое, больше для самых тонких пленок, то этим и объясняются столь заметные отличия в их электронном строении, по сравнению с электронным строением более толстых пленок и электронным строением объемного кристалла. С увеличением толщины пленки, характеризующий ее спектр ПЭС претерпевает заметную трансформацию и приобретает все больше особенностей, свойственных спектру объемного кристалла. Эта ситуация аналогична наблюдавшейся для нанопленок элементарного олова [16] и кремния [25]. Полная ПЭС пленки 16 отражает практически все основные особенности полной ПЭС объемного кристалла SnO<sub>2</sub> (рис. 2).

Рассмотрим изменения, происходящие в валентной полосе нанопленок. В пленках 2, 3, 4 положение главного максимума ПЭС у потолка валентной зоны оказывается сдвинутым ближе к уровню Ферми  $E_F$  по сравнению с другими пленками. Тонкая структура спектров ПЭС наиболее тонких пленок характеризуется наличием большого числа узких максимумов и минимумов, которые с ростом толщины пленки постепенно размываются в более широкие и менее контрастные спектральные структуры. Интенсивность дополнительного максимума выше энергии Ферми также заметно снижается для более толстых пленок. Соотношение интенсивностей между главным максимумом валентной полосы и дополнительным максимумом выше  $E_F$  в пленке 2 примерно 2 : 1, а в пленке 16 – 13 : 1. Природа дополнительного максимума в запрещенной зоне связана с поверхностными состояниями в пленке SnO<sub>2</sub>(001). Увеличение толщины пленки приводит к уменьшению относительного вклада поверхностных состояний в спектр ее полной ПЭС, что и определяет указанное уменьшение относительной интенсивности дополнительного максимума.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что они в целом хорошо согласуются с известными литературными данными. Так, распределение расчетной ПЭС для наиболее тонких пленок близко к результатам для пленки толщиной в семь атомных слоев из работы [26]. Для наиболее толстых пленок, результаты расчетов показывают хорошее согласие с данными для 13-слойной пленки, приведенными в [9].



**Рис. 2.** Спектры полной ПЭС нанопленок  $\text{SnO}_2(001)$ . Число на графике обозначает толщину нанопленки в количестве атомных слоев. Спектр ПЭС объемного  $\text{SnO}_2$  обозначен словом “кристалл”.

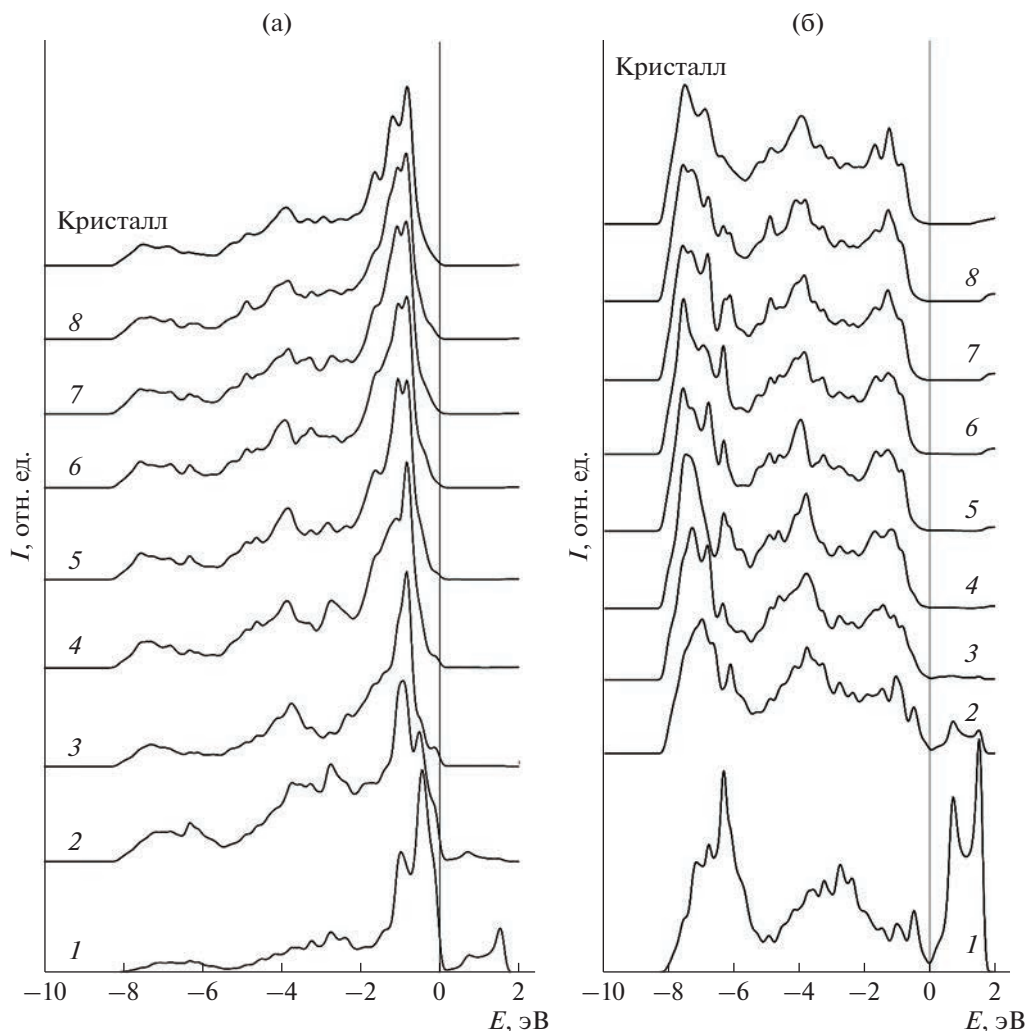
Теперь рассмотрим изменения, происходящие с электронной структурой в отдельных слоях нанопленки при постепенном переходе от ее поверхности к объему. На рис. 3 приведены спектры парциальных ПЭС атомов кислорода и олова из различных слоев пленки 16.

Числа на графике обозначают номер атомного слоя, отсчитываемый от поверхностного слоя пленки (первого по счету). Поскольку распределение ПЭС атомных слоев пленки в целом симметрично относительно центральной плоскости  $z = 0$ , делящей образец пополам по толщине, то рассмотрим только 8 атомных слоев, начиная от

поверхности. Наибольшими отличиями от всех остальных обладают спектры, характеризующие атом на поверхности пленки. Именно в спектрах первого слоя наиболее ярко проявляется возникновение дополнительной особенности выше потолка валентной зоны. Уже в спектрах второго слоя эта особенность обладает значительно меньшей интенсивностью, а в спектрах третьего и более глубоких слоев она становится неразличимой. С увеличением глубины расположения слоя происходит постепенная трансформация спектра локальной ПЭС – он приобретает черты, все более характерные для ПЭС объемного кристалла  $\text{SnO}_2$ .

На рис. 4 приведено сравнение полученного нами результата для наиболее толстой пленки 16 с результатами для 13-слойной пленки из работы [9]. Сопоставлены с литературными данными были спектр полной ПЭС пленки 16 и спектры локальных парциальных ПЭС атомов кислорода в трех ближайших к поверхности слоях пленки 16. Для всех четырех спектров наблюдается хорошее согласие как по форме, так и соотношению интенсивностей с результатами расчета [9] (с поправкой на несколько меньшее энергетическое размытие в спектрах [9]). Влияние поверхности в обоих случаях приводит к весьма схожим изменениям в электронной структуре, в частности наблюдается смещение главного максимума ПЭС в спектре атома поверхностного слоя ближе к уровню Ферми. Это полностью аналогично случаю, наблюдавшемуся для нанопленок элементарного олова [16] и кремния [25], и также объясняется тем, что электрон в поверхностном слое пленки находится в менее глубокой потенциальной яме, чем в объеме пленки или в кристалле. Важным отличием нашего результата от представленного в [9] является положение дополнительного максимума поверхностных состояний на энергетической шкале. Согласно нашему расчету, дополнительный максимум возникает непосредственно у “потолка” валентной полосы, а в спектрах [9] этот максимум расположен у дна зоны проводимости и отделен от валентной зоны щелью запрещенных энергий. Аналогичный результат был получен в работе [27], где энергетическая полоса поверхностных состояний располагается вблизи “дна” зоны проводимости. Отметим, что в обеих обсуждаемых работах [9, 27], расчеты проводили с использованием программного пакета VASP.

В то же время, согласно результатам как нашего расчета, так и [9] поверхностные состояния в пленках  $\text{SnO}_2(001)$  являются сильно пространственно локализованными – интенсивность данного максимума спадает практически до нуля уже к третьему от поверхности атомному слою. Согласно расчетам, выполненным в [9], появление



**Рис. 3.** Спектры локальной частичной ПЭС кислорода (а) и олова (б) в пленке  $16\text{SnO}_2$ . Числами обозначены номера слоев, начиная с поверхностного.

дополнительного максимума в спектре плотности состояний является уникальной особенностью пленок с кристаллографической ориентацией поверхности (001) и в спектрах других пленок – с ориентацией (100) и (101) – подобный максимум не обнаружен.

Однако сопоставление с известными результатами экспериментальных исследований не позволяет однозначно подтвердить данное утверждение. Так, в работе [28] приведены экспериментальные фотоэлектронные спектры валентной зоны нанопленок  $\text{SnO}_2$  толщиной 150 нм с различной кристаллографической ориентацией поверхности (110), (001), (101), (100), выращенных на подложках  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно приведенным результатам, энергетическое плечо проявляется в спектрах пленок всех ориентаций, что противоречит результату расчета [9]. Сами авторы работы [28], говоря о пике в спектре ПЭС,

связывают его с присутствием в образцах атомов олова с зарядовым состоянием +2. Подобная интерпретация плеча у потолка валентной полосы ранее была дана в целом ряде работ [29–31], где исследована электронная структура тонких пленок  $\text{SnO}_{2-x}$ . Возникновение энергетического плеча в спектрах, согласно результатам работ [29–31], является проявлением фазы монооксида олова в исследуемом образце. Таким образом, можно дать две различные интерпретации появлению дополнительного максимума выше “потолка” валентной полосы в тонких пленках диоксида олова. Причиной может быть, как образование фазы  $\text{SnO}$  и, как следствие, появление двухвалентного олова, так и проявление поверхностных состояний  $\text{SnO}_2(001)$ . Поэтому применения методов, позволяющих экспериментально регистрировать спектры, отражающие только полную ПЭС – таких как рентгеновская фотоэлектронная спек-

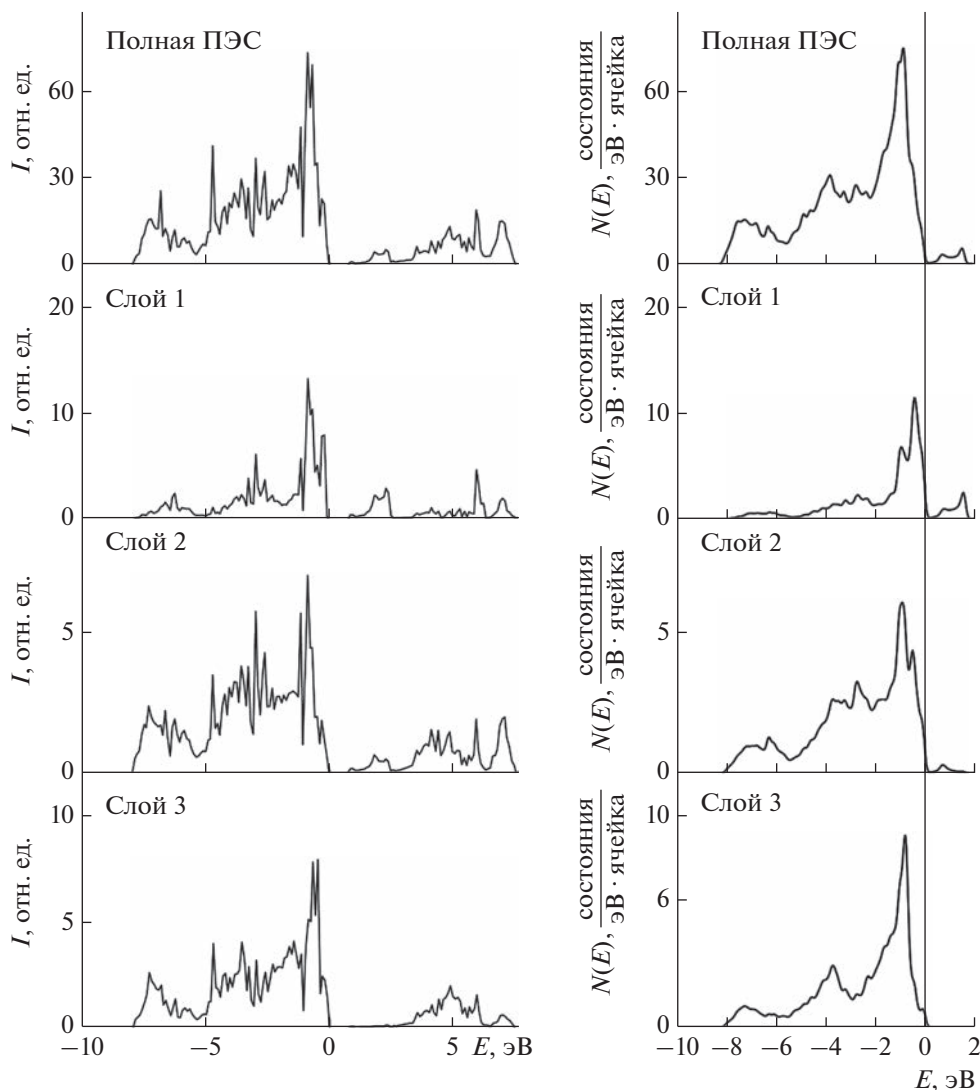


Рис. 4. Сравнение рассчитанных ПЭС нанопленки 16 (справа) с результатами из работы [9] (слева).

троскопия — по нашему мнению, недостаточно для интерпретации природы обсуждаемого максимума в экспериментально исследуемых образцах. С этой точки зрения проведение исследований методами, чувствительными к распределению парциальной плотности состояний, проявляющими высокую чувствительность к тонким приповерхностным слоям материала и его ближайшему атомному порядку, таким, как метод XANES, является актуальной задачей.

По этой причине мы также провели расчеты  $\text{SnM}_{4,5}$  XANES-спектров для атома олова в поверхностном слое пленок 2, 4, 6. Вычисления проводили для двух различных моделей: элементарной ячейки без учета остовой дырки и для суперъячейки размера  $2 \times 2 \times z$ , где  $z$  — толщина (в единицах параметра  $c$  тетрагональной решетки олова) с остовой дыркой на  $3d_{5/2}$  уровне атома

олова. Получившиеся результаты приведены на рис. 5а и 5б соответственно. Отметим, что эти спектры кардинально отличаются от аналогичного спектра объемного кристалла [20, 21]. Форма спектральной кривой характеризуется присутствием трех хорошо разрешенных максимумов различной интенсивности, локализованных вблизи края поглощения (в энергетическом интервале 0–10 эВ), а также рядом других, менее выраженных, структурных особенностей, расположенных в более высокоэнергетической области спектра. Подобная разница объясняется отличиями в локальном окружении атома олова на поверхности пленки  $\text{SnO}_2$  по сравнению с атомом в объемном кристалле. Заметим, что в обоих приближениях наблюдается крайне слабое изменение формы спектра с ростом толщины пленки. Спектры, приведенные на рис. 5 оказываются очень близки

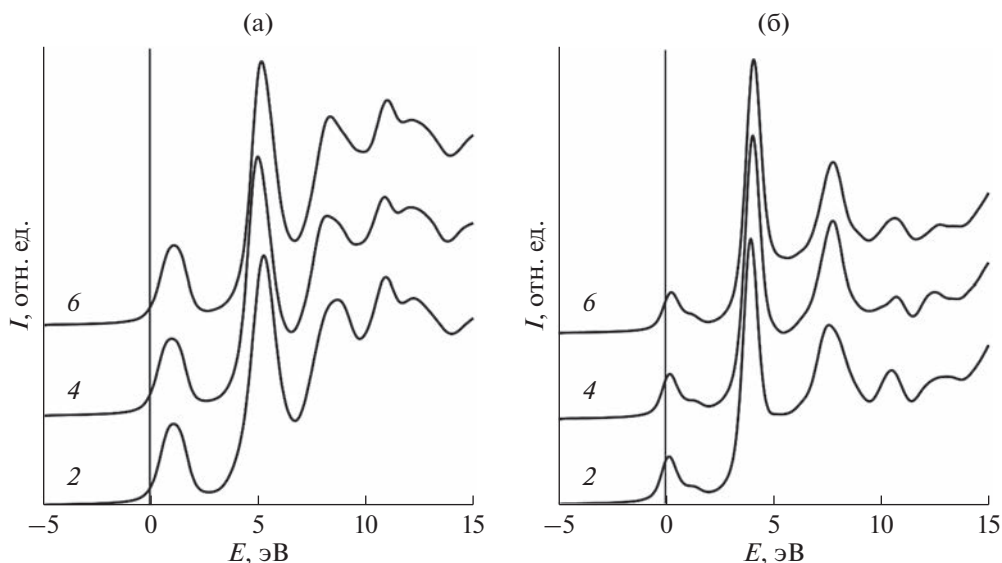


Рис. 5. XANES-спектры вблизи края поглощения  $\text{SnM}_{4,5}$  поверхностного слоя нанопленок  $\text{SnO}_2$  (Т) без учета (а) и с учетом остовой дырки (б).

друг к другу и различаются, в сущности, лишь положением на энергетической шкале относительно “потолка” валентной полосы. Вероятнее всего, влияние остовой дырки на спектр атома в поверхностном слое пленки оказывается существенно более слабым, чем влияние самой поверхности. Поэтому при проведении расчетов спектров рентгеновского поглощения для атомов поверхности нанопленок учет остовой дырки не столь важен, как в случае объемного кристалла. В первом приближении можно ограничиться моделированием спектра без учета остовой дырки. Эта картина полностью аналогична наблюдавшейся для спектров нанопленок металлического олова [16].

## ВЫВОДЫ

Результаты моделирования электронной структуры нанопленок  $\text{SnO}_2(001)$  позволили сделать следующие выводы. В нанопленках  $\text{SnO}_2(001)$  влияние, оказываемое поверхностью на электронную структуру нанопленки, быстро убывает при переходе к внутренним атомным слоям пленки. Для атомных слоев, лежащих глубже третьего от поверхности (на глубине больше  $\sim 5.37 \text{ \AA}$ ), влияние поверхности на электронную структуру оказывается малозначительным. Спектры ПЭС поверхностных слоев нанопленок  $\text{SnO}_2(001)$  характеризуются смещением плотности электронных состояний ближе к “потолку” валентной зоны. Спектры ПЭС нанопленок  $\text{SnO}_2(001)$  характеризуются возникновением пика электронных состояний в запрещенной зоне, который отсутствует при рассмотрении объемного кристалла диоксида олова.

Для диоксида олова предложена модель, описывающая послойную трансформацию электронной структуры при переходе от поверхности к объему кристалла. В качестве такого модельного объекта рассмотрена пленка кристаллографической ориентации (001) толщиной 8 элементарных ячеек вдоль кристаллографической оси  $Z$ . Обнаружено, что при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок  $\text{SnO}_2(001)$  влияние, оказываемое поверхностью, значительно больше влияния, оказываемого остовой дыркой. Поэтому при расчете спектров XANES для атомов в поверхностном слое нанопленок в первом приближении остовой дыркой можно пренебречь.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-53-12042 НННО\_а. Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части методических вопросов моделирования синхротронных спектров XANES.

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orlandi M.O.* Tin Oxide Materials Synthesis, Properties, and Applications. Elsevier Inc., 2020. 628 p.

2. Nascimento E.P., Firmino H.C.T., Neves G.A., Menezes R.R. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. Iss. 6. P. 7405. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.123>
3. Dalapati G.K., Sharma H., Guchhait A., Chakrabarty N., Bamola P., Liu Q., Saianand G., Krishna A.M.S., Mukhopadhyay S., Dey A., Wong T.K.S., Zhuk S., Ghosh S., Chakraborty S., Mahata C., Biring S., Kumar A., Ribeiro C.S., Ramakrishna S., Chakraborty A.K., Krishnamurthy S., Sonar P., Sharma M. // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. Iss. 31. P. 16621. <http://doi.org/10.1039/D1TA01291F>
4. Nwanna E.C., Imoisili P.E., Jen T.-C. // *J. King Saud University – Sci.* 2022. V. 34. Iss. 5. P. 102123. <http://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.102123>
5. Feng X., Ma J., Yang F., Ji F., Zong F., Luan C., Ma H. // *Solid State Comm.* 2007. V. 144. Iss. 7–8. P. 269. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.07.028>
6. Luan C., Ma J., Yu X., Zhu Z., Mi W., Lv Y. // *Vacuum.* 2012. V. 86. Iss. 9. P. 1333. <http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.12.009>
7. Godin T.J., LaFemina J.P. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. Iss. 11. P. 6518. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.6518>
8. Maki-Jaskari M.A., Rantala T.T. // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. Iss. 24. P. 245428. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245428>
9. Duan Y. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. Iss. 4. P. 045332. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045332>
10. Floriano E.A., de Andrade Scalvi L.V., Sambrano J.R., Geraldo V. // *Mater. Res.* 2010. V. 13. № 4. P. 437. <http://doi.org/10.1590/S1516-14392010000400004>
11. Mounkachi O., Salmani E., Lakhal M., Ez-Zahraouy H., Hamedoun M., Benaissa M., Kara A., Ennaoui A., Benyoussef A. // *Solar Energy Mater. Solar Cells.* 2016. V. 148. P. 34. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.062>
12. Wang M., Feng T., Ren J., Gao L., Li H., Hao Z., Yue Y., Zhou T., Hou D. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2022. V. 163. P. 110586. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110586>
13. Dos Santos S.B.O., Boratto M.H., Ramos Jr. R.A., Scalvi L.V.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 278. P. 125571. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125571>
14. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. (2022) Институт экспериментальной минералогии РАН. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>. Дата посещения 15.12.2022
15. Бекенев В.Л., Зубкова С.М. // *ФТП.* 2017. Т. 51. Вып. 1. С. 26. <http://doi.org/10.21883/FTP.2017.01.43991.8226>
16. Манякин М.Д., Курганский С.И., Дубровский О.И., Лихачев Е.Р. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2017. Т. 19. № 4. С. 542. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/235>
17. Chen J.G. // *Surf. Sci. Rep.* 1997. V. 30. Iss. 1–3. P. 1. [http://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00011-3](http://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00011-3)
18. Hebert C., Luitz J., Schattschneider P. // *Micron.* 2003. V. 34. Iss. 3–5. P. 219. [http://doi.org/10.1016/s0968-4328\(03\)00030-1](http://doi.org/10.1016/s0968-4328(03)00030-1)
19. Mizoguchi T., Tanaka I., Yoshioka S., Kunisu M., Yamamoto T., Ching W.Y. // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. Iss. 4. P. 045103. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.045103>
20. Курганский С.И., Манякин М.Д., Дубровский О.И., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю., Домашевская Э.П. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 9. С. 1690. <http://doi.org/10.1134/S1063783414090170>
21. Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I., Chuvenkova O.A., Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Ovsyannikov R., Parinova E.V., Sivakov V., Turishchev S.Yu. // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2019. V. 99. P. 28. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.006>
22. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H., Marks L.D. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 074101. <http://doi.org/10.1063/1.5143061>
23. Perdew J.P., Yue W. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. Iss. 12. P. 8800. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>
24. Tang P., Ren S., Zhang J., Wu L., Li W., Li B., Zeng G., Wang W., Liu C., Feng L. // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2020. V. 113. P. 105020. <http://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105020>
25. Manyakin M.D., Kurganskii S.I. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1658. P. 012032. <http://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012032>
26. Wen Z., Tian-mo L., Xiao-fei L. // *Physica B: Cond. Matter.* 2010. V. 405. P. 3458. <http://doi.org/10.1016/j.physb.2010.05.023>
27. Kufner S., Schleife A., Hoffling B., Bechstedt F. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 075320. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075320>
28. Rachut K., Körber C., Brötz J., Klein A. // *Phys. Status Solidi A.* 2014. V. 211. Iss. 9. P. 1997. <http://doi.org/10.1002/pssa.201330367>
29. Akgul F.A., Gumus C., Er A.O., Farha A.H., Akgul G., Ufuktepe Y., Liu Z. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 579. P. 50. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.057>
30. Sanjines R., Coluzza C., Rosenfeld D., Gozzo F., Almeras Ph., Levy F., Margaritondo G. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. Iss. 8. P. 3997. <http://doi.org/10.1063/1.352865>
31. Nagasawa Y., Choso T., Karasuda T., Shimomura S., Ouyang F., Tabata K., Yamaguchi Y. // *Surf. Sci.* 1999. V. 433–435. P. 226. [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00044-8](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00044-8)



## Electronic Structure of Tin Dioxide Thin Films

M. D. Manyakin<sup>1</sup>, \*, S. I. Kurganskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia*

*\*e-mail: manyakin@phys.vsu.ru*

The electronic structure of tin dioxide (001) nanofilms in a wide range of thicknesses has been modeled by the method of linearized coupled plane waves in the framework of the density functional theory in the generalized gradient approximation. The spectra of the total and local partial densities of electronic states characterizing the electronic structure of atoms spread out in various layers of the films under consideration are calculated. It is shown that the influence of the surface leads to the appearance of energy features of the density of states localized in the band gap. A model describing the layered transformation of the electronic structure during the transition from the surface to the volume of the crystal SnO<sub>2</sub> is proposed. A film (001) with a thickness of 8 elementary cells for SnO<sub>2</sub> is considered as a model object. It is found that the surface electronic states arising in the band gap in SnO<sub>2</sub>(001) films are spatially strongly localized – their density drops to almost zero by the third atomic layer from the surface. The applicability of the combined use of the layered superlattice method and the core hole method for modeling X-ray absorption spectra in nanofilms is considered. It is established that when calculating the XANES spectra for atoms in the surface layer of SnO<sub>2</sub> nanofilms, the influence exerted by the surface is significantly greater than the influence exerted by the core hole. Therefore, when calculating the XANES spectra for atoms in the surface layer of nanofilms, the core hole can be neglected in the first approximation.

**Keywords:** tin dioxide, SnO<sub>2</sub>, nanofilms, surface, computer modeling, electronic structure, density of electronic states, X-ray absorption spectroscopy, XANES.