

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

На правах рукописи

ЕГОРОВА Юлия Владимировна

**Оксиды со структурой перовскита со смешанным электронно-ионным типом
проводимости при варьировании их химического состава: характеристика
методами рентгеновской спектроскопии**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Филатова Елена Олеговна

Санкт-Петербург - 2016

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Общие сведения	12
1.1. Оксиды со структурой перовскита	12
1.1.1. Структура неискаженного перовскита.....	12
1.1.2. Искажение структуры перовскита.....	16
1.1.3. Способность перовскитов к замещению.....	21
1.1.4. Замещение атомов как способ стабилизации кубической фазы перовскита.....	22
1.1.5. Замещение атомов как возможность изменения функциональных свойств перовскита.....	24
1.1.6. Физико-химические свойства и области применения оксидов со структурой перовскита.....	26
1.2. Физические принципы методов рентгеновской спектроскопии	29
1.2.1. Спектроскопия поглощения рентгеновского излучения.....	29
1.2.2. Физические принципы фотоэлектронной спектроскопии	38
Глава 2 Техника и методика эксперимента	45
2.1. Конструкция и основные характеристики канала RGL-PGM.....	45
Основные детали экспериментальной станции «RGL»	48
2.2. Конструкция и основные характеристики канала КМС-1	49
Основные детали экспериментальной станции «НИКЕ»	53
2.3. Исследуемые образцы	54
Глава 3 Обсуждение результатов	57
3.1. Влияние химического состава тонкого интерслоя, введенного между оксидной пленкой и подложкой, на электронное и атомное строение обогащенной стронцием пленки SrTiO _x	57
3.1.1. NEXAFS исследования	59

3.1.2.	Фотоэлектронные исследования.....	67
3.2.	Влияние содержания замещающих атомов железа на атомное и электронное строение сложного оксида $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	90
3.2.1.	Анализ Ti 2p спектров поглощения	91
3.2.2.	Анализ Fe 2p спектров поглощения	97
3.2.3.	Анализ O 1s спектров поглощения	108
3.3.	Влияние содержания замещающих атомов Nb в позициях Co/Fe на электронную и атомную структуру порошков $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$	114
3.3.1.	Анализ Co 2p и Ba 3d спектров поглощения	114
3.3.2.	Анализ Fe 2p спектров поглощения	124
3.3.3.	Анализ O 1s спектров поглощения	126
	Заключение	133
	Список литературы	136
	Благодарности.....	150

Введение

Актуальность темы

Оксиды со структурой перовскита ABO_3 в настоящее время находят широчайшее применение в различных областях от функциональных элементов электроники и спинтроники до твердотельных оксидных топливных элементов. Многие характеристики перовскитоподобных оксидов, такие как электронная и ионная проводимость, значения диэлектрической проницаемости, магнитного и электрического моментов, являются высокочувствительными к стехиометрии состава и к любым структурным изменениям внутри ABO_3 [91]. Реализация тех или иных физико-химических свойств осуществляется либо в идеальной стехиометричной, не содержащей дефектов кристаллической структуре, либо в структуре с дефектами, искусственно созданными за счет замещений катионов в позициях А и В [74]. Особый интерес представляет гетеровалентное замещение катионов в структуре ABO_3 , в процессе которого необходимая зарядовая компенсация в решетке осуществляется за счет появления большого количества подвижных кислородных вакансий, что приводит к формированию в структуре смешанной кислородно-ионной и электронной проводимости. Благодаря этому свойству материалы на основе оксидов со структурой перовскита широко используются в качестве электродов твердотельных оксидных топливных элементов (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) [68, 141], являющихся одной из наиболее перспективных технологий по производству энергии. Одной из главных тенденций развития SOFC в последнее время является снижение высоких рабочих температур (порядка 1000°C) до средних (600°C - 700°C) с целью увеличения срока эксплуатации топливных элементов, решения проблемы их герметизации, а также уменьшения их стоимости [68].

В то же время, проводимость оксидов со структурой перовскита имеет сильную температурную зависимость из-за возможности фазовых структурных переходов или спиновых переходов в катионах переходного металла (В) при понижении температуры. Ввиду нестабильности кубической фазы перовскита в среднетемпературных рабочих режимах SOFC необходим поиск и разработка новых составов катодных материалов на основе перовскитоподобных оксидов, способных сохранять кубическую фазу при средних температурах.

Работа направлена на изучение условий стабилизации кубической фазы оксидов со структурой перовскита, наиболее перспективных для использования в среднетемпературных SOFC, таких как порошки $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, что и определяет ее актуальность.

Базовым методом исследования выбрана спектроскопия поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS), представляющая уникальные возможности для исследования структуры вещества. NEXAFS структура рентгеновских спектров поглощения возникает в результате многократного рассеяния фотоэлектрона на атомах ближайшего окружения, отображает энергетическое распределение как парциальных, так и пространственно-локализованных вблизи поглощающего атома состояний и высоко чувствительна к изменениям его ближайшего окружения. Для проверки, уточнения и углубления получаемых результатов использовались методы фотоэлектронной спектроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Следует обратить внимание на то, что традиционно порошкообразные соединения для SOFC изучают методом EXAFS. Поэтому представленные результаты, полученные при использовании NEXAFS спектроскопии, являются оригинальными.

Цель работы

Основной целью работы является установление оптимального химического состава оксидов со структурой перовскита ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) при гетеровалентном замещении катионов, обеспечивающего устойчивость кубической фазы структуры при средних температурах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. изучение возможности использования спектральных распределений коэффициента поглощения вблизи порогов ионизации внутренних уровней для изучения химического состояния атомов и их ближайшего окружения при гетеровалентном замещении катионов в оксидах со структурой перовскита.

2. изучение возможности влияния на свойства пленки SrTiO_3 путем введения тонкого слоя между Sr-обогащенной SrTiO_x пленкой и кремниевой подложкой в зависимости от химического состава слоя.

3. изучение электронной и атомной структуры порошка SrTiO_3 в процессе частичного замещения атомов титана атомами железа в широком диапазоне концентраций последнего.

4. изучение электронной и атомной структуры порошков $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) в процессе замещения атомов Co/Fe атомами ниобия (Nb) от 5% до 20%.

Научная новизна

Научная новизна работы во многом определяется актуальностью цели и решаемых задач исследования, а также оригинальностью подхода. Большинство экспериментальных результатов, представленных в данной работе, было получено впервые. Ниже перечислены наиболее важные из них:

1. Проведены систематические исследования влияния химического состава интерслоя, введенного между Sr-обогащенной SrTiO_x пленкой и кремниевой

подложкой, на свойства пленки SrTiO_x методами NEXAFS и фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий:

1.1 Показано, что кристаллическая структура обогащенных стронцием SrTiO_x пленок зависит от химического состава интерслоя.

1.2 Установлено формирование слоев SrCO_3 в приповерхностной области пленок SrTiO_x , толщина которых зависит от химического состава интерслоя на границе SrTiO_x пленки и Si-подложки.

2. Методом NEXAFS проведены систематические исследования изменений атомного и электронного строения перовскитоподобных оксидов при варьировании концентрации замещающих атомов в процессе гетеровалентного замещения В-катионов:

2.1 Установлено, что в процессе замещения атомов титана атомами железа в структуре SrTiO_3 ионы железа замещают ионы титана в октаэдрических координациях и только при концентрациях железа менее 50% характеризуются преимущественно Fe^{3+} состоянием. Увеличение содержания железа сопровождается появлением ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении и ионов Fe^{4+} в октаэдрическом окружении, причем их вклад тем больше, чем выше концентрация железа.

2.2 Установлено, что оптимальные условия, обеспечивающие высокие проводящие свойства при сохранении кубической фазы перовскита $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ реализуются в структурах с содержанием атомов железа 25%-35%.

2.3 Установлено, что наиболее благоприятные условия для стабилизации кубической фазы перовскита $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ реализуются в структуре с 10%-ным содержанием атомов Nb, где катионы кобальта в состоянии Co^{2+} занимают октаэдрические координации. Во всех остальных допированных ниобием структурах BSCF атомы Co характеризуются $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ состояниями и находятся в смешанных октаэдрических и тетраэдрических координациях, что вызывает понижение кубической симметрии BSCF.

2.4 Показано, что процесс нарушения кубической фазы $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ при средних температурах, сопровождается образованием вкраплений SrO внутри структуры BSCF.

Научная и практическая значимость

Научная и практическая значимость определяется тем, что закономерности, выявленные при анализе изменения химического состава перовскита в процессе гетеровалентного замещения катионов будут способствовать дальнейшему развитию теоретических моделей, правильно описывающих механизм формирования ближней тонкой структуры в рентгеновских спектрах поглощения и связь тонкой структуры с электронной структурой твердых тел, а также позволят расширить понимание процессов формирования в структуре перовскита смешанного типа электронно-ионной проводимости.

В ходе диссертационного исследования был установлен оптимальный химический состав материалов на основе перовскитоподобных оксидов $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, характеризующий кубической фазой и обеспечивающий реализацию максимально возможных проводящих свойств в нем. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых высокотехнологичных материалов, в частности, материалов для электродов среднетемпературных твердотельных оксидных топливных элементов.

Практическая ценность проведенных исследований состоит также в продемонстрированной возможности изменения свойств активного слоя SrTiO_x путем встраивания тонкого интерслоя между оксидной пленкой и подложкой. Отсутствие верхнего электрода на пленке позволило проследить непосредственно влияние химического состава интерслоя на электронную и атомную структуру Sr-обогащенных SrTiO_x пленок (исключить влияние электрода), а также изучить влияние атмосферы на строение приповерхностной области пленок, что

представляет огромный практический интерес с точки зрения использования данных систем в элементах резистивной памяти.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Введение тонкого интерслоя между оксидной пленкой и подложкой позволяет влиять на свойства Sr-обогащенной SrTiO_x пленки, синтезированной методом молекулярного наслаивания на Si(100) p-типа и предотвращает формирование стронций-силикатных образований на межфазовой границе SrTiO_x/Si . Только интерслоем Si_3N_4 позволяет сохранять обогащение стронцием SrTiO_x пленки.

2. В $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ структурах с концентрацией железа $\leq 50\%$ атомы Fe присутствуют преимущественно в Fe^{3+} состоянии в октаэдрическом окружении. Увеличение содержания железа сопровождается появлением ионов Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении и ионов Fe^{4+} в октаэдрическом окружении, причем их вклад тем больше, чем выше концентрация железа.

3. Содержание железа Fe $\sim 25-35\%$ обеспечивает оптимальные условия для стабилизации кубической фазы структуры $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и реализации высокой электронно - ионной проводимости в ней.

4. Наиболее благоприятные условия для стабилизации кубической фазы структуры $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ реализуются в образце с 10%-ным содержанием атомов Nb, где катионы кобальта в состоянии Co^{2+} занимают октаэдрические координации. Во всех остальных допированных ниобием структурах BSCF атомы Co характеризуются $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ состояниями и находятся в октаэдрических и тетраэдрических координациях, что вызывает понижение кубической симметрии BSCF.

5. Процесс нарушения кубической фазы $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ при средних температурах, сопровождается образованием вкраплений SrO внутри структуры BSCF.

Достоверность результатов

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов диссертации обеспечиваются корректностью постановки задач работы, использованием мощных спектроскопических методик в сочетании с высоким уровнем оборудования, полностью соответствующего технике современного эксперимента. Полученные экспериментальные результаты были стабильны и воспроизводимы. Для научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, характерна внутренняя непротиворечивость и согласованность с общепризнанными физическими положениями и результатами имеющихся теоретических расчётов и экспериментов, представленных в многочисленных литературных источниках по данной тематике.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

Международная студенческая конференция "Science and Progress" (2015, 2014, 2012, 2010гг, Санкт-Петербург); Национальная молодежная научная школа "Синхротронные и нейтронные исследования" (2015, Москва); International Joint School "Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015" (2015, Rostov-on-Don, Russia); 38th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, VUVX-2013, (2013, Hefei, China); 2nd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, ENEFM-2014 (Oludeniz, Turkey); 18th Conference on Insulating Films on Semiconductors, INFOS-13 (2013 – Cracow, Poland); 12th international conference Electronic Spectroscopy and Structure, ICESS'12 (2012, Saint-Malo, France); 14th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, ECASIA-11 (2011, Cardiff, Wales, UK).

Публикации

По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 15 печатных работ, в том числе, 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных библиографических базах данных Web of Science и Scopus, и 12 работ в сборниках тезисов российских и международных конференций.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 150 страницах и содержит 51 рисунок, 1 таблицу и библиографический список из 151 наименования.

Глава 1 Общие сведения

1.1. Оксиды со структурой перовскита

1.1.1. Структура неискаженного перовскита

Оксиды со структурой перовскита относятся к классу сложных оксидов и имеют элементарную ячейку типа ABO_3 , где А – щелочной или щелочноземельный элемент, В – элемент переходного металла.

В идеальной структуре перовскита катионы типа А обычно больше по размерам, чем катионы типа В, и примерно совпадают по размерам с анионами кислорода. Для катионов типа В характерна октаэдрическая координация шестью анионами кислорода (рисунок 1.1, слева). Структуру перовскита обычно изображают в полиэдрическом виде, в котором структурными единицами являются BO_6 октаэдры, соединяющиеся между собой по всем своим вершинам, а кубооктаэдрические пустоты между ними заняты катионами типа А (рисунок 1.1, справа). Идеальная кристаллическая структура перовскита относится к кубической пространственной группе $Rm-3m$ [33, 91]. Ярким представителем такой структуры является кубический перовскит $SrTiO_3$.

Элементарная ячейка перовскита – примитивная, то есть, строго говоря, ни один из атомов структуры не образует плотнейшую упаковку. Тем не менее, учитывая, что в оксидах со структурой перовскита значения ионных радиусов катиона А и кислорода примерно одинаковые, можно получить псевдо-гранецентрированную (“псевдо”, поскольку в состав слоев входят ионы двух типов) решетку, образованную катионами А и анионами кислорода, если поместить катионы А в вершины кубической элементарной ячейки.

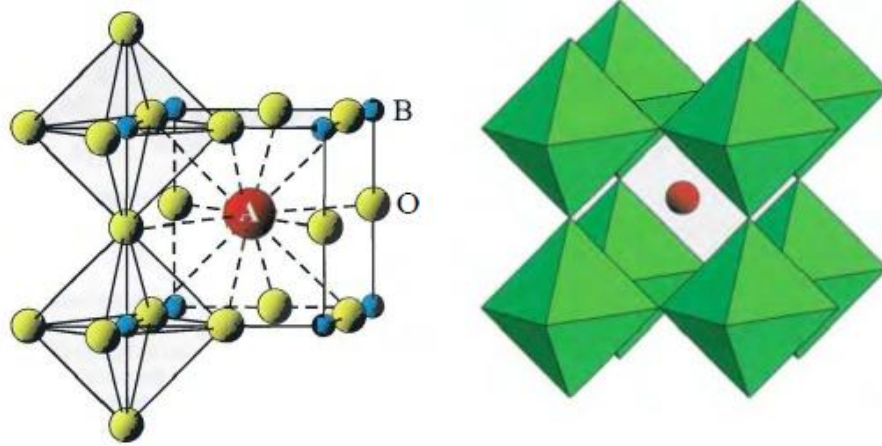


Рисунок 1.1. Фрагмент структуры перовскита, где ион В имеет октаэдрическую координацию, а ион А - кубооктаэдрическую. Буквой О отмечены анионы кислорода. Справа изображена полиэдрическая модель неискаженной (идеальной) структуры перовскита.

Такая псевдо-гранецентрированная решетка может быть описана в терминах плотнейшей кубической упаковки (рисунок 1.2). При таком описании слои состава AO_3 располагаются перпендикулярно оси третьего порядка (объемной диагонали

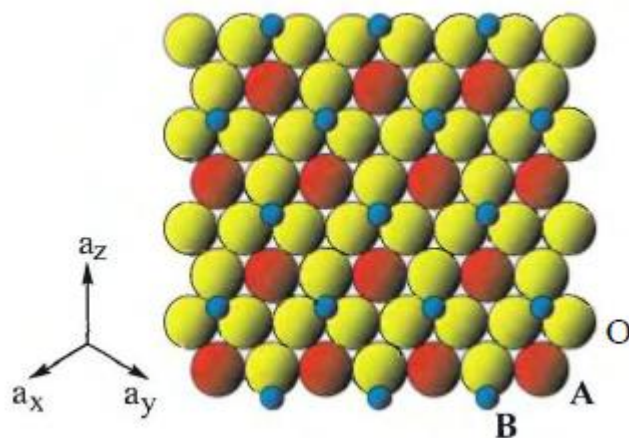


Рисунок 1.2. Кубический плотноупакованный слой в структуре перовскита. Анионы кислорода отмечены буквой О.

куба), а октаэдрические пустоты заняты катионами В и, как следствие, в структуре перовскита только одна четверть октаэдрических пустот является занятой. С точки зрения стехиометрии на группировку AO_3 приходится один ион В.

Поскольку в элементарной ячейке кубического кристалла длина диагонали грани в $\sqrt{2}$ раз больше длины ребра, в неискаженной кубической ячейке перовскита должно выполняться следующее соотношение:

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O), \quad (1)$$

где r_A , r_B , r_O , - радиусы ионов А, В, О с учетом их координации.

Обычно в оксидах со структурой перовскита катион типа А меньше аниона кислорода, что приводит к искажению кристаллической структуры. Несоответствие между ионными радиусами катиона А и аниона кислорода выражается фактором толерантности t , введенным Голдшмидтом [34]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O), \quad (2)$$

Согласно Голдшмидту, фактор толерантности может варьироваться в широких пределах $0,75 < t < 1.21$. Перовскиты, имеющие кубическую структуру (кристаллизующиеся в пространственной группе Pm-3m), характеризуются близким к единице значением фактора толерантности. Так, например, для соединения SrTiO_3 фактор толерантности $t = 1.00$ и радиусы катионов равны $r_A = 1.44 \text{ \AA}$, $r_B = 0.605 \text{ \AA}$, и $r_O = 1.40 \text{ \AA}$. При $t < 0,75$ более стабильной оказывается структура ильменита (FeTiO_3), а при $t > 1$ структура кубического перовскита заменяется гексагональной модификацией.

На рисунке 1.3 приведены кристаллические структуры перовскитов GdFeO_3 и BaNiO_3 , для которых фактор толерантности t отличен от единицы. Соединение GdFeO_3 , для которого $t = 0.81$, состоит из наклоненных друг относительно друга FeO_6 октаэдров и характеризуется орторомбической перовскитной структурой, где $r_A = 1.107 \text{ \AA}$ и $r_B = 0.78 \text{ \AA}$. В соединении BaNiO_3 , для которого фактор толерантности

больше единицы ($t = 1.13$, $r_A = 1.61 \text{ \AA}$ и $r_B = 0.48 \text{ \AA}$) реализуется гексагональная структура перовскита [56].

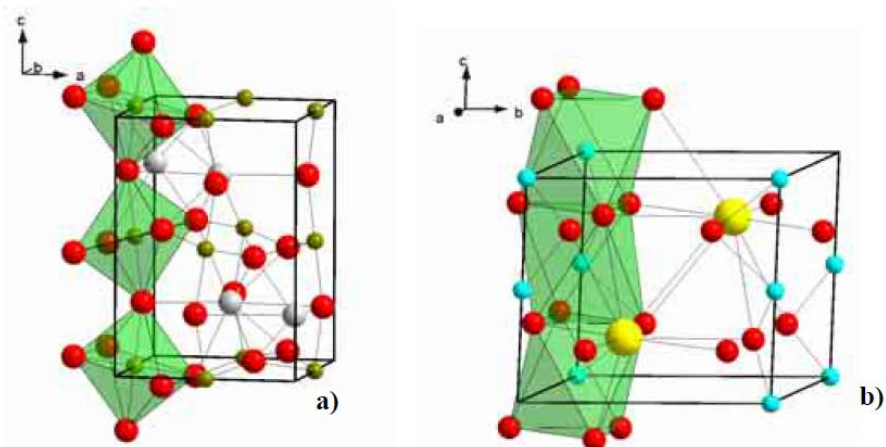


Рисунок 1.3. Кристаллическая структура перовскитов GdFeO_3 и BaNiO_3 , для которых фактор толерантности t отличен от единицы. GdFeO_3 ($t = 0.81$) характеризуется орторомбической структурой, а BaNiO_3 ($t = 1.13$) - гексагональной структурой перовскита.

В соответствии с правилом электростатических валентностей, отрицательный заряд аниона должен быть уравновешен суммарным зарядом окружающих его катионов. Таким образом, в оксидах перовскитов двухвалентный анион кислорода определяет возможные комбинации катионов А и В, так что их суммарная валентность должна быть равна шести. Значения ионных радиусов некоторых элементов приведены в таблице 1. Следует также отметить, что различным степеням окисления иона соответствуют разные ионные радиусы.

Таблица 1. Радиусы некоторых ионов А и В по системе Шеннона. Буквами l и h обозначены соответствующие высокоспиновые и низкоспиновые конфигурации [104].

Позиция в решетке перовскита ABO_3	A	B				
Координационное число	12	6				
Элемент	Sr	Ti	Fe		Co	
Степень окисления	2+	4+	3+	4+	2+	3+
Ионный радиус (Å)	1,44	0,605	0,645 ^(h)	0,585 ^(h)	0,745 ^(h)	0,61 ^(h)
					0,65 ^(l)	0,545 ^(l)

1.1.2. Искажение структуры перовскита

Согласно теоретическим представлениям, в идеальной неискаженной структуре перовскита ABO_3 размер катионов типа А примерно равен размеру анионов кислорода, только тогда симметрия кристалла соответствует кубической пространственной группе $Rm-3m$. Как было отмечено выше, перовскиты, кристаллизующиеся в пространственной группе $Rm-3m$, характеризуются фактором толерантности, близким к единице: $0.91 \leq t \leq 1.05$. Тем не менее, большая часть кристаллов со структурой перовскита кристаллизуется в более низкой симметрии, то есть фактически имеет место искажение кубической структуры. Важно подчеркнуть, что в структуре перовскита, как правило, искажения происходят в рамках того же структурного типа [131], что обусловлено спецификой построения структуры: структура может быть представлена в виде каркаса, составленного из октаэдров, связанных по вершинам (рисунок 1.4 а).

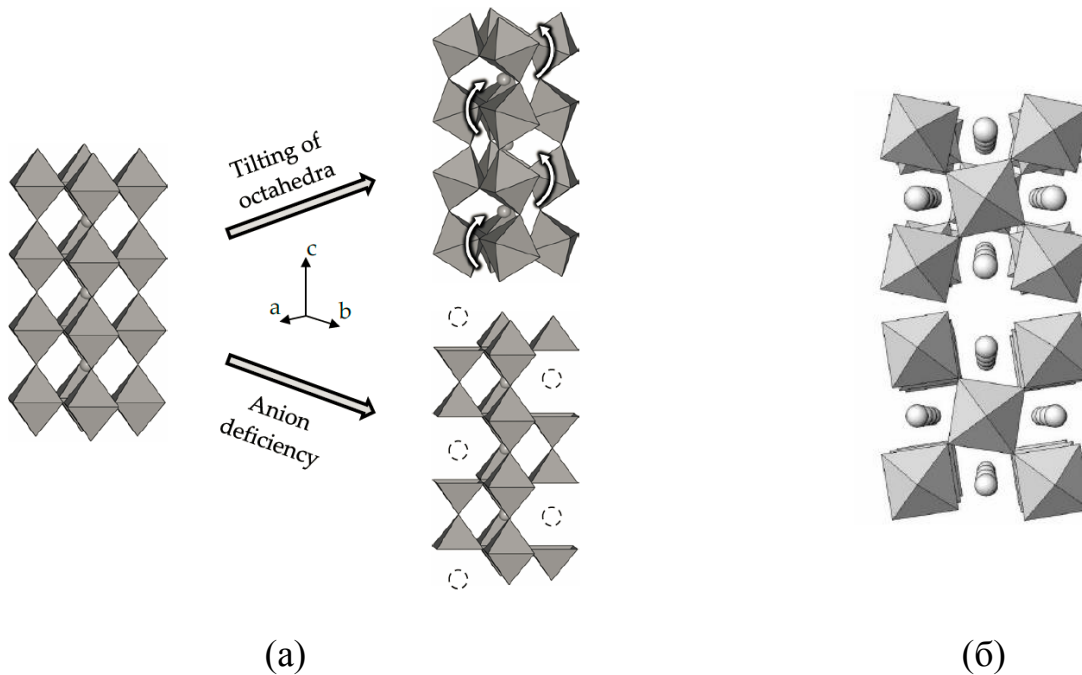


Рисунок 1.4. (а) Кристаллическая структура идеального перовскита (слева). BO_6 октаэдры расположены в углах кубической решетки. Все длины связей В-О равны, углы между связями В-О-В равны 180° . Справа показаны возможные искажения структуры перовскита: качание (вращения) октаэдров (сверху) и недостаток ионов кислорода (снизу). (б) Качания октаэдров в разных слоях: снизу - октаэдры в соседних слоях поворачиваются в фазе; сверху – в противофазе.

Вследствие такого построения структуры искажение перовскита может происходить за счет изменения взаимного расположения октаэдров BO_6 друг относительно друга (например, качания - вращения). При этом качание октаэдров в одном слое может привести к взаимному повороту октаэдров в верхнем и нижнем слоях, как в фазе, так и в противофазе (рисунок 1.4 б). Такое искажение структуры перовскита осуществляется путем изменения расстояний А-О при сохранении самих октаэдров. Важно отметить, что при качании октаэдров происходит удлинение трансляционных векторов элементарной ячейки и, следовательно, ее увеличение. В результате возможно понижение симметрии до тетрагональной или ромбической типов симметрии (рисунок 1.5).

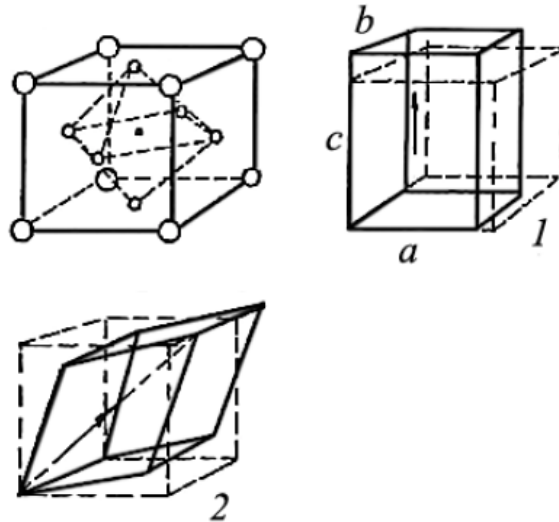


Рисунок 1.5. Элементарная ячейка кубического перовскита и ее деформации при переходе в (1) тетрагональную и (2) ромбическую фазу.

Для перовскитов с ротационным типом искажения характерен диапазон значений фактора толерантности $0.81 \leq t \leq 1.1$. Именно за счет качания октаэдров кристаллы со структурой перовскита могут совершать различные полиморфные переходы в зависимости от p - T условий (p -давление, T -температура). Увеличение температуры способствует сохранению фазы с кубической симметрией [79].

Другим типом искажений идеальной структуры перовскита является нарушение стехиометрии структуры. При недостатке А и В катионов, и анионов кислорода может сформироваться перовскит, содержащий дефекты кристаллической решетки. Дефекты кислородных вакансий (рисунок 1.4 а) встречаются чаще, чем дефекты, обусловленные недостатком катионов. При наличии кислородных вакансий образуется соединение с химической формулой $ABO_{3-\delta}$ (часто используют запись $A_nB_nO_{3n-1}$), где величина δ , связанная с содержанием кислородных вакансий, является параметром кислородной нестехиометрии соединения. Известно, что в перовскитах с дефицитом кислорода, возможно явление упорядочения кислородных вакансий [4, 79, 137]. При малых значениях параметра δ кислородные вакансии должны располагаться в

кристаллической решетке в случайных позициях. Однако по мере роста δ возникает взаимодействие между вакансиями, и энергетически выгодным становится упорядочение этих дефектов в решетке, что приводит к изменению симметрии кристалла [4, 79]. При этом электронейтральность дефектного оксида обеспечивается понижением валентности ионов переходных элементов.

Структуры кубического перовскита и браунмиллерита являются двумя крайними случаями в линейке обедненных кислородом оксидов со структурой перовскита ($A_nB_nO_{n-1}$, $n=\infty$ и $n=2$). Структурный тип браунмиллерита $ABO_{2.5}$ – это сверхструктура с максимальным отклонением от кислородной стехиометрии. Браунмиллерит может быть описан с помощью кубической перовскитной решётки ABO_3 , в которой отсутствует одна шестая атомов кислорода. В виде полиэдров структура браунмиллерита представляет собой последовательно чередующиеся слои октаэдров BO_6 и тетраэдров BO_4 . В качестве примера на рисунке 1.6 приведены идеальная стехиометричная структура $SrCoO_3$ и структура браунмиллерита $SrCoO_{2.5}$, в которой за счет упорядочивания кислородных вакансий реализуются как октаэдрические так и тетраэдрические координации ионов Co.

Следует отметить, что перовскитоподобные структуры со значительным количеством неупорядоченных кислородных вакансий демонстрируют высокие значения кислородно-ионной и электронной проводимости, что позволяет использовать их в качестве материалов для электродов твердотельных оксидных топливных элементов и кислородных мембран [73, 110].

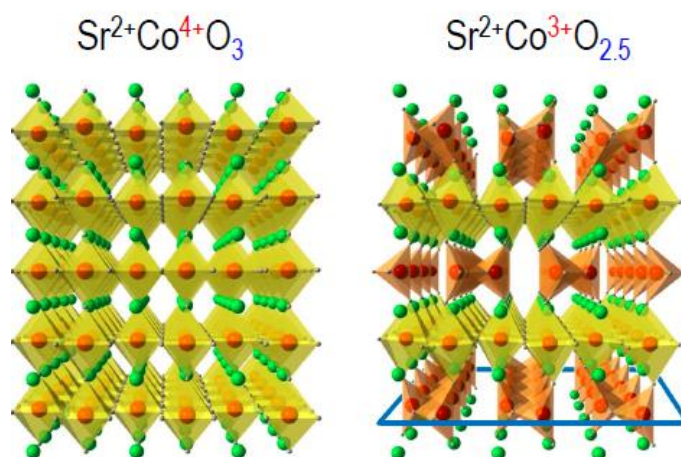


Рисунок 1.6. Сравнение идеальной стехиометричной структуры SrCoO_3 и структуры с кислородной нестехиометрией - фазы браунмиллерита $\text{SrCoO}_{2.5}$.

Нарушение структуры перовскита также может быть обусловлено искажением октаэдров (сжатием или растяжением), формирующих каркас ABO_3 (рисунок 1.7).

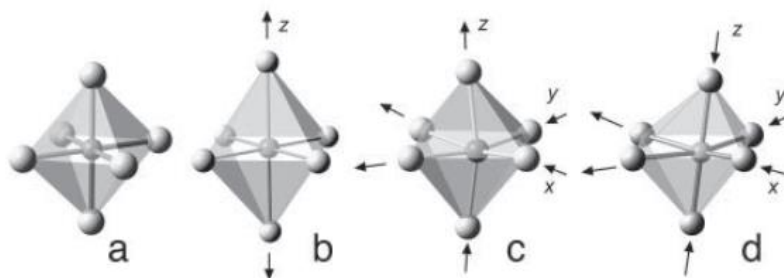


Рисунок 1.7. Различные типы искажений октаэдра а) идеальный октаэдр, б) тетрагональное искажение (подобно структуре рутила), в) тригональное искажение, г) искажение орторомбического вида.

Появление таких нарушений в структуре перовскита часто связывают с наличием эффекта Яна-Теллера. Теорема Яна — Теллера (ЯТ) хорошо известна в химии комплексов: “Нелинейная молекула или молекулярный комплекс, имеющие вырождение электронных уровней, будут спонтанно искажаться, стремясь снять это вырождение”. Этот эффект наблюдается в перовскитоподобных комплексах,

содержащих в центре ионы переходных металлов с определенной степенью окисления. Наиболее сильный эффект ЯТ проявляется в оксидах, содержащих ионы переходных металлов с частично заполненной e_g -орбиталью [67, 132].

1.1.3. Способность перовскитов к замещению

Структура ABO_3 может быть модифицирована без нарушения кубической фазы путем частичного замещения катиона в состоянии В катионом В' (и/или замещения А катионом А'). Если основной и замещающий катионы имеют одинаковую степень окисления (валентность), то такое замещение называется гомовалентным (или изовалентным). Если же замещение происходит катионом с отличной от основного катиона степенью окисления, то такое замещение называется гетеровалентным.

Степени окисления замещающих катионов, вводимых в структуру, могут быть различны. Можно также варьировать в достаточно широких пределах процентное содержание замещающих катионов.

При наиболее простой форме замещения катионов в позициях В, когда гомовалентные атомы в состояниях В и В' присутствуют в одинаковом количестве, общая формула нового соединения может быть записана в виде $AB_{0.5}V'_{0.5}O_3$. Кристаллическая структура $AB_{0.5}V'_{0.5}O_3$ может быть описана путем чередующегося повторения элементарных ячеек ABO_3 и $AV'O_3$ вдоль трех пространственных осей.

Если заряды катионов В и В' различны, то в упорядоченной структуре атомы кислорода немного сдвигаются в сторону более заряженного катиона. Таким образом, происходит искажение октаэдрических единиц, но при этом общее октаэдрическое окружение не нарушается.

Замещения могут спровоцировать изменение симметрии элементарной ячейки перовскита. При средних и комнатных температурах замещение В катионов может привести к формированию структуры с ромбической, тетрагональной, триклинной и

моноклинной типами симметрии. Однако при высоких температурах нарушенная кубическая структура вновь восстанавливается [91].

1.1.4. Замещение атомов как способ стабилизации кубической фазы перовскита

Как было отмечено выше, существуют различные типы искажений перовскита. Если в структуре много искажений, то возможен переход от симметрии кубического типа к более низким типам симметрии. Условия для стабилизации кубической фазы перовскита можно создать, если компенсировать искажения структуры.

Искажения структуры перовскита, вызванные качанием (вращением) октаэдров и недостатком катионов или анионов могут быть компенсированы путем частичного замещения атомов в позициях А и В-катионов. При этом выбор катионов А и В для замещения осуществляется в рамках простой ионной модели, когда главными критериями отбора выступают степень окисления и соответствующий ионный радиус катиона [91].

При средних температурах перовскитоподобные оксиды $ABO_{3-\delta}$, обладающие в кубической фазе большим количеством неупорядоченных кислородных вакансий, имеют тенденцию к образованию сверхструктур, где вакансии являются упорядоченными [4]. Например, оксид $SrFeO_{3-\delta}$ при высоких температурах способен сохранять кубическую перовскитную фазу даже при большом количестве кислородных вакансий. Однако при понижении температуры до $830^{\circ}C$ в структуре $SrFeO_{3-\delta}$ наблюдается переход от кубической фазы к орторомбической фазе и структуре типа браунмиллерит [112]. Стабилизация кубической фазы $ABO_{3-\delta}$ соединений может быть достигнута путем замещения части В –катионов, катионами В' с большей степенью окисления (валентностью).

Согласно [27], стабилизация кубической фазы оксида $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ может быть достигнута путем замещения части атомов Fe высоко валентными атомами переходных металлов, такими как Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Zr и т.д.. Среди указанных элементов атомы титана являются основными кандидатами для замещения, поскольку позволяют реализовать максимальные проводящие характеристики материала $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$.

Нестабильность кубической фазы при средних температурах прослеживается и в других сложных перовскитах, например, в структуре $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), где при T ниже 800°C наблюдается фазовый переход от кубической фазы в различные гексагональные модификации [22]. Как следует из [6, 22, 123], нестабильность кубической фазы BSCF при средних температурах связана с нестабильностью атомов переходных металлов, и прежде всего атомов Co. Одним из путей решения фазовой нестабильности структуры BSCF может быть частичное замещение атомов Co/Fe катионами Nb^{5+} (или Zr^{4+}) [25, 123]. Поскольку гексагональной модификации BSCF соответствует фактор толерантности $t > 1$, то введение в позиции В-катионов ионов большего радиуса должно, согласно соотношению Голдшмидта [34], способствовать возвращению фактора толерантности t к значению 1, соответствующему кубической фазе перовскита.

Эффект «стабилизации» кубической фазы перовскита BSCF за счет добавления в нее ионов Nb^{5+} можно объяснить исходя из различия длины связи между ионами В-В и В-О внутри октаэдрических единиц VO_6 в кубической и гексагональной фазе перовскита [17, 85]. В кубической фазе перовскита октаэдры VO_6 (В-катион атомов переходных металлов) соединяются вершинами, а в гексагональной фазе - ребрами, и, как следствие, являются более плотно упакованными. Поэтому в гексагональной фазе перовскита BSCF расстояние между катионами Co и длина связи Co-O меньше, чем в кубической фазе. Это означает, что в гексагональной фазе перовскита BSCF катион Co должен обладать меньшим ионным радиусом, чем в кубической фазе, что достигается изменением степени

окисления кобальта (переходом от Co^{2+} состояния к Co^{3+} состоянию). Согласно [85], октаэдры FeO_6 практически не участвуют в процессе разложения кубической фазы перовскита BSCF и переходе в гексагональную модификацию. Следует отметить, что катионы А (Ba, Sr) достаточно устойчивы, и практически не изменяют степень окисления, в отличие от катионов В (Co/Fe). Поэтому с позиций закона сохранения электронейтральности соединения, зарядовая компенсация в структуре BSCF будет осуществляться преимущественно за счет понижения степени окисления атомов Со и/или за счет изменения количества кислородных вакансий (δ). Понижение степени окисления атомов Со приводит к увеличению их ионного радиуса, что вследствие растущего электростатического отталкивания, способствует увеличению расстояний между атомами Со и росту длины связи Со-О [17]. Как следствие, структура BSCF с частичным замещением атомов Nb преимущественно будет сохранять кубическую фазу с большим расстоянием между катионами в позиции В.

Таким образом, замещение атомов в структуре ABO_3 является одним из основных механизмов стабилизации кубической фазы перовскитов, сохранение которой является важным условием эффективного функционирования устройств на их основе.

1.1.5. Замещение атомов как возможность изменения функциональных свойств перовскита

Варьирование в достаточно широких пределах процентного содержания замещающих катионов, а также использование различных степеней окисления вводимых в структуру катионов открывает возможности для моделирования функциональных свойств перовскитоподобных оксидных систем.

Одним из примеров замещения в перовскитоподобной системе с целью изменения и улучшения ее функциональных свойств является соединение $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, которое может быть получено путем замещения атомов Ti в структуре

SrTiO_3 атомами железа. При замещении катионов Ti^{4+} катионами железа степени окисления Fe^{3+} необходимая зарядовая компенсация в структуре осуществляется за счет формирования кислородных вакансий в решетке [121], что формирует структуру $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, со смешанным типом кислородно-ионной проводимости, пригодную для ее использования в качестве кислородно-проводящих мембран, а также электродов твердотельных оксидных топливных элементов (SOFC) [27, 99].

Для реализации максимальных проводящих свойств перовскитоподобной структуры часто применяют двойное замещение, когда в структуру одновременно внедряют катионы в позиции А и В. Так, сложный оксид BSCF возник как результат цепочки гетерогенных и гомогенных атомных замещений в составе LaCoO_3 с целью разработки материала для катодов SOFC. Согласно [141], перовскиты LaMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), содержащие переходные металлы, являются наиболее устойчивыми в окислительной атмосфере катодных газов в широком интервале температур. Среди них наибольшую электропроводность имеют кобальтсодержащие оксиды. Однако, сложные оксиды, содержащие Co^{3+} ионы, характеризуются высокими значениями коэффициента термического расширения (КТР) по сравнению с материалами электролита [141], что впоследствии может привести к быстрой деградации топливного элемента. Решение этой проблемы может быть достигнуто путем частичного замещения ионов кобальта катионами других переходных металлов. Исходя из коммерческой стоимости оксидов соответствующих 3-d металлов, оксиды железа являются наиболее перспективными кандидатами для замещения. Так были разработаны составы на основе $\text{La}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$.

Электропроводность структур $\text{La}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ повышают, увеличив концентрацию носителей заряда (дырок) за счет гетеровалентного замещения ионов La^{3+} на катионы щелочноземельных металлов Sr^{2+} и Ba^{2+} , что и привело к появлению материалов типа $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ (BSCF), обладающих высокими: 1) электропроводностью; 2) коэффициентом самодиффузии ионов кислорода и 3) каталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Эти свойства

позволяют использовать материалы на основе BSCF в качестве кислородных мембран и катодов для высокотемпературных твердотельных оксидных топливных элементов [68, 95, 130].

1.1.6. Физико-химические свойства и области применения оксидов со структурой перовскита

В идеальном кубическом перовските внутри октаэдров BO_6 каждый ион кислорода соседствует с двумя ионами типа В, образуя угол В-О-В в 180° . Такая геометрическая конфигурация благоприятна для обменного взаимодействия электронов между В-катионами. Электрическая проводимость в перовскитах осуществляется вдоль каналов В-О-В за счет электронного/дырочного переноса заряда между 3d орбиталями переходного металла и О 2p орбиталями кислорода. Условия для высокой электронной/дырочной проводимости реализуются, когда перекрывание между В-3d и О2p орбиталями максимально (рисунок 1.8) [91].

При такой геометрической конфигурации, электрические свойства перовскитов определяются наличием внешних электронов, входящих в состав ионов, которые могут быть локализованы на отдельных атомных позициях, а могут быть коллективными. Локализованные электроны могут обладать спонтанным магнитным моментом, поэтому существует сильная корреляция электрических и магнитных свойств перовскитов.

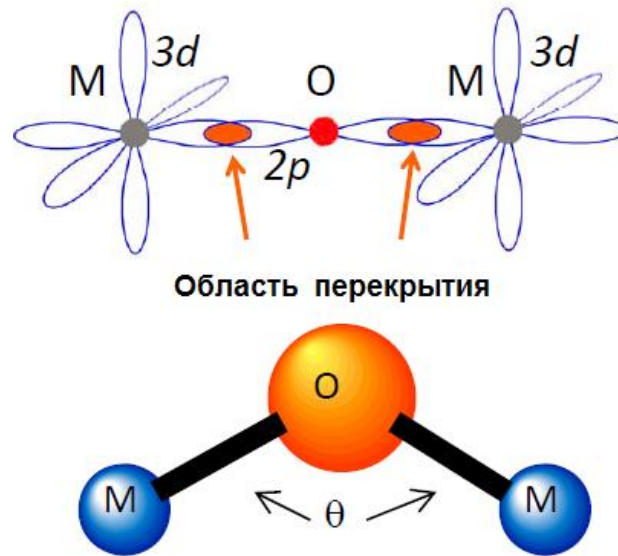


Рисунок 1.8. Схема образования каналов для прохождения электронов за счет перекрывания 3d орбиталей переходного металла и O 2p орбиталей кислорода в структуре перовскита.

Многие перовскитоподобные оксиды обладают хорошими характеристиками для осуществления транспорта ионов кислорода [95]. Для этого необходимо наличие кислородной нестехиометрии в структуре, что реализуется в условиях, когда катион в позиции В имеет более одной устойчивой степени окисления. Примером таких соединений являются перовскиты $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, и $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. На их основе разрабатываются кислород-проводящие мембраны, и различные датчики кислорода, в основе работы которых лежит ионный (O^{2-}) транспорт. Миграция ионов кислорода в перовскитах реализуется за счет подвижных вакансий и зависит от концентрации кислородных вакансий и их коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии D_v определяется кристаллической структурой (фазой) перовскита, средней энергией связи между катионами металла и анионами кислорода, а также характером пространственных пустот в структуре.

Диффузия ионов кислорода в перовскитах осуществляется из занятой позиции в вакантную вдоль ребра октаэдра. Согласно теоретическим расчетам [76], ионы

кислорода проходят один из углов треугольника, образованного одним В катионом (B^*) и двумя А-катионами (A^* и A'^*), как показано на рисунке 1.9.

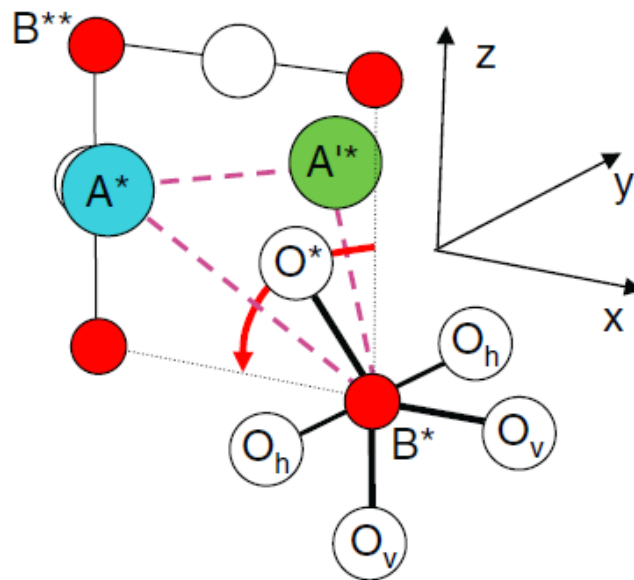


Рисунок 1.9. Схема миграции иона кислорода через «критический» угол, образованный одним В катионом и двумя А-катионами. Траектория перехода иона кислорода показана изогнутой красной стрелкой [76].

Особенности строения перовскита позволяют реализовывать одновременно электронную и ионную проводимости, что позволяет использовать их при разработке материалов для катодов твердотельных оксидных топливных элементов (SOFC). Наиболее эффективными для этих целей являются оксиды, содержащие катионы 3d- переходных металлов, такие как $LaCoO_{3-\delta}$, $SrCoO_{3-\delta}$, $SrFeO_{3-\delta}$ и их производные $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$, $(Ba,Sr)CoO_{3-\delta}$ и $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$.

Многие перовскитоподобные материалы проявляют сегнетоэлектрические свойства, что позволяет их использовать в качестве материалов для проектирования устройств хранения информации. Большинство сегнетоэлектриков характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости k (так называемые high- k

диэлектрики). Поэтому перовскиты состава SrTiO_3 , обладающие значениями $k \sim 150-300$ [59, 125], нашли свое применение в качестве запирающего диэлектрического слоя в структурах метал-диэлектрик-полупроводник [18, 87], которые являются основной составляющей современных полевых транзисторов. Поскольку высокая диэлектрическая проницаемость в таких структурах обусловлена в основном поляризацией ионов, образующих структуру, диэлектрические свойства перовскитоподобных материалов высокочувствительны к изменению стехиометрического состава и симметрии структуры.

Таким образом, реализация тех или иных физических и химических свойств целиком определяется кристаллической структурой перовскита, а достижение их максимальных характеристик реализуется, как правило, только в кубической фазе. В этой связи, данная работа, преимущественно направлена на изучение условий стабилизации кубической фазы оксидов со структурой перовскита.

1.2. Физические принципы методов рентгеновской спектроскопии

1.2.1. Спектроскопия поглощения рентгеновского излучения

При анализе вещества методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии, исследуемое вещество облучается потоком падающих фотонов. Взаимодействие фотонов с атомами вещества приводит к возбуждению электронов на внутренних n_lj - оболочках поглощающего атома.

В зависимости от соотношения энергии фотонов $h\nu$ и энергии связи E_{n_lj} внутренней n_lj - оболочки атома, рассматривают два случая:

1) фотоионизация атома. При энергиях фотона $h\nu \geq E_{n_lj}$, фотон способен выбить из атома электрон с энергией связи E_{n_lj} , а оставшаяся энергия превратится в кинетическую энергию выбитого электрона. При этом вырвавшийся с внутренней оболочки атома электрон переходит в состояния непрерывного спектра. Этому процессу соответствует непрерывный спектр поглощения, который начинается

скачкообразно при энергии, равной порогу (краю) поглощения квантов ($h\nu = E_{nlj}$), и затем монотонно спадает;

2) фотовозбуждение атома. При энергии фотонов $h\nu < E_{nlj}$ происходит возбуждение атома, при котором находящийся на внутренней nlj - оболочке электрон может совершить переход на одну из соседних оболочек атома. Фотоэлектрон обладает достаточной энергией для того, чтобы перейти в одно из состояний дискретного спектра, но не может покинуть атом. В этом случае спектр поглощения будет состоять из набора узких линий поглощения, расположенных перед краем поглощения, которые характеризуют электронные переходы в свободные состояния атома.

При переходе от свободного атома к атому, входящему в состав многоатомной системы, к основным деталям спектра поглощения свободного атома добавляются детали, отображающие наличие ближайшего окружения и химического связывания атома в системе. Эта дополнительная структура получила название тонкой структуры (ТС) рентгеновского спектра поглощения (РСП).

Типичная зависимость коэффициента поглощения от энергии излучения при рассмотрении многоатомной системы представлена на рисунке 1.10.

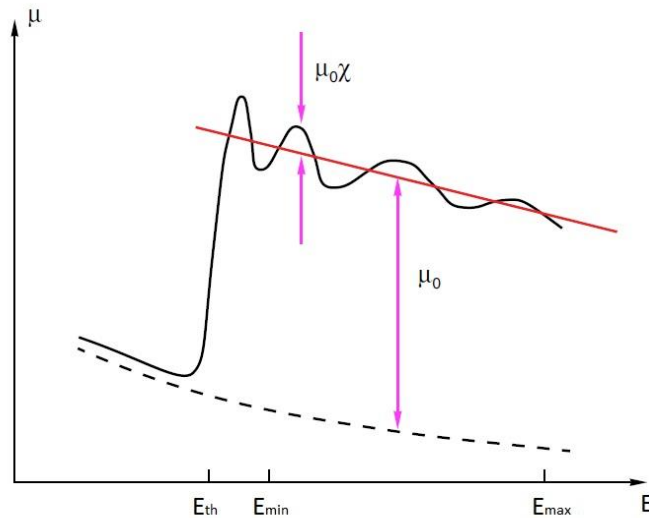


Рисунок 1.10. Зависимость коэффициента поглощения от энергии излучения вблизи порога ионизации основного уровня атома в веществе. E_{th} – порог ионизации. Участок до энергии E_{min} называют ближней тонкой структурой спектра поглощения (NEXAFS от англ. Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure); дальняя тонкая структура (EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure), отвечает участку от E_{min} до E_{max} .

Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения делится на две области [148]:

1) низкоэнергетическая область, которая называется ближней (околопороговой) тонкой структурой - NEXAFS. В этой области спектра фотоэлектрон обладает низкими значениями энергии, поэтому в процессе рассеяния первичной волны на соседних атомах существенным оказывается многократное рассеяние;

2) высокоэнергетическая область, которую называют протяженной (дальней) тонкой структурой - EXAFS. EXAFS-спектр формируется в результате интерференции первичной фотоэлектронной волны и вторичных волн,

возникающих за счет однократного рассеяния высокоэнергичного фотоэлектрона в поле атома и его ближайших соседей.

Схематично процессы однократного и многократного рассеяния представлены на рисунке 1.11.

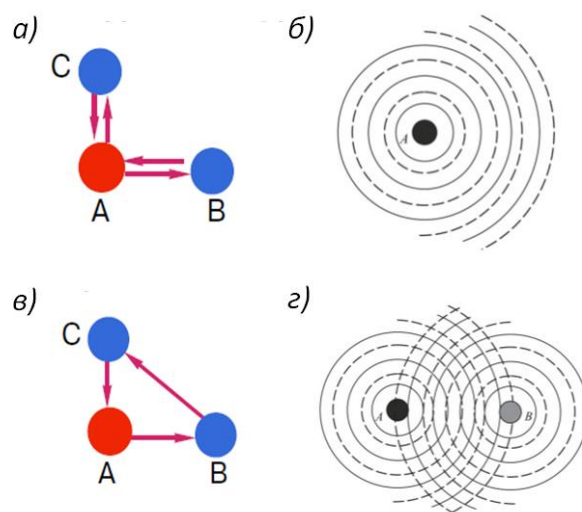


Рисунок 1.11. Схематическое изображение процессов однократного и многократного рассеяния. а) однократное рассеяние фотоэлектрона (EXAFS-область); б) формирование интерференционной волны в случае EXAFS; в) многократное рассеяние (в данном случае двукратное) фотоэлектрона (NEXAFS-область); г) результирующая интерференционная картина в случае NEXAFS [148].

Следует отметить, что в процессе формирования ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП или NEXAFS) в первую очередь участвуют фотоэлектроны с длиной волны, сопоставимой с расстояниями между центральным атомом и его ближайшими соседями, тогда как EXAFS формируется фотоэлектронами с более короткой длиной волны [140]. Кроме того ввиду однократности рассеяния спектр поглощения в области EXAFS определяется

преимущественно расстоянием до соседнего атома и не зависит от углового распределения рассеянного излучения [148].

В отличие от случая однократного рассеяния (EXAFS область) изменение симметрии окружения даже без изменения расстояний между поглощающим атомом и лигандами, немедленно отразится в спектрах NEXAFS.

Таким образом, анализ структуры NEXAFS спектров дает информацию о сорте, химическом состоянии поглощающего атома и локальной геометрии расположения атомов его окружения. Энергетическое положение порога поглощения позволяет определить степень окисления поглощающего атома. Скачок спектра поглощения XANES очень интенсивен, что позволяет измерять и анализировать спектры поглощения даже для атомов, содержание которых в исследуемом веществе составляет всего несколько процентов.

Традиционным подходом к описанию электронной структуры твердого тела является зонная теория [142]. В рамках этого подхода ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП) соответствует переходам электронов из внутренних уровней в свободные состояния зоны проводимости [138] и содержит, таким образом, информацию об энергетическом распределении плотности свободных электронных состояний в твердом теле. Спектральная зависимость коэффициента поглощения неполяризованного излучения вблизи края поглощения может быть описана выражением [149]:

$$\mu(E) \sim \int_{S(E)} \frac{|M_{ji}(E, \mathbf{k})|^2}{\nabla_{\mathbf{k}} [E_j(\mathbf{k}) - E_i]} ds = \int_{S(E)} \frac{|M_{ji}(E, \mathbf{k})|^2}{\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})} ds \quad (3)$$

При этом учитывается возможность целого множества состояний электрона в зоне проводимости с данной энергией E_j и различными волновыми векторами \mathbf{k} . Интегрирование ведется по поверхности равной энергии в пространстве волновых векторов \mathbf{k} .

Множитель

$$|M_{ji}(E, \mathbf{k})|^2 = P_{ji}(E, \mathbf{k}) \quad (4)$$

представляет собой квадрат матричного элемента, который определяет вероятность перехода электрона из внутреннего уровня с энергией E_i , описываемого волновой функцией ψ_{nlm} в свободные состояния зоны проводимости с энергией $E_j(\mathbf{k})$, описываемые волновыми функциями $\psi_{\mathbf{k}}$:

$$M_{ji}(E, \mathbf{k}) = \int_V \psi_{\mathbf{k}}^* |r| \psi_{nlm} dV \quad (5)$$

Матричный элемент вероятности перехода зависит от энергии и волнового вектора, поэтому он не может быть вынесен за знак интеграла в выражении (3). Однако часто пользуются приближением, в рамках которого вероятность перехода (4) заменяется усредненным значением, посчитанным по всей поверхности S . В этом случае спектральная зависимость коэффициента поглощения неполяризованного излучения вблизи края поглощения может быть записана в виде:

$$\mu(E) \sim \overline{P(E)N(E)} \quad (6)$$

Величина $N(E)$ представляет собой плотность свободных электронных состояний зоны проводимости с энергией E_j , отсчитанной от внутреннего уровня:

$$N(E) = \int_{S(E)} \frac{ds}{\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})} \quad (7)$$

Интегрирование в выражении (7) ведется по поверхности равной энергии S . Таким образом, зависимость $\mu(E)$ несет информацию о распределении свободных состояний в зоне проводимости, но только с учетом вероятности перехода.

При расчетах рентгеновских спектров поглощения твердых тел принято считать, что волновая функция начального внутреннего состояния и nl функция атома близки между собой. Тогда, согласно дипольным правилам отбора, вероятность перехода отлична от нуля только для парциальных состояний, у которых $l' = l \pm 1$. Поэтому, пользуясь приближением (6), детали тонкой структуры

РСР твердых тел можно сопоставлять с особенностями распределения парциальных плотностей состояний $N_{\pm l}(E)$ в зоне проводимости.

Для расчетов зонной структуры часто используют Маффин-тин (МТ) приближение, согласно которому принято считать, что кристаллический потенциал сферически симметричен внутри МТ-сферы, а в промежуточной области равен нулю [145]. Тогда справедливо выполнить разложение волновой функции в кристалле $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, соответствующей энергии $E(\mathbf{k})$, по решениям радиального уравнения Шредингера $R_{gl}(\mathbf{r})$ внутри МТ-сферы.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} C_{lm}(\mathbf{k}) R_{gl}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (8)$$

где $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ – сферические гармоники;

l – азимутальное квантовое число;

m – магнитное квантовое число.

Представление кристаллической волновой функции в кристалле $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в виде линейного разложения по решениям радиального уравнения Шредингера $R_{gl}(\mathbf{r})$ и сферическим гармоникам $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ позволяет разбить общую плотность состояний $N(E)$ на парциальные плотности состояний:

$$N(E) = N_s(E) + N_p(E) + N_d(E) + \dots = \sum_l N_l(E) \quad (9)$$

Тогда общее выражение для парциальной плотности состояний можно записать в виде:

$$N_l(E) = \sum_{n,m} \int_s \frac{|C_{lm}(\mathbf{k})|^2}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} ds \quad (10)$$

Усреднение коэффициентов по \mathbf{k} и суммирование по m всех слагаемых приводит выражение (10) к виду:

$$N_l(E) = \left| \overline{C_l(\mathbf{k})} \right|^2 N(E) \quad (11)$$

Множитель $\left| \overline{C_l(\mathbf{k})} \right|^2$ определяет вклад состояний данной симметрии в общую плотность состояний.

Выражение (6) может быть представлено теперь как сумма парциальных плотностей состояний, умноженных на соответствующие вероятности перехода [144]:

$$\mu(E) \sim \left[P_{l,l-1}(E) N_{l-1}(E) + P_{l,l+1}(E) N_{l+1}(E) \right] \quad (12)$$

В этом выражении l задает симметрию начального основного состояния.

Важной особенностью процесса формирования РСП является пространственная локальность электронных переходов в возбужденные состояния.

Матричный элемент вероятности перехода (5) не равен нулю только в той области пространства, в которой отлична от нуля атомная волновая функция начального основного состояния. Эти состояния обычно локализованы на небольших расстояниях от ядра, поэтому конечными состояниями акта поглощения могут быть лишь те состояния зоны проводимости, волновые функции которых также имеют заметную амплитуду в области атомного остова.

Таким образом, ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения содержит в себе информацию об энергетическом распределении парциальных пространственно-локализованных состояний, которое задается пространственной симметрией поглощающего атома.

Поскольку процесс поглощения имеет локальный характер, определяющую роль в формировании БТС РСП играет ближайшее окружение поглощающего атома, и, следовательно, оправдано применение кластерного или квазимолекулярного подхода. В рамках этого подхода задача о нахождении волновых функций, энергии и матричных элементов вероятности переходов решается для выделенного кластера, удовлетворяющего принципу трансляционной симметрии [135, 136].

Поскольку волновая функция конечного состояния зависит от результата интерференции рассеянных электронных волн на ближайшем окружении поглощающего атома, тонкая структура рентгеновских спектров поглощения весьма чувствительна к любым изменениям или искажениям координационного окружения и позволяет получить полную информацию о кристаллическом строении исследуемого вещества.

Одним из способов измерения спектров поглощения является метод полного квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта.

Квантовый выход внешнего рентгеновского фотоэффекта может измеряться в двух режимах: токовом и импульсном. Квантовый выход по току определяется как отношение полного числа электронов, вышедших из облучаемой поверхности, к числу поглощённых за то же время фотонов.

Выражение для квантового выхода по току может быть записано в виде [151]:

$$\chi_c = [1 - R(\theta, \omega)] \frac{h\omega}{2\varepsilon\alpha} \frac{\mu(\omega)}{\sin\theta} \frac{1}{1 + \frac{\mu(\omega)L}{\sin\theta}} \quad (13)$$

где L – длина диффузии - характеризует пробег вторичных электронов, $L = 1/\alpha$;

μ – линейный коэффициент поглощения;

$h\omega$ – энергия кванта рентгеновского излучения;

θ – угол скользющего падения рентгеновского излучения;

ε – некоторая средняя энергия, необходимая для создания одного вторичного электрона, способного выйти из образца в вакуум;

R - коэффициент отражения первичного потока излучения, а множитель $[1 - R(\theta, \omega)]$ определяет долю входящего в образец первичного излучения.

Если $\mu \ll 1/L$, тогда выражение (13) можно записать в виде:

$$\chi_c = [1 - R(\theta, \omega)] \frac{h\omega}{2\varepsilon} \frac{1}{\sin\theta} \mu(\omega)L, \quad (14)$$

Согласно выражению (14), угол падения излучения на образец должен превышать критический угол полного внешнего отражения (ПВО). Явление ПВО возникает, когда падающая волна не может проникнуть внутрь вещества и отражается обратно в вакуум.

Спектральные зависимости квантового выхода позволяют получать информацию, аналогичную спектрам поглощения рентгеновских лучей. Однако это возможно, только при условии, если глубина проникновения падающего излучения превышает глубину дрейфа вторичных электронов [139].

В данной работе измерения проводились с использованием синхротронного излучения, и квантовый выход регистрировался путем измерения тока утечки с образца.

1.2.2. Физические принципы фотоэлектронной спектроскопии

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), как и спектроскопии поглощения, лежит явление фотоионизационного поглощения рентгеновских лучей. Но РФЭС является методом изучения строения вещества, основанным на измерении кинетической энергии электронов, вылетающих с поверхности в результате фотоэлектронной эмиссии при облучении вещества моноэнергетическим пучком фотонов. Получаемые спектры обладают высокой чувствительностью к сорту и химическому состоянию атомов вещества.

Фотоэлектронный спектр отображает распределение заполненных электронных состояний в атомах исследуемого вещества, а его анализ позволяет получать информацию об электронной структуре, как валентной зоны атома, так и его остовных уровней.

Для описания процесса фотоэмиссии в твердом теле используются две модели (рисунок 1.12). Одноступенчатая модель описывает процесс фотоэмиссии как переход электрона из начального состояния в твердом теле в конечное состояние в

вакууме при соблюдении граничных условий для соответствующих волновых функций [70, 92].

Согласно другой, трехступенчатой модели (модель Спайсера и Берглунда), процесс фотоэмиссии состоит из трех этапов [9, 47]:

- возбуждение электронов твердого тела;
- движение электрона к поверхности твердого тела;
- выход возбужденных электронов через поверхностный потенциальный барьер в вакуум.

Трехступенчатая модель по сравнению с одноступенчатой является грубым приближением, однако такой подход значительно упрощает понимание процесса фотоэмиссии.

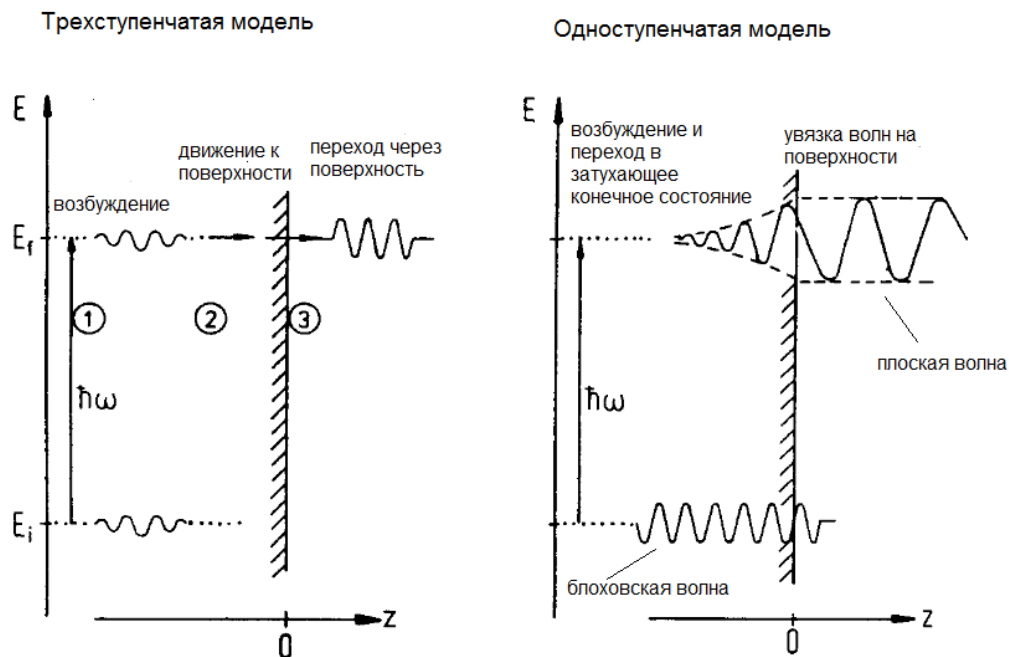


Рисунок 1.12. Схематическое изображение описания процесса фотоэмиссии в рамках одноступенчатой и трехступенчатой модели [47].

Вероятность возбуждения электрона под действием электромагнитного излучения можно рассмотреть в рамках одноэлектронного приближения. Под воздействием излучения электрон поглощает энергию, передаваемую ему фотоном

$\hbar\omega$, и переходит из начального электронного состояния, описываемого волновой функцией ψ_i и энергией E_i в незаполненное конечное состояние с ψ_f и энергией E_f выше уровня Ферми. В одноэлектронном приближении уравнение Шредингера для частицы с зарядом \bar{e} в электромагнитном поле с векторным потенциалом A , имеет вид:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\hat{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(r) \right] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (16)$$

где оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, $V(r)$ – потенциал, в котором движутся электроны, включая самосогласованный потенциал остальных электронов.

В дипольном приближении векторный потенциал может быть рассмотрен в пределах размера атома как малая константа, тогда $\nabla A = 0$, и гамильтониан системы может быть представлен в виде суммы стационарных состояний невозмущенной системы и малого возмущения:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (17)$$

где

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \quad (18)$$

$$\hat{H}' = \frac{e}{2mc} (A \hat{p} + \hat{p} A) \approx \frac{e}{mc} A \hat{p} \quad (19)$$

Вероятность перехода электрона из состояния i в состояние f задается золотым правилом Ферми:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (20)$$

где матричный элемент вероятности перехода из состояния i в состояние f

$$V_{fi} = \langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle, \text{ используя коммутаторы } \left[\hat{p}, \hat{H}_0 \right] = -i\hbar \nabla V \text{ и } \left[r, \hat{H} \right] = i\hbar \frac{\hat{p}}{m}, \text{ можно}$$

записать в виде:

$$V_{fi} = \langle \psi_f | p | \psi_i \rangle = im\omega \langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle = \frac{i}{\omega} \langle \psi_f | \nabla V | \psi_i \rangle \quad (21)$$

Таким образом, процесс фотоэмиссии невозможен для систем с совершенно свободными электронами ($\nabla V = 0$). Но близко к ядрам атомов или на поверхности образца, где $\frac{\partial V}{\partial z} \neq 0$, фотоэффект имеет место [21].

Большая часть исследований методом фотоэлектронной спектроскопии проводится при использовании энергии возбуждающих фотонов в области ультрафиолетового и мягкого рентгеновского спектра (до 1.5кэВ), при этом глубина выхода не изменивших свою энергию фотоэлектронов не превосходит 1 – 3нм, поэтому традиционно метод фотоэлектронной спектроскопии является методом изучения поверхности.

Важным моментом в применении метода РФЭС является оценка глубины, с которой извлекается информация. Обычно с глубиной формирования спектров ассоциируют длину свободного пробега электрона в данном веществе λ_i , т.е. расстояние, которое электрон может пройти без потери начальной кинетической энергии. Существует связь между длиной свободного пробега и кинетической энергией фотоэлектронов, которая может быть представлена в виде «универсальной кривой» (рисунок 1.13) [128, 150].

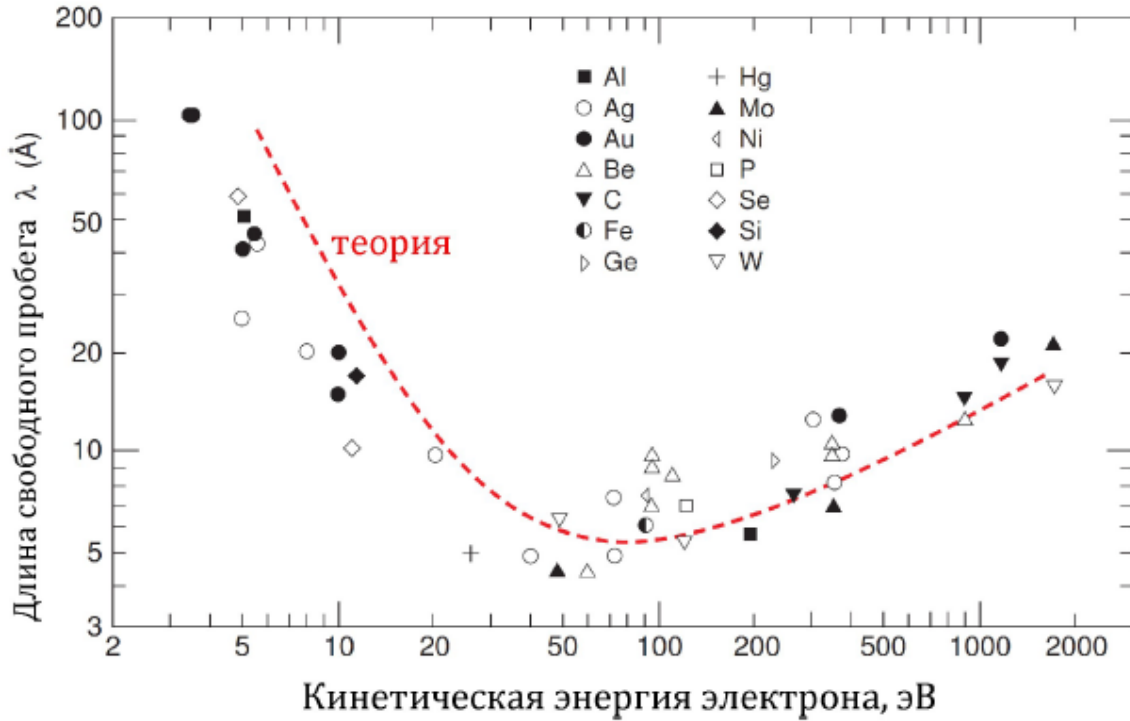


Рисунок 1.13. Вид «универсальной кривой» [128] и теоретически рассчитанная зависимость [93] для длины свободного пробега электрона в твердом теле.

В работе [113] была выведена формула «ТРР-2М» (22), позволяющая оценить длину свободного пробега любого вещества на основе простых параметров материала:

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D^*/E^2)]} \quad (\text{Å}) \quad (22)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-1/2}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D^* = 53.4 - 20.8U$$

$$U = N_v\rho/A = E_p^2/829.4$$

где E – кинетическая энергия электрона (эВ), ρ – плотность вещества (г/см³), $E_p = 28.8(N_v\rho/A)^{1/2}$ – энергия плазмона (эВ), N_v – число валентных электронов в каждой молекуле, A – молекулярный вес, E_g – ширина запрещенной зоны (эВ).

Рекомендованные значения для N_v можно найти в работе [114]. Значения E_g можно найти в [109] или оценить, основываясь на значения для сходных материалов, т.к. в работе [113] было показано, что значение λ_i , получаемое по формуле (22), слабо зависит от параметра E_g .

Очевидно, что величина свободного пробега дает среднее расстояние, которое преодолевает электрон в веществе. Эффективная глубина выхода и максимальная глубина, с которой может вылететь электрон, будут превосходить значение λ_i . Для их оценки рассмотрим систему, состоящую из однородной пленки толщиной d , находящейся на толстой подложке. Пренебрегая процессами упругого рассеяния, интенсивность фотоэлектронов для такой системы может быть определена по формуле:

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda_i \cos \alpha}} \quad (23)$$

Множитель I_0 – есть интенсивность сигнала от чистой подложки, α - угол эмиссии электронов с поверхности (относительно нормали к поверхности), λ_i - длина свободного пробега в веществе пленки для электронов, вышедших из подложки.

Если учитывать процессы упругого рассеяния фотоэлектронов, то в формуле (23) длину свободного пробега следует заменить величиной L , равной эффективной длине ослабления [45, 52–54, 146], которую можно определить согласно формуле:

$$L = \frac{1}{\cos(\alpha)} \frac{d}{(\ln I_0 - \ln I(z))} = \frac{1}{\cos(\alpha)} \frac{d}{\left(\ln \left(\int_0^{\infty} \phi(z, \alpha) dz \right) - \ln \left(\int_0^s \phi(z, \alpha) dz \right) \right)}, \quad (24)$$

где $\phi(z, \alpha)$ - функция, определяющая распределение фотоэлектронной эмиссии по глубине. Значение L для заданного вещества можно получить и экспериментально, определяя значения I_0 и I , и теоретически, вычисляя функцию $\phi(z, \alpha)$.

Важно подчеркнуть, что функция $\phi(z, \alpha)$ в общем случае не является экспоненциальной функцией [45, 52, 54, 147], поэтому эффективная длина ослабления L зависит только от параметров α и d .

Максимальная глубина, с которой можно зарегистрировать полезный сигнал в РФЭС, в случае однородной пленки, может быть найдена из соотношения:

$$P(d) = e^{-\frac{d}{\lambda_i \cos \alpha}} \quad (25)$$

Величина $P(d) = I / I_0$ - есть вероятность выхода фотоэлектрона с глубины d . Формула (25) позволяет оценить вклад сигнала с глубины d в общий сигнал. Необходимо отметить, что с глубины, равной длине свободного пробега, при записи фотоэлектронного спектра при нормальной к поверхности эмиссии ($\alpha = 0$), вероятность выхода фотона составляет порядка 36%, а с глубины вдвое большей - 13%. Откуда следует, что эффективная глубина, с которой регистрируется сигнал в РФЭС, намного превышает длину свободного пробега. Значение для максимальной глубины, с которой можно зарегистрировать сигнал, может превышать длину свободного пробега фотоэлектрона в несколько раз.

Заметим, что в случае больших кинетических энергий фотоэлектронов, глубину, с которой регистрируется сигнал, можно изменять путем изменения угла эмиссии. Согласно выражению (25), при изменении угла α в пределах $0^\circ - 60^\circ$, значение для глубины выхода может отличаться в два раза.

Таким образом, метод РФЭС высоких энергий позволяет проводить анализ тонкопленочных многослойных систем путем изменения энергий возбуждающих фотонов при фиксированном угле эмиссии или изменяя угол эмиссии при фиксированной энергии возбуждающих фотонов.

Глава 2 Техника и методика эксперимента

2.1. Конструкция и основные характеристики канала RGBL-PGM

Измерения спектров квантового выхода полного внешнего рентгеновского фотоэффекта и рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводились на экспериментальной станции RGL [72], установленной на российско-германском канале вывода синхротронного излучения RGBL, сконструированном на поворотном магните синхротрона BESSY-II (Германия).

Канал вывода RGBL позволяет проводить исследования в области энергий фотонов от 30 эВ до 1500 эВ. На рисунке 2.1 представлена схема устройства канала RGBL.

Основные элементы канала RGBL-PGM:

- тороидальное зеркало;
- монохроматор с двумя сменяемыми плоскими дифракционными решетками;
- плоское зеркало;
- фокусирующее цилиндрическое зеркало;
- апертура;
- выходная щель

Тороидальное зеркало M1 служит для фокусировки пучка синхротронного излучения в горизонтальном направлении и коллимации в вертикальном. Зеркало имеет платиновое покрытие. Для предотвращения перегрева зеркала предусмотрена система водяного охлаждения.

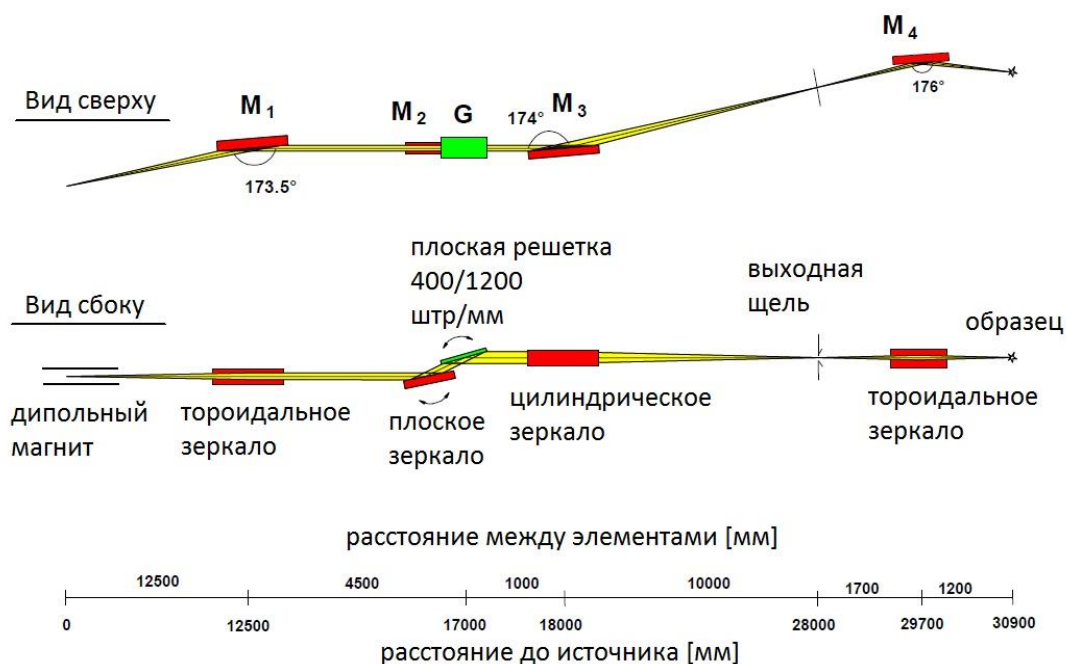


Рисунок 2.1. Схематическое устройство канала RGBL [101].

После прохождения зеркала M_1 излучение попадает в монохроматор. Монохроматор служит для выделения спектрально чистого излучения достаточной интенсивности и поддержания достаточного спектрального разрешения в как можно более широкой области энергий.

Монохроматор представляет собой систему, состоящую из плоского зеркала M_2 , покрытого платиной, и дифракционной решетки G, покрытой слоем золота. Сканирование по спектру осуществляется за счет одновременного вращения зеркала и дифракционной решетки вокруг фиксированных осей. При этом плоскость решетки и плоскость зеркала всегда остаются параллельными друг другу.

На монохроматоре установлены две различные решетки, характеризующиеся разной плотностью штрихов d . Решетка с $d=400$ штр/мм позволяет работать в диапазоне энергий падающих фотонов от 30 эВ до 300 эВ, а решетка с $d=1200$ штр/мм - от 100 эВ до 1500 эВ.

В данной работе при проведении измерений была использована решетка с плотностью штрихов 1200 штр./мм. Зависимость энергетического разрешения монохроматора при размере выходной щели 100 мкм приведена на рисунке 2.2. Подробное описание монохроматора можно найти в [101].

Далее моноэнергетический пучок фотонов попадает на цилиндрическое зеркало M_3 . Зеркало фокусирует его в вертикальном направлении на выходную щель, размеры которой могут варьироваться от 0 до 2000 мкм. Также возможно перемещение выходной щели по направлению к или от источника на расстояния вплоть до 200 мм.

Последним оптическим элементом канала является тороидальное зеркало M_4 , которое производит перефокусировку пучка на образец. Оба зеркала M_3 и M_4 также имеют платиновое покрытие.

Дипольный поворотный магнит, на котором построен канал вывода

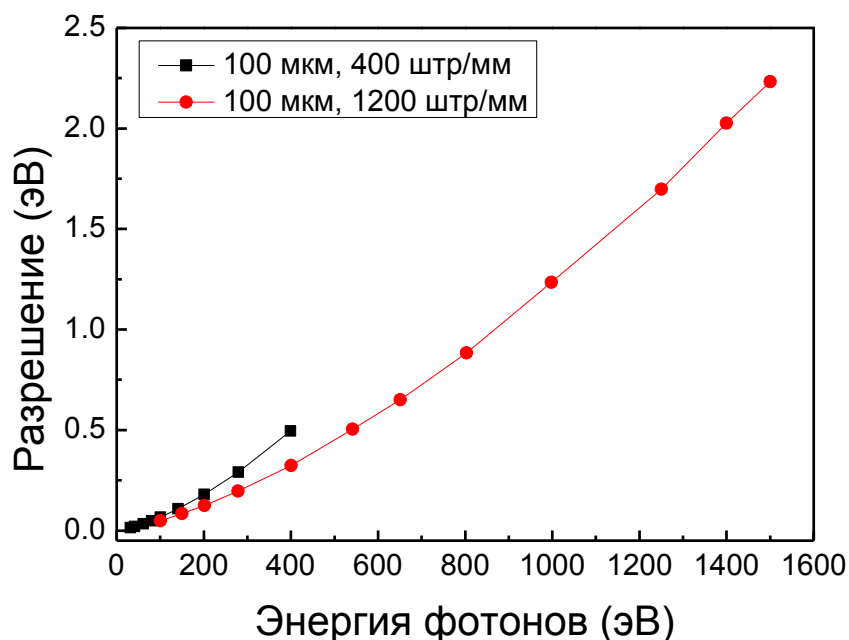


Рисунок 2.2. Зависимость энергетического разрешения монохроматора от энергии падающих фотонов при использовании решеток с разной плотностью штрихов и выходной щели размером 100 мкм.

синхротронного излучения RGL, обеспечивает горизонтально поляризованное излучение с незначительной примесью циркулярной поляризации (порядка 5%).

При записи фотоэлектронных спектров были использованы энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и 750 эВ. Как видно из рисунка 2.3, в данных областях зависимость флюкса от энергии падающих фотонов имеет плато.

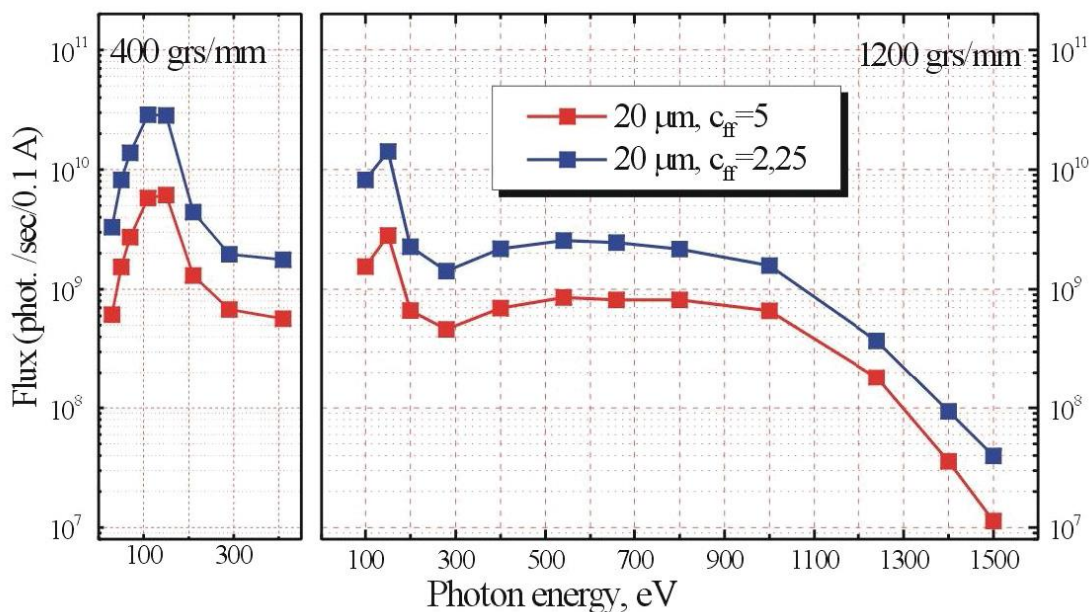


Рисунок 2.3. График зависимости флюкса от энергии падающих фотонов. Размер выходной щели 20мкм.

Основные детали экспериментальной станции «RGL»

Экспериментальная станция «RGL» состоит из трех блоков: система быстрой загрузки образцов, препаративная система и аналитическая камера. Система быстрой загрузки образцов позволяет вместить до 6 образцов. Отдельная система откачки позволяет за время около 30 минут произвести откачку камеры загрузки от атмосферного давления до вакуума 10⁻⁶мБар. Перемещение образцов осуществляются с помощью держателя стандартного типа Omicron.

Препаративная системы экспериментальной станции «RGL» включает в себя карусель, на которую из камеры загрузки перемещаются образцы,

препарационную камеру, а также еще один держатель стандартного типа Omicron, осуществляющий перемещение образцов между каруселью, препарационной и аналитической камерами.

Препарационная камера оборудована сканирующей ионной пушкой SpecsIQE-12/38. Пушка способна направлять поток ионов аргона, кислорода, водорода или углеводородсодержащих газов величиной до 8 мкА в область диаметром от 125 до 1000 мкм. При этом область воздействия на образец пучка ионов может достигать размеров 10x10 мм. Управление пушкой производится с помощью отдельно вынесенного блока питания.

Аналитическая камера состоит из анализатора, многоканального плоского детектора (MCP) и детектора квантового выхода электронов.

В аналитической камере станции «RGL» возможные перемещения образца в направлении осей X, Y, Z и вращение в плоскости азимутального угла осуществляются с помощью держателя образцов VGScienta, модифицированного под тип держателей Omicron. Вакуум в аналитической камере поддерживается на уровне 10^{-9} мБар. Аналитическая камера оборудована полусферическим анализатором Phoibos150 (средний радиус 150 мм) с системой детектирования 2DCCD (SPECS GmbH). Анализатор расположен под углом 45° по отношению к падающему пучку фотонов. Подробное описание анализатора можно найти в [48].

2.2. Конструкция и основные характеристики канала КМС-1

Результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий были получены на экспериментальной станции NIKE [77, 100], установленной на канале вывода синхротронного излучения КМС-1 [100], сконструированном на поворотном магните синхротрона BESSY-II. Канал КМС-1 был разработан для проведения исследований в области энергий фотонов от 1кэВ до 10кэВ.

Основными элементами канала КМС-1 являются: тороидальное зеркало, двухкристальный монохроматор (рисунок 2.4), система контроля интенсивности излучения на выходе из канала, не показанная на рисунке 2.4.

Тороидальное зеркало, изготовленное из кристаллического кремния и покрытое слоем платины толщиной 60 нм, обеспечивает горизонтальную и вертикальную фокусировку пучка синхротронного излучения одновременно.

Длина зеркала – 800 мм, что позволяет работать при угле скользющего падения 0.4° , который немного меньше критического угла для платины ($\theta_c = 0.464^\circ$ [42]) при энергии $E_{hv} = 10 \text{ кэВ}$. Использование такого угла позволяет одновременно снизить потери интенсивности излучения при отражении в области необходимых энергий и отфильтровать излучение высоких энергий (более 12 кэВ), присутствующее в спектре от поворотного магнита.

Для предотвращения перегрева зеркала перед ним установлена, охлаждаемая водой, бериллиевая пленка толщиной 100 мкм. Она уменьшает тепловую нагрузку на зеркало, а также служит фильтром для видимого и ультрафиолетового спектра в падающем излучении.

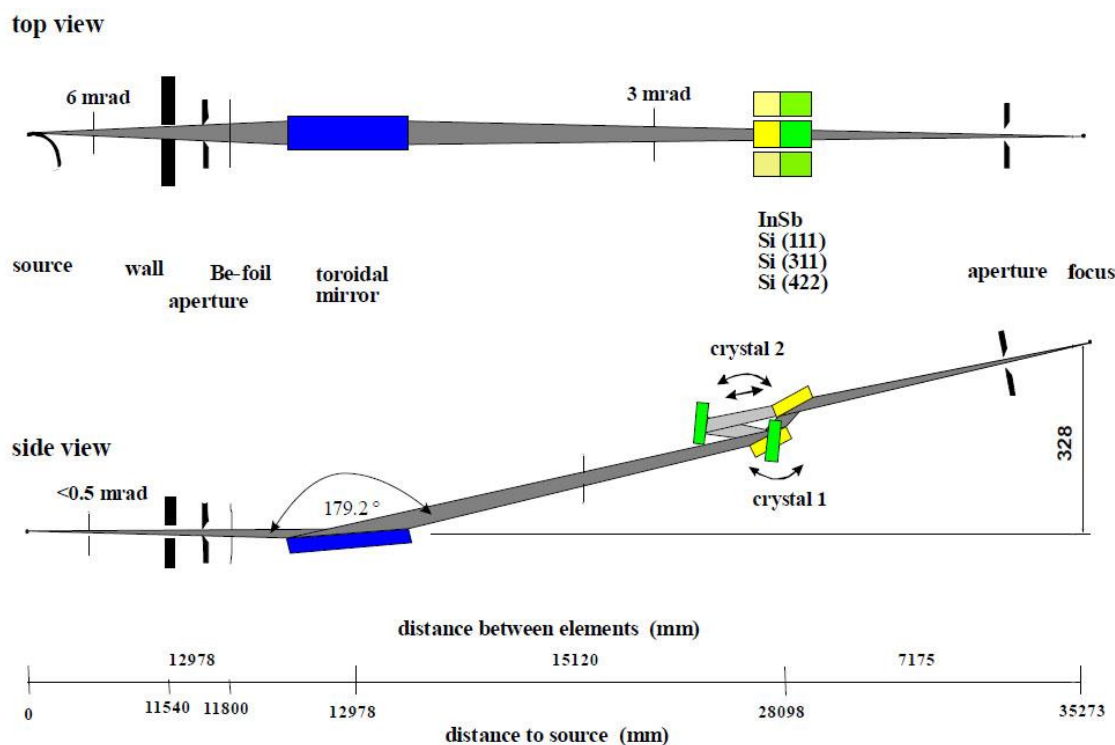


Рисунок 2.4. Схематический вид канала КМС-1 [100].

Использование тороидального зеркала позволяет сфокусировать излучение на образец до размеров 0.5 мм по горизонтали на 0.3 мм по вертикали. После зеркала пучок попадает на двухкристальный монохроматор, и вертикально диспергируется.

В монохроматоре установлено 3 пары кристаллов Si(111), Si(311) и Si(422) размером 40мм на 20мм. Они предназначены для работы в энергетических диапазонах 1997 - 15000эВ, 3817 - 15000эВ и 5639 - 15000эВ, соответственно (рисунок 2.5). К первой паре кристаллов подведено водяное охлаждение. Изменение длины волны прошедшего через монохроматор излучения осуществляется путем одновременного изменения углов падения луча на кристаллы в диапазоне от 5° до 82°, при этом положение пучка на входе и выходе монохроматора сохраняется.

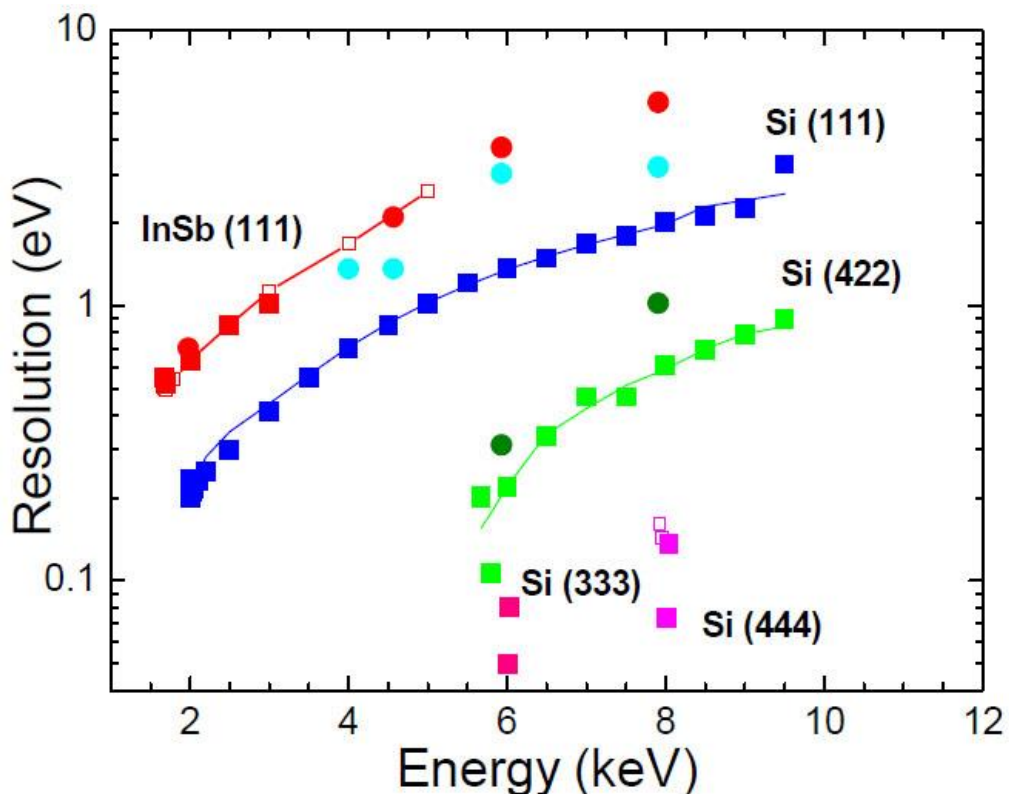


Рисунок 2.5. Кривая зависимости энергетического разрешения различных кристаллов от энергии для монохроматора, установленного на канале КМС-1.

Использование трех различных пар кристаллов позволяет получить максимальное энергетическое разрешения монохроматора в его рабочем энергетическом диапазоне. Как видно из рисунка 2.5, увеличение энергии фотонов приводит к резкому ухудшению энергетического разрешения монохроматора.

Используя излучение третьих, четвертых и более высоких порядков дифракции кристалла Si, можно улучшить энергетическое разрешение спектров. Однако это приведет к необходимости значительного увеличения времени измерений из-за низкой интенсивности дифрагированных лучей. Более подробно о конструкции монохроматора можно узнать [100]

После монохроматора излучение в канале КМС-1 проходит через систему наблюдения (мониторирования) (рисунок 2.6). Сначала диспергированный пучок проходит через набор фильтров, которые необходимы для подавления высоких порядков дифракции.

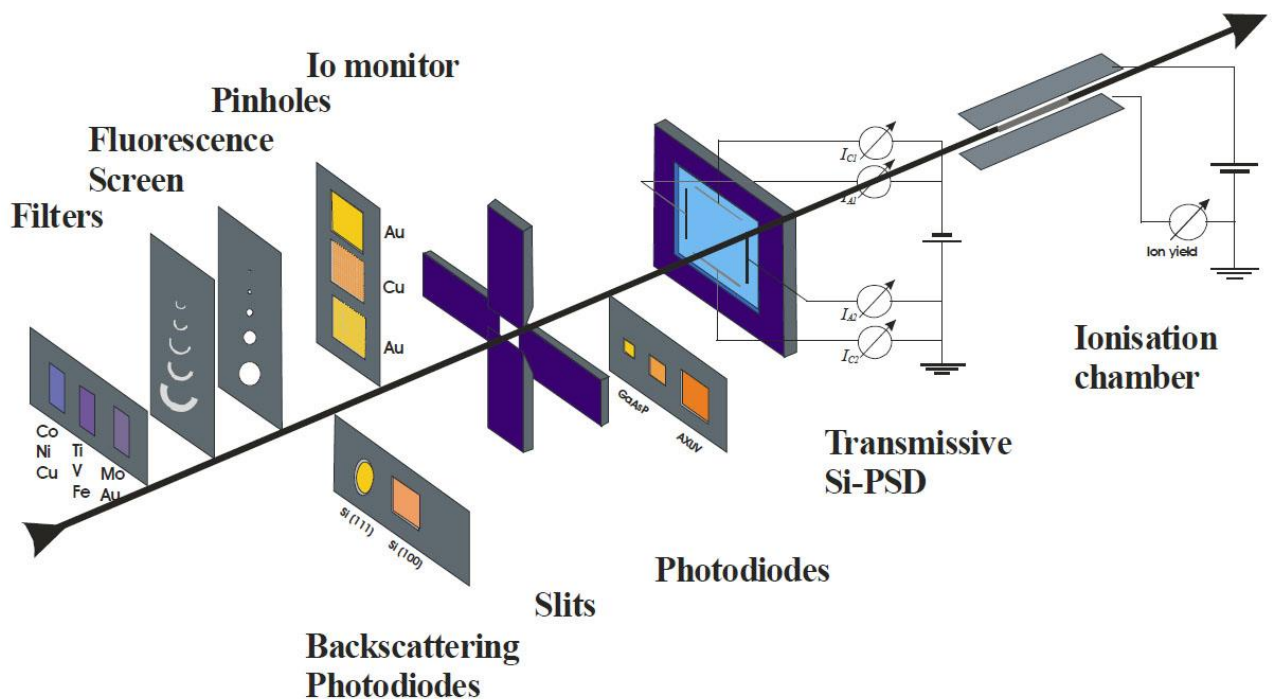


Рисунок 2.5. Система мониторинга интенсивности излучения, установленная на канале КМС-1.

За системой фильтров находится флуоресцентный экран. Он имеет отверстия по форме луча, что позволяет отслеживать и корректировать положения пучка.

Затем луч проходит через систему апертур, вертикальных и горизонтальных щелей, систему мониторинга Au/Cu-meash, фотодиоды (Si(AXUV-100) или GaAsP), ионизационную камеру и прозрачный позиционно-чувствительный кремниевый фотодиод.

Такая сложная система мониторинга в совокупности с пьезодвигателями, корректирующими положения кристаллов в монохроматоре, позволяет осуществлять тонкую корректировку пространственного положения пучка. Более подробное описание канала КМС-1 можно найти в [100].

Основные детали экспериментальной станции «НИКЕ»

Станция «НИКЕ» состоит из системы предварительной быстрой загрузки и аналитической камеры.

Система предварительной загрузки, вмещающая до 6 образцов, имеет отдельную систему откачки, с помощью которой откачка камеры загрузки с атмосферного давления до вакуума 10^{-6} мБар выполняется в течение 10 минут. Перемещение образцов из магазина камеры загрузки в держатель аналитической камеры осуществляется при помощи манипулятора стандарта Omicron.

В аналитическом блоке расположен анализатор и держатель образцов VGScienta, модернизированный под тип держателей Omicron. Держатель VGScienta позволяет автоматизировано за счет шаговых двигателей перемещать образец в направлении осей X, Y, Z, и осуществлять вращение в плоскости азимутального угла.

Измерения в аналитической камере проводятся с помощью полусферического анализатора SCIENTAR4000 с радиусом 200 мм, который предназначен для измерения электронов с кинетическими энергиями до 10кэВ. Положение анализатора зафиксировано по отношению к падающему пучку под

углом 90° , что позволяет проводить измерения при нормальной эмиссии электронов с образца, поверхность которого освещается пучком фотонов под малыми скользящими углами. Во время измерений вакуум в аналитической камере поддерживался порядка 10^{-8} мБар.

Подробное описание станции «НИКЕ» можно найти в работах [46, 55, 77, 100].

2.3. Исследуемые образцы

В рамках данной работы были исследованы следующие образцы:

1. Тонкопленочные многослойные системы:

- Sr-rich- $\text{SrTiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ р типа;
- Sr-rich - $\text{SrTiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ р типа;
- Sr-rich - $\text{SrTiO}_x/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(100)$ р типа.

Во всех системах толщина интерслоя составляла 2 нм. Были изучены системы с толщиной пленки SrTiO_x 7 нм и 15 нм, соответственно. Все системы были синтезированы методом молекулярного наслаивания (МН). Метод МН представляет собой химический способ выращивания сверхтонких пленок путем проведения на подложке ряда последовательных гетерогенных химических реакций, приводящих к образованию монослоя нового вещества. Важной особенностью метода МН является возможность изменения химического состава используемых реагентов на любом цикле процесса синтеза, что позволяет синтезировать многослойные структуры с регулированием химического состава и толщины с предельной точностью в один монослой. Соответствующий выбор режимов синтеза гарантирует получение атомарно гладкой поверхности получаемого слоя [59, 89, 96] Температура подложки при росте пленок поддерживалась около 600°C . Перед синтезом подложка Si была очищена по специальной ИМЕС-технологии [89] (покрыта химически полученным диоксидом кремния толщиной 0.8 нм).

Пленки SrTiO_x были выращены в реакторе ASMPulsar 3000 при температуре 250 °C с использованием прекурсоров $\text{Sr}(\text{t-Bu}_3\text{Cp})_2$, H_2O и $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$. Все пленки синтезировались с повышенным содержанием Sr (Sr-rich) в отношении $\text{Sr}/[\text{Sr}+\text{Ti}]$ порядка 62% [89]. Отжиг SrTiO_x пленок проводился при температуре 600 °C в атмосфере азота в течение 1 минуты.

2. Исследовались порошкообразные оксиды SrTiO_3 (STO), SrFeO_3 (SFO) и две серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) с частичным замещением атомов титана атомами железа:

Первая серия образцов STFO:

- $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ (STF30);
- $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (STF50);
- $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ (STF70);
- $\text{SrTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ (STF90).

Вторая серия образцов STFO:

- $\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$ (STF25);
- $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_3$ (STF35);
- $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ (STF50);
- $\text{SrTi}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_3$ (STF75).

Порошки $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ были приготовлены методом твердотельного синтеза при температуре 1000°C – 1200°C в течение 12–24 часов с использованием коммерческих порошков состава SrCO_3 , TiO_2 , и Fe_2O_3 .

Были проведены промежуточные стадии измельчения. Перед использованием STO, SFO и STFO порошки были одноосно сжаты в гранулы при давлении 25МПа, затем спрессованы путем холодного изостатического прессования при давлении 400МПа, и спечены в атмосфере воздуха при температуре 1200°C – 1400°C в течение 10-15 часов. Каждую из спеченных

гранул затем измельчили в порошок, который просеяли через металлическое сито (количество отверстий в сите 120), для того чтобы удалить возможно образованные агломераты. Размеры, полученных таким методом, частиц находятся в диапазоне 0,6-1,5 мкм. Более подробно детали синтеза описаны в работе [127].

3. Порошки состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) с частичным замещением атомов Co/Fe атомами Nb в процентном содержании 5, 10, 15 и 20% были изготовлены методом твердофазного синтеза [25].

При этом $BaCO_3$, $SrCO_3$, Co_3O_4 , Fe_2O_3 и Nb_2O_5 были растворены в изопропиловом спирте, после чего полученная суспензия была высушена и в течение десяти часов сжигалась при температуре $950^\circ C$ на воздухе. Затем смесь порошков подверглась дроблению в ступе в течение 2 часов с последующим отжигом длительностью 10 часов при температуре $1000^\circ C$, и была охлаждена до комнатной температуры с шагом $3^\circ C$ в минуту.

Глава 3 Обсуждение результатов

3.1. Влияние химического состава тонкого интерслоя, введенного между оксидной пленкой и подложкой, на электронное и атомное строение обогащенной стронцием пленки SrTiO_x

Физико-химические свойства SrTiO_3 целиком определяются его кристаллической структурой. Для реализации тех или иных свойств необходима либо идеальная стехиометричная, не содержащая дефектов кристаллической решетки структура, либо, структура с искусственно созданными дефектами за счет введения примесей.

Одним из достоинств структуры SrTiO_3 (STO) является экстремально высокая диэлектрическая проницаемость ($k \sim 150-300$) [59, 63, 125]. Поскольку высокое значение диэлектрической проницаемости SrTiO_3 связано с поляризацией ионов, образующих структуру, величина k высокочувствительна к степени кристалличности структуры и стехиометрическому составу материала [75, 89]. Существенным недостатком STO является маленькая величина запрещенной зоны (3.2 эВ) что, безусловно, ограничивает его использование, например, при разработке структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), являющихся основной современных транзисторов. Улучшить характеристики STO пленок можно путем допирования структуры STO избыточными атомами Sr. Согласно [59, 89], обогащение структуры STO атомами Sr приводит к уменьшению величины диэлектрической проницаемости, небольшому увеличению ширины запрещенной зоны и к существенному уменьшению токов утечки.

Другая сложность при использовании STO в МДП-структурах обусловлена термодинамической неустойчивостью STO на традиционно используемых Si подложках [97], приводящая к формированию Sr-силикатных образований на

границе пленка/подложка, следствием чего также является возрастание токов утечки на границе пленка/подложка [125]. Данная проблема может быть решена путем введения между пленкой и подложкой тонких слоев другого химического состава [18, 126].

В свете сказанного, была изучена возможность влияния на свойства обогащенной Sr пленки STO, выращенной на Si подложке, путем введения тонкого интерслоя между пленкой и подложкой. В качестве интерслоев были выбраны тонкие (толщиной 2 нм) слои SiO₂, HfO₂ и Si₃N₄. Пленки STO, толщиной 7 нм и 15 нм были синтезированы методом МН.

SiO₂ был выбран исходя из естественных условий синтеза пленок SrTiO₃ методом МН, в процессе которого диоксид кремния всегда присутствует в малом количестве на границе пленка/подложка, поскольку SiO₂ служит источником свободных оборванных связей атомов кислорода, необходимых для начального этапа формирования чередующихся слоев SrO и TiO₂ [97].

Использование слоя HfO₂, как и в случае SiO₂, создает дополнительные связующие центры между атомами Sr/Ti и кислорода.

Si₃N₄ в качестве интерслоя может решить проблему диффузии атомов кислорода из пленки в подложку [129], поскольку Si₃N₄ –химически инертен и обладает исключительной химической стойкостью к действию кислорода.

Важно подчеркнуть, что отсутствие верхнего электрода позволило проследить непосредственное влияние химического состава интерслоя на электронную и атомную структуру Sr -обогащенных STO пленок (исключить влияние электрода), а также изучить влияние атмосферы на строение приповерхностной области пленок, что представляет огромный практический интерес с точки зрения использования данных систем в элементах резистивной памяти. Исследования были проведены методами квантового выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта (NEXAFS спектроскопия), традиционной фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий (HAXPES).

3.1.1. NEXAFS исследования

Ti 2p ($L_{2,3}$) спектры поглощения

Энергетическая структура SrTiO_3 в основном определяется электронным строением кластеров $[\text{TiO}_6]^{8-}$, что позволяет сопоставлять измеренные спектры поглощения с Ti 2p спектрами поглощения оксида TiO_2 , в котором для ионов титана реализуется октаэдрическое окружение и степень окисления Ti^{4+} так же, как в случае STO.

В рамках зонной теории тонкая структура Ti 2p ($L_{2,3}$) спектров поглощения в TiO_2 формируется за счет переходов из основного состояния Ti 2p в свободные состояния зоны проводимости в основном внутри октаэдра TiO_6 , образованного атомами кислорода. Поскольку для атомов Ti дипольный переход $2p \rightarrow 3d$ является доминирующим по сравнению с переходом $2p \rightarrow 3s$ [26], детали тонкой структуры в области Ti $L_{2,3}$ края поглощения будут отображать распределение плотностей свободных состояний, сформированных за счет 3d состояний атомов титана.

На рисунке 3.1 приведены Ti $L_{2,3}$ спектры поглощения, измеренные для $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$ образцов с различными интерслоями (B). Спектры приведены для пленок STO двух толщин 7 нм и 15 нм. Все спектры сведены по интенсивности детали *a*. Представленные на рисунке 3.1 Ti $L_{2,3}$ спектры поглощения хорошо отображают спин-орбитальное расщепление Ti 2p уровня на Ti $2p_{3/2}$ (L_3) и Ti $2p_{1/2}$ (L_2) края поглощения, соответственно. Особенности структуры L_2 края поглощения на рисунке 3.1 отмечены звездочками.

Как следует из рисунка 3.1, ширина L_2 полосы поглощения существенно больше ширины полосы L_3 , что обусловлено уменьшением времени жизни дырки на L_2 уровне за счет L_2L_3V перехода Костера – Кронига в этом случае [35]. Далее будем обсуждать только структуру L_3 края поглощения.

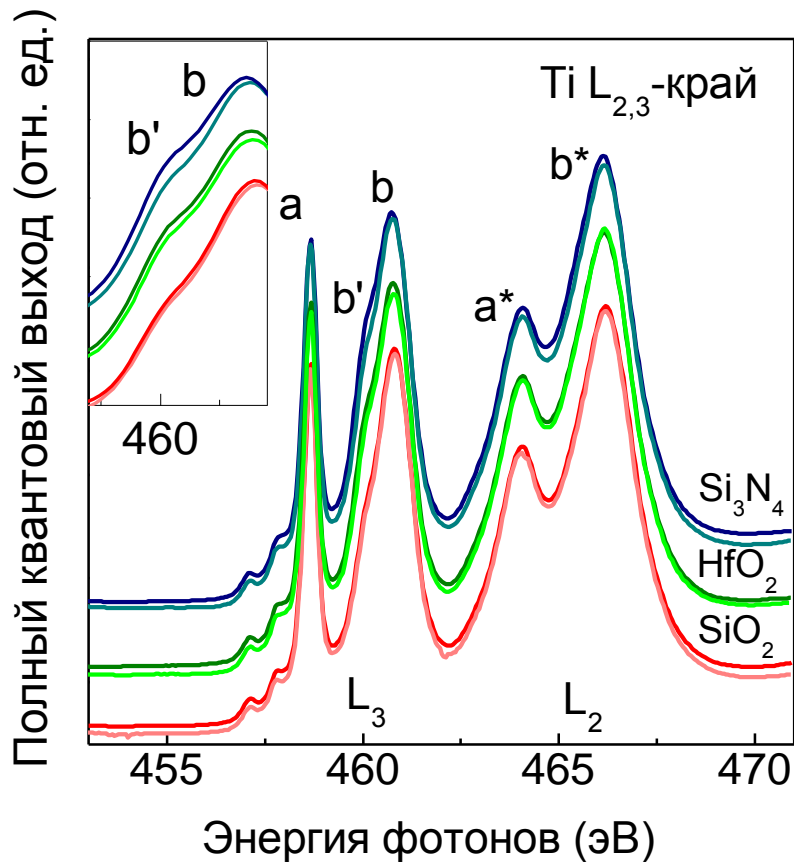


Рисунок 3.1. Ti 2p ($L_{2,3}$) спектры поглощения для $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$, где B - интерслой SiO_2 , Si_3N_4 и HfO_2 , соответственно. Толщина пленки SrTiO_x (STO) составляет 15 нм (темный оттенок) и 7 нм (светлый оттенок), толщина интерслоя B - 2 нм.

Пики *a* и *b* в L_3 крае поглощения формируются за счет дипольно разрешенных переходов электронов с Ti $2p_{3/2}$ уровня в свободные 3d состояния, расщепленные кристаллическим полем октаэдра ионов кислорода на $3d_{t_2g}$ (пик *a*) и $3d_{e_g}$ (пик *b*) состояния. Величина расщепления пиков *a* и *b* $\Delta E_{a-b} = 2.1 \text{ эВ}$.

Совместный анализ Ti 2p спектров поглощения структур $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$ для пленок STO различной толщины (15 нм и 7 нм) указывает на зависимость формы

детали ***b***, связанной с двукратно вырожденным состоянием $3d_{e_g}$, от материала интерслоя, проявляющуюся в уширении детали ***b*** и появлении плеча ***b'*** (рисунок 3.1).

Напомним, что идеальная кубическая структура SrTiO_3 состоит из TiO_6 октаэдров, которые не содержат искажений и не повернуты друг относительно друга. Нарушение кубической симметрии приводит к изменениям в форме спектра поглощения, поскольку при понижении симметрии окружения вырождение основного состояния снимается. Расчеты, проведенные в [38], показали, что понижение симметрии от кубической к тетрагональной или тригональной приводит к наиболее выраженным изменениям в форме детали ***b*** (по сравнению с деталью ***a***), связанного с двукратно вырожденным состоянием e_g . Расщепление $\text{Ti } 2p \rightarrow 3d_{e_g}$ переходов в $\text{Ti } 2p$ спектрах поглощения хорошо известно для всех кристаллических модификаций TiO_2 (рутил, анатаз, брукит), для которых характерно октаэдрическое окружение атомов Ti [14, 29, 39].

Анализ измеренных спектров (рисунок 3.1) обнаруживает хорошую корреляцию $\text{Ti } 2p$ спектра поглощения пленки STO , синтезированной на интерслое SiO_2 с $\text{Ti } 2p$ спектром поглощения стехиометричного SrTiO_3 [8, 38, 80]. Наибольшая интенсивность плеча ***b'*** наблюдается в спектре поглощения пленки, синтезированной на интерслое Si_3N_4 . Обнаруженный эффект прослеживается в спектрах пленок обеих толщин, но выражен более сильно в спектрах более толстой пленки (15нм). В целом эффект достаточно слабый, однако можно предположить, что наблюдаемое изменение в форме пика ***b*** является следствием нарушения ближайшего окружения атомов Ti в октаэдрах TiO_6 , формирующих каркас пленки SrTiO_x .

О 1s (К) спектр поглощения

На рисунке 3.2 приведены О 1s (К) спектры поглощения пленок STO толщиной 15 нм, выращенных на различных интерслоях В. Спектры были нормированы на скачок поглощения при энергии 560 эВ, после вычета фона.

Поскольку SrTiO₃ - сложный оксид, являющийся суперпозицией TiO₂ и SrO [97], О 1s спектр поглощения представляет собой суперпозицию О 1s спектров поглощения TiO₂ и SrO. Анализ энергетического положения О 1s спектров поглощения TiO₂ [14, 80, 84, 108, 120] и SrO [71] показал, что основные детали спектров существенно разнесены по энергетическим положениям, что позволяет анализировать их независимо друг от друга.

Известно, что для оксидов переходных металлов наименьшим свободным состоянием в зоне проводимости является состояние переходного металла. Согласно [39], ковалентное связывание Ti 3d и О 2p орбиталей формирует незанятые t_{2g} и e_g орбитали в октаэдрической симметрии ближайшего окружения. Согласно расчетам [39], деталь *a* в О 1s спектре поглощения (рисунок 3.2a) соответствует слабой π связи Ti 3d и О 2p орбиталей (компонента t_{2g}), пик *b* отвечает за σ связь Ti-3d и О 2p атомных орбиталей (компонента e_g). Согласно [39], детали *c*, *d* и *e* имеют преимущественно характер Sr p орбиталей, смешанных с О 2p орбиталями кислорода. Деталь *c* слегка перекрывается с переходом Ti 3d → e_g. Протяженная деталь *f*, расположенная между 547 эВ и 553 эВ может быть приписана 4sp состояниям титана, смешанным с 2p состояниями кислорода.

В октаэдрической симметрии окружения e_g орбитали металла направлены на атомы кислорода, что приводит к их сильному перекрыванию с 2p орбиталями кислорода. Вследствие этого тонкая структура О 1s (К) спектров поглощения высоко чувствительна к любым изменениям локального окружения атома титана.

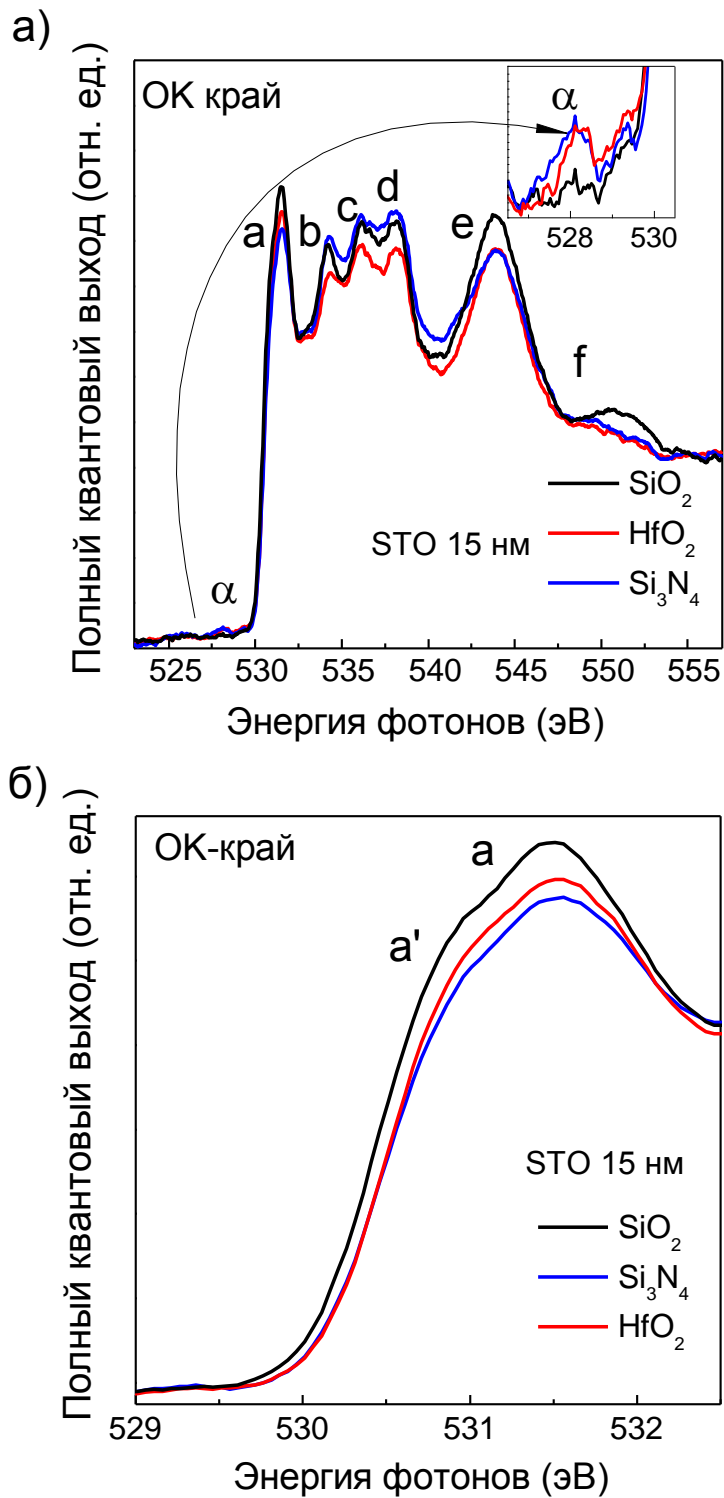


Рисунок 3.2. (а) O 1s спектр поглощения для образцов $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$, выращенных на интерслоях В: SiO_2 , Si_3N_4 и HfO_2 . Толщина пленки STO – 15 нм, толщина интерслоя В - 2 нм. (б) Фрагмент O 1s спектров, представленных на рис (а), в области детали *a*.

Из рисунка 3.2а видно, что O 1s спектры поглощения пленок SrTiO_x, синтезированных на разных интерслоях В, хорошо согласуются между собой по числу основных деталей и их энергетическому положению. Однако в зависимости от химического состава интерслоя В, наблюдается небольшое изменение интенсивности пика *a* (рисунок 3.2а). Интенсивность пика *a* в O 1s спектре поглощения сильно зависит от концентрации кислородных вакансий в пленке SrTiO_x [84].

Наименьшая интенсивность пика *a* наблюдается в спектре пленки, синтезированной на интерслое Si₃N₄ (рисунок 3.2а), что, вероятнее всего, связано с возрастанием концентрации кислородных вакансий в этом случае. Подтверждением высказанного предположения является присутствие в области перед O К краем поглощения детали *a*, которая, согласно [65, 66], связана с состояниями дефектов кислорода в пленке. Из рисунка 3.2а видно, что пленки, выращенные на интерслоях Si₃N₄ и HfO₂ имеют существенно большее количество кислородных вакансий по сравнению с пленкой, выращенной на интерслое SiO₂.

Анализ формы O К спектров поглощения для пленки STO, синтезированной на слое SiO₂, указывает на то, что данный спектр хорошо согласуется со спектрами, полученными для стехиометричной структуры SrTiO₃ [40, 80]. Для спектра данного образца характерно присутствие интенсивной детали *f*, отвечающей за дальний порядок и, следовательно, за степень кристалличности соединения STO. Отсутствие детали *f* в O 1s спектрах поглощения для пленок STO, выращенных на интерслоях Si₃N₄ и HfO₂, свидетельствует о нарушении кристалличности этих пленок.

Отметим также изменение интенсивностей деталей *b* – *d* относительно интенсивности детали *a* в обсуждаемых O 1s спектрах поглощения в зависимости от материала интерслоя (рисунок 3.2а). В спектре пленки SrTiO_x/Si₃N₄/Si наблюдается незначительное увеличение интенсивности деталей *b* – *d* по сравнению с интенсивностью этих же деталей в спектре поглощения пленки SrTiO_x/SiO₂/Si. Спектры поглощения пленки SrTiO_x/HfO₂/Si характеризуются существенным уменьшением интенсивности обсуждаемых деталей. Поскольку спектр поглощения

пленки, выращенной на интерслое SiO_2 , соответствует стехиометричной пленке STO, а особенности $b - d$ можно связать с состояниями Sr-p характера, связанными с кислородом, можно предположить, что пленка, выращенная на интерслое Si_3N_4 , является обогащенной стронцием.

Возвращаясь к описанию детали a , соответствующей переходу $\text{Ti } 3d \rightarrow t_{2g}$ (рисунок 3.2б) можно получить некоторые дополнительные сведения о стехиометричности и степени кристалличности пленки STO. Из рисунка 3.2б видно, что t_{2g} полоса испытывает расщепление, и может быть описана двумя компонентами: a и a' . Наибольшее расщепление t_{2g} полосы прослеживается в O 1s спектре образца $\text{SrTiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ($\Delta E = 0.7$ эВ). Данное расщепление соответствует искажению внутри октаэдра, образованного атомами кислорода и центральным атомом Ti, вдоль одной из координатных осей. Рассматривая октаэдр TiO_6 как квази-изолированную единицу, можно предположить, что подобное искажение октаэдра может быть вызвано динамической локализацией O 1s дырки на одном из шести эквивалентных атомов кислорода. Локализация O 1s дырки приводит к понижению октаэдрической точечной группы симметрии, и трехкратно вырожденное состояние t_{2g} испытывает расщепление на однократно-вырожденное b_2 и двукратно вырожденное состояние e .

Данное предположение хорошо согласуется с теоретическими расчётами, представленными в работах [88, 102, 120]. Необходимо так же отметить, что оценить влияние локализации O 1s дырки на форму O 1s спектра поглощения можно только в структурах, обладающих высокой степенью кристалличности и ненарушенным локальным октаэдрическим окружением. Наибольшая контрастность детали a' проявляется в спектре STO пленки, выращенной на интерслое SiO_2 , что дополнительно указывает, на то, что данная структура менее всего подвержена локальным структурным искажениям, кристаллизуется с высокой степенью упорядоченности, и является наиболее стехиометричной.

На рисунке 3.3 представлены O 1s спектры поглощения пленок STO толщиной 7 нм, выращенные на различных интерслоях. В этом случае толщина пленки

сопоставима с глубиной выхода электронов. Это означает, что интерслои могут участвовать в формировании структуры O 1s спектра поглощения пленки SrTiO_x. В этой связи, O 1s спектры поглощения SiO₂ и HfO₂ также показаны на рисунке 3.3.

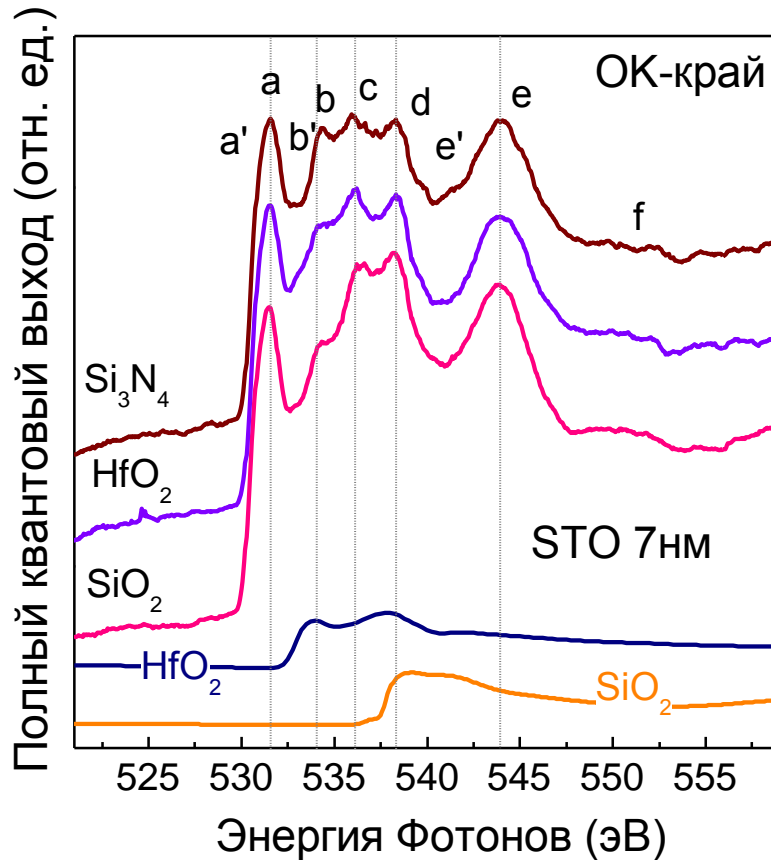


Рисунок 3.3. O 1s (O K) спектр поглощения для образцов SrTiO_x/B/Si, выращенных на интерслоях B: SiO₂, Si₃N₄ и HfO₂. Толщина пленки STO -7 нм, толщина интерслоя B - 2 нм.

Совместный анализ всех O 1s спектров поглощения (тонких и толстых пленок, рисунок 3.2 и 3.3) указывает на то, что спектры согласуются по числу основных деталей структуры и их энергетическому положению, однако происходит небольшое перераспределение интенсивностей их деталей друг относительно друга, связанное, вероятнее всего, с участием в формировании сигнала интерслоя.

Следует обратить внимание на деталь e' , которая присутствует только в спектре пленки, синтезированной на интерслое Si_3N_4 (рисунок 3.2). Согласно [36], деталь e' формируется в результате смешивания $2p$ состояний кислорода с $4sp$ состояниями титана, а это означает, что присутствие в спектре данной детали является указанием нарушения октаэдров TiO_6 (по аналогии с формированием структуры в спектре анатаза и рутила).

Совместный анализ $\text{Ti L}_{2,3}$ и O K спектров поглощения позволяет сделать следующие предположения:

1) структура пленки SrTiO_x , изначально выращенной как Sr-rich, зависит от химического состава интерслоя В ($\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$), на котором она синтезирована:

- пленка, синтезированная на интерслое SiO_2 , имеет кубическую структуру;
- в пленках, выращенных на интерслоях HfO_2 и Si_3N_4 , наблюдается нарушение кристаллической структуры;
- только интерслой Si_3N_4 позволяет сохранить структуру пленки SrTiO_x с повышенным содержанием атомов Sr.

2) в пределах изученных толщин пленок не обнаружена зависимость строения пленки SrTiO_x от ее толщины.

3.1.2. Фотоэлектронные исследования

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) образцов $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$ были записаны при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и угле нормальной эмиссии. Энергетическое разрешение линии, которое определяется суммарным разрешением монохроматора и анализатора, составляло 0.45 эВ. Привязка спектров проводилась по линии золота $\text{Au}4f_{7/2}$ (83.95 эВ).

Запись обзорных РФЭС для всех образцов при двух энергиях фотонов (700 эВ и 750 эВ) позволила идентифицировать Оже-линии, энергетическое положение которых не зависит от энергии фотонов. В качестве примера на рисунке 3.4

приведены РФЭС, измеренные для образца $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{SiO}_2/\text{Si}$. На этом же рисунке приведена идентификация KL_1L_3 Оже-пика кислорода [83].

На рисунке 3.5 приведен обзорный РФЭС для образца $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{SiO}_2/\text{Si}$, измеренный при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ в шкале энергий связи, и идентификация основных фотоэлектронных линий в спектре. Анализ приведенного спектра указывает на присутствие в спектре высокоинтенсивной фотоэлектронной линии, соответствующей $\text{C } 1s$ состоянию, что свидетельствует о сильном загрязнении поверхности пленки SrTiO_x .

Анализ обзорных РФЭС, измеренных для всех систем $\text{STO}/\text{B}/\text{Si}$, показал наличие интенсивного пика углерода $\text{C } 1s$ во всех спектрах. В этой связи, была проведена очистка поверхности образцов методом Ar^+ ионного травления. Данный метод удаления поверхностных загрязнений был выбран как один из хорошо известных и широко применяемых методов с контролируемыми параметрами проведения травления.

Травление поверхности осуществлялось в вакуумной камере в режиме *in-situ* непосредственно перед измерением образца. Были подобраны режимы,

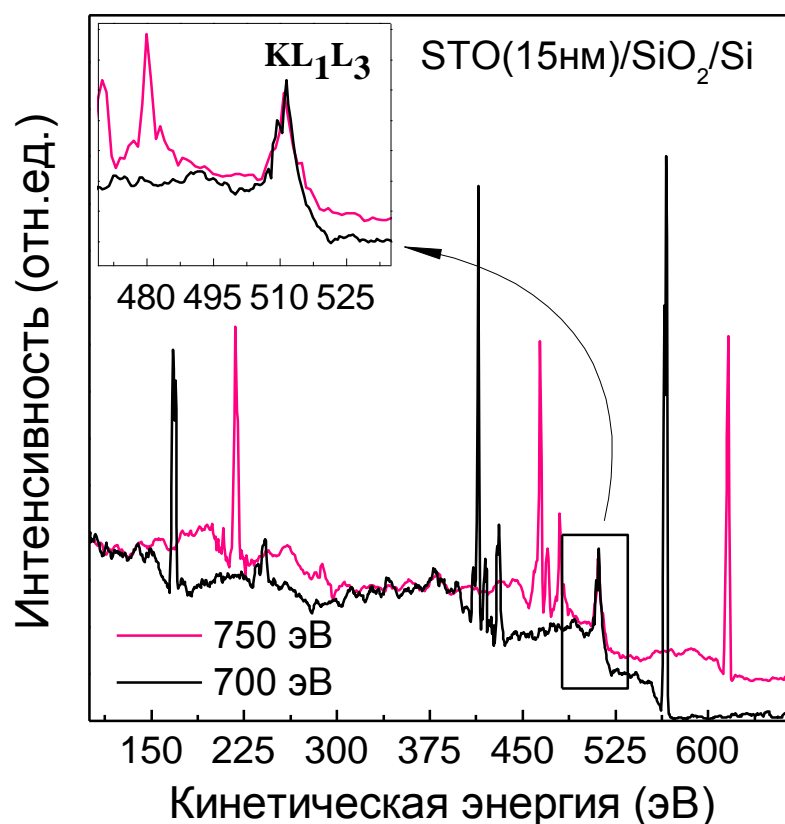


Рисунок 3.4. Обзорные РФЭС для образца $\text{SrTiO}_x(15\text{nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$, записанные при энергиях возбуждающих фотонов 700эВ и 750эВ. Спектры представлены в шкале кинетических энергий. Идентификация Оже-пики показана во вставке слева.

обеспечивающие удаление загрязнений, и не разрушающие структуру исследуемых пленок. Очистка поверхности проводилась при ускоряющем напряжении 1 КэВ и при малых скользящих углах падения (порядка 20°) ионов аргона к поверхности образцов. Давление ионов аргона в камере составляло $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Степень чистоты поверхности исследуемых пленок контролировалась путем записи детальных РФЭС в области C 1s линии углерода до и после очистки поверхности STO пленок.

Детальные РФЭС спектры в области C 1s пиков для всех структур $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$, записанные до и после очистки поверхности ионами аргона, представлены на рисунках 3.6 - 3.8.

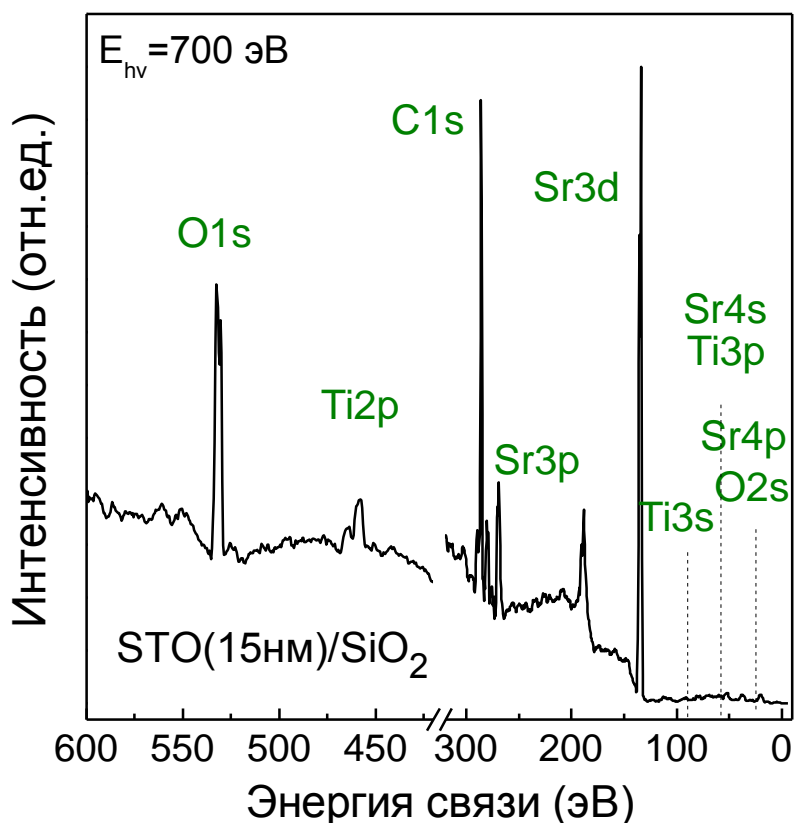


Рисунок 3.5. Обзорный РФЭС для образца SrTiO_x(15нм)/SiO₂/Si, измеренный при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ в шкале энергий связи, и идентификация основных фотоэлектронных линий в спектре.

Как видно из рисунков 3.6 - 3.8, интенсивность пика C 1s заметно уменьшилась в РФЭС спектре, измеренном после очистки поверхности образца ионами аргона, при этом интенсивность дублета Sr3p существенно возросла. Обращает на себя внимание сохранение во всех спектрах слабоинтенсивного пика вблизи C 1s линии, который согласно [10, 60, 89] указывает на формирование SrCO₃ на поверхности STO пленок.

Напомним, что все образцы SrTiO_x/B/Si прошли термическую обработку в оптимальном режиме, при котором температура подложки поддерживалась около 600 °С, что, согласно [75], обеспечивает минимальную концентрацию SrCO₃ на

поверхности синтезируемых структур SrTiO_x . Типичными источниками кислорода в методе МН являются H_2O и O_3 . Поэтому SrCO_3 может возникать в процессе синтеза благодаря сильному окислению поверхностного слоя в результате присутствия O_3 [60, 62] или H_2O [62]. Присутствие SrCO_3 в составе STO пленок указывает на то, что верхним слоем структуры STO является слой SrO.

После очистки поверхности ионами Ar^+ для всех структур STO/B/Si с пленками SrTiO_x толщиной 7 нм и 15 нм были повторно записаны обзорные фотоэлектронные спектры (рисунок 3.9).

Совместный анализ измеренных обзорных фотоэлектронных спектров для всех STO/B/Si образцов показал, что спектры, полученные после очистки поверхности ионами аргона (рисунок 3.9), согласуются между собой как по числу основных пиков, так и по их энергетическому положению.

Далее был проведен детальный сравнительный анализ наиболее информативных O 1s, Ti 2p и Sr 3d фотоэлектронных спектров.

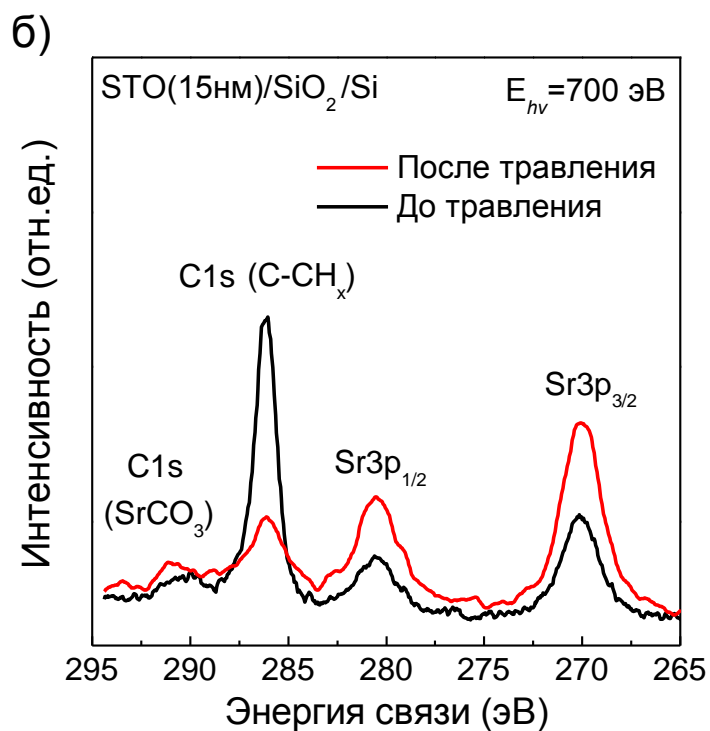
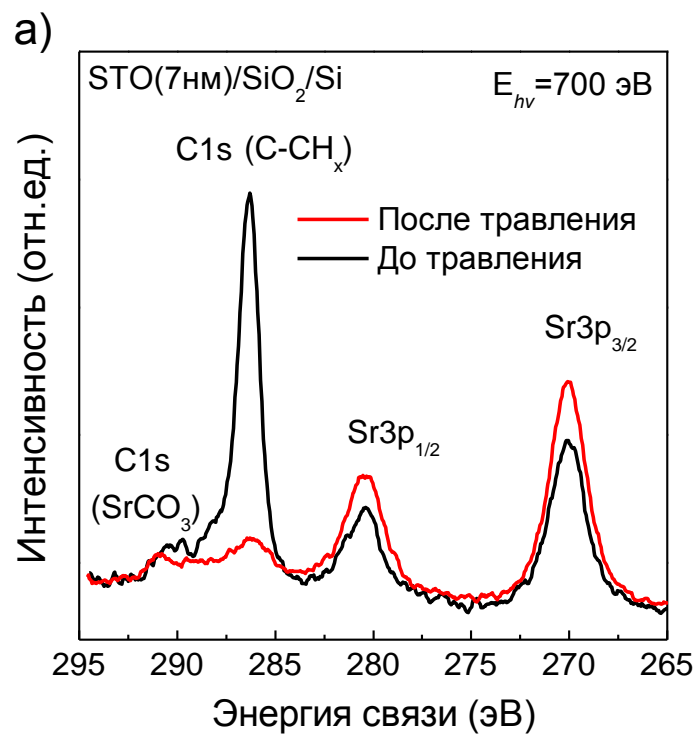


Рисунок 3.6. Sr 3p и C 1s фотоэлектронные спектры для образцов SrTiO_x/SiO₂/Si, записанные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ до и после очистки поверхности травлением ионами Ar⁺. (а) для пленки SrTiO_x толщиной 7 нм; (б) для пленки SrTiO_x толщиной 15 нм.

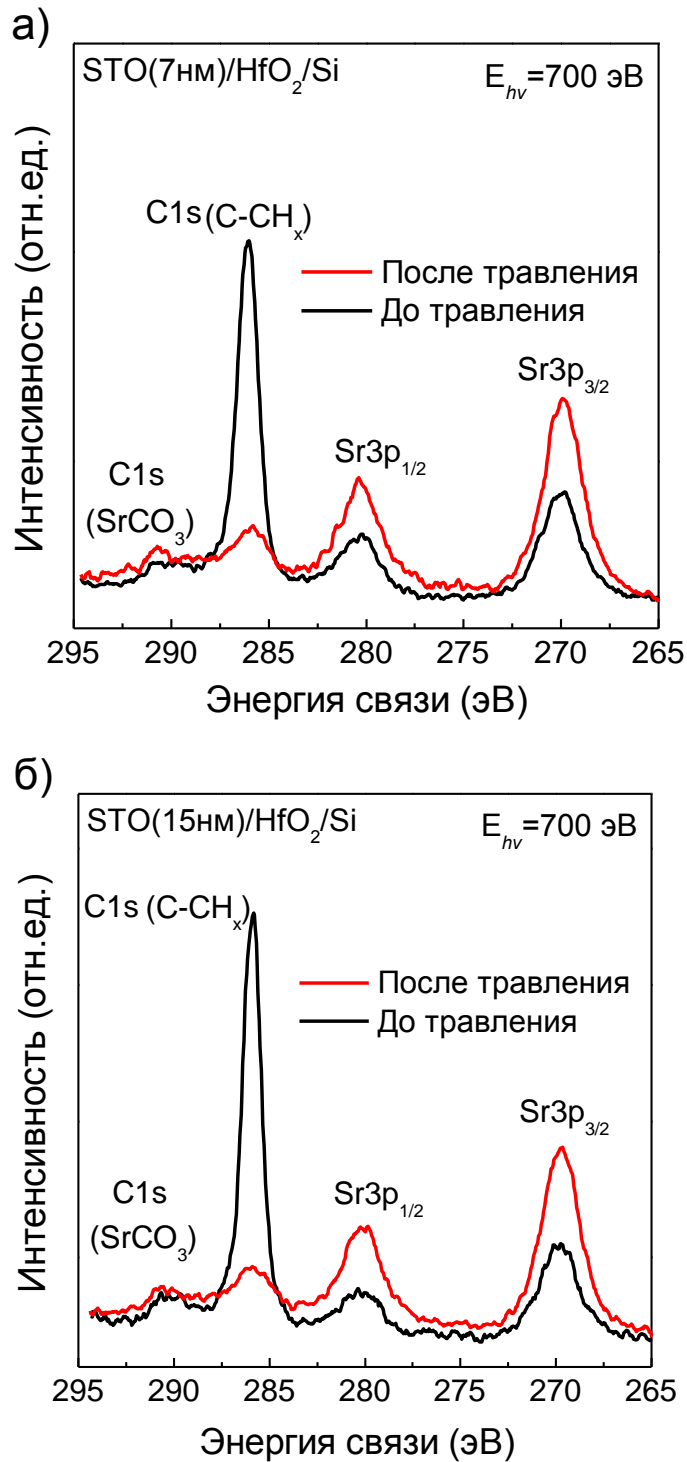


Рисунок 3. 7. Sr 3p и C1s фотоэлектронные спектры для образцов SrTiO_x/HfO₂/Si, записанные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ до и после очистки поверхности травлением ионами Ar⁺. (а) для пленки SrTiO_x толщиной 7 нм; (б) для пленки SrTiO_x толщиной 15 нм.

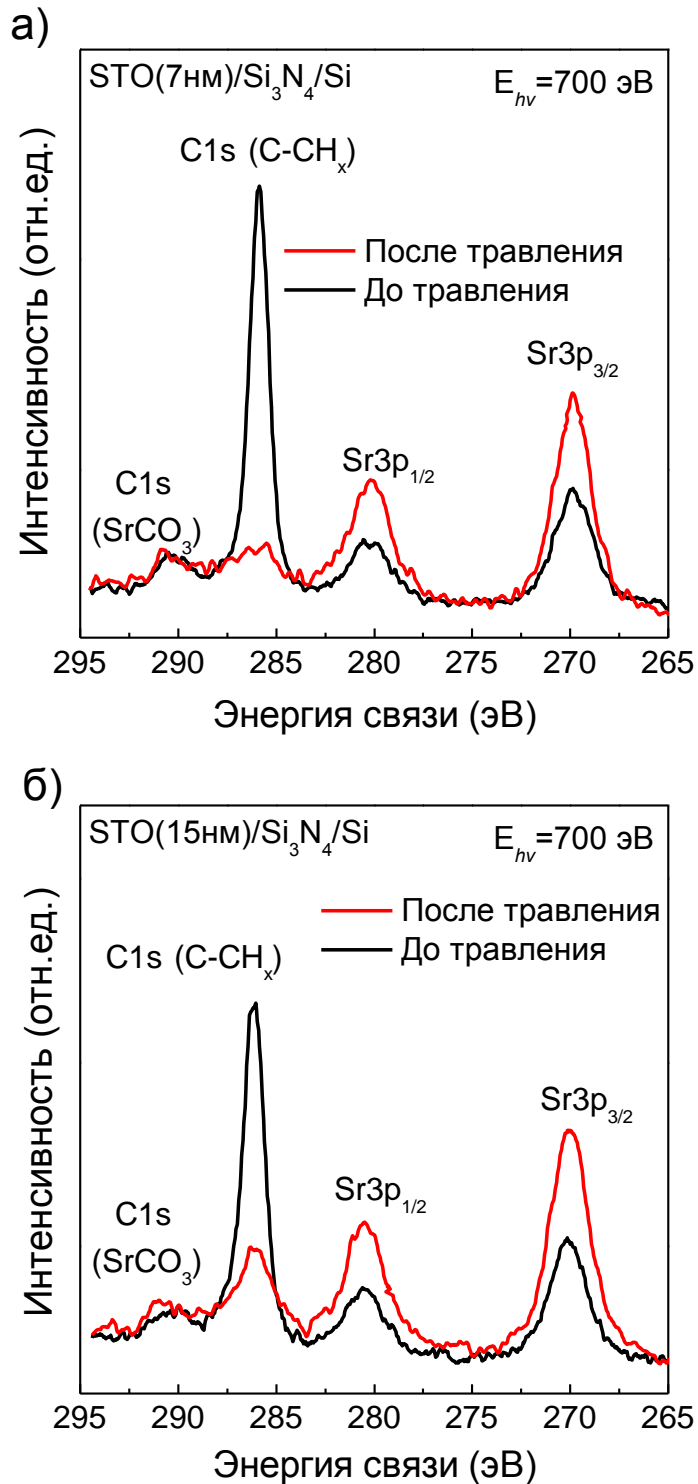


Рисунок 3. 8. Sr 3p и C 1s фотоэлектронные спектры для образцов SrTiO_x/Si₃N₄/Si, записанные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ до и после очистки поверхности травлением ионами Ar⁺. (а) для пленки SrTiO_x толщиной 7 нм; (б) для пленки SrTiO_x толщиной 15 нм.

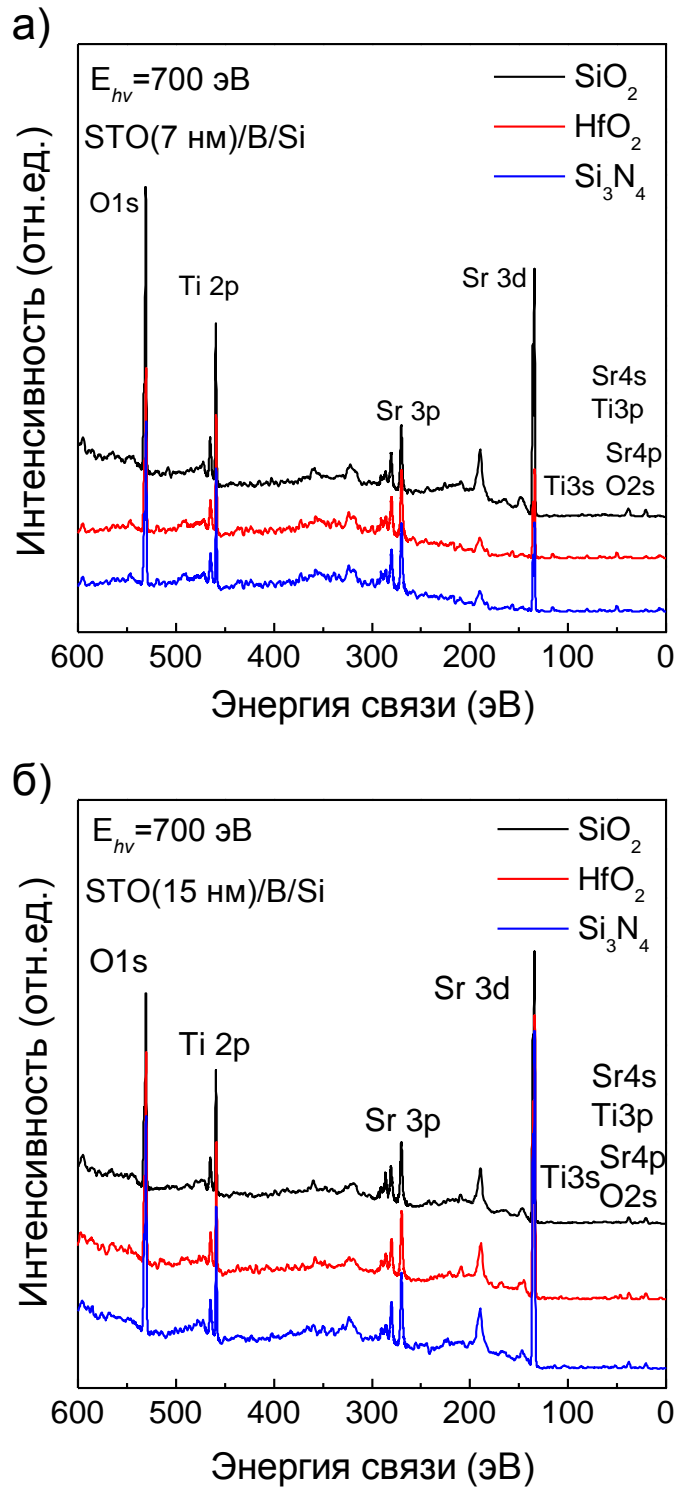


Рисунок 3. 9. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры для образцов $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$ (B : SiO_2 , HfO_2 и Si_3N_4) после очистки поверхности ионами Ar^+ , измеренные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ. (а) для пленок SrTiO_x толщиной 7 нм; (б) для пленок SrTiO_x толщиной 15 нм.

О 1s фотоэлектронные спектры для образцов $\text{SrTiO}_x(7\text{нм})/\text{B}/\text{Si}$, измеренные после очистки поверхности пленки SrTiO_x ионами аргона приведены на рисунках 3.10а - 3.12а. На этих же рисунках показано разложение спектров на компоненты с использованием программного обеспечения CASA 2.3.15. Здесь и во всех представленных далее разложениях для вычета фона рассеянных электронов была использована функция Ширли [134]. Компоненты разложения описывались суммой функций Гаусса (70%) и Лоренца (30%).

Как следует из проведенных разложений (рисунки 3.10а - 3.12а), О 1s РФЭС состоит из двух компонентов, относящихся к SrCO_3 (около 532,5 эВ) и SrTiO_3 (около 530,5 эВ) [12], соответственно, а также слабоинтенсивного пика, связанного с остаточными поверхностными загрязнениями.

Анализ Sr3d фотоэлектронных спектров тех же структур $\text{SrTiO}_x(7\text{нм})/\text{B}/\text{Si}$, представленных на рисунках 3.10б - 3.12б, указывает на возможность представления этих спектров в виде четырех симметричных частично-перекрывающихся Гауссианов со спин-орбитальным расщеплением Sr $3d_{3/2}$ - Sr $3d_{5/2}$, равным 1.7 эВ, соотношением площадей компонентов, равным 2:3, и шириной пиков на полувысоте порядка 1.1 эВ, что хорошо согласуется с характеристиками Sr3d пиков в массивном SrTiO_3 . Согласно проведенному разложению, пики при энергиях 134 эВ и 134,7 эВ могут быть приписаны Sr $3d_{5/2}$ пикам SrTiO_3 и SrCO_3 , соответственно [7, 12].

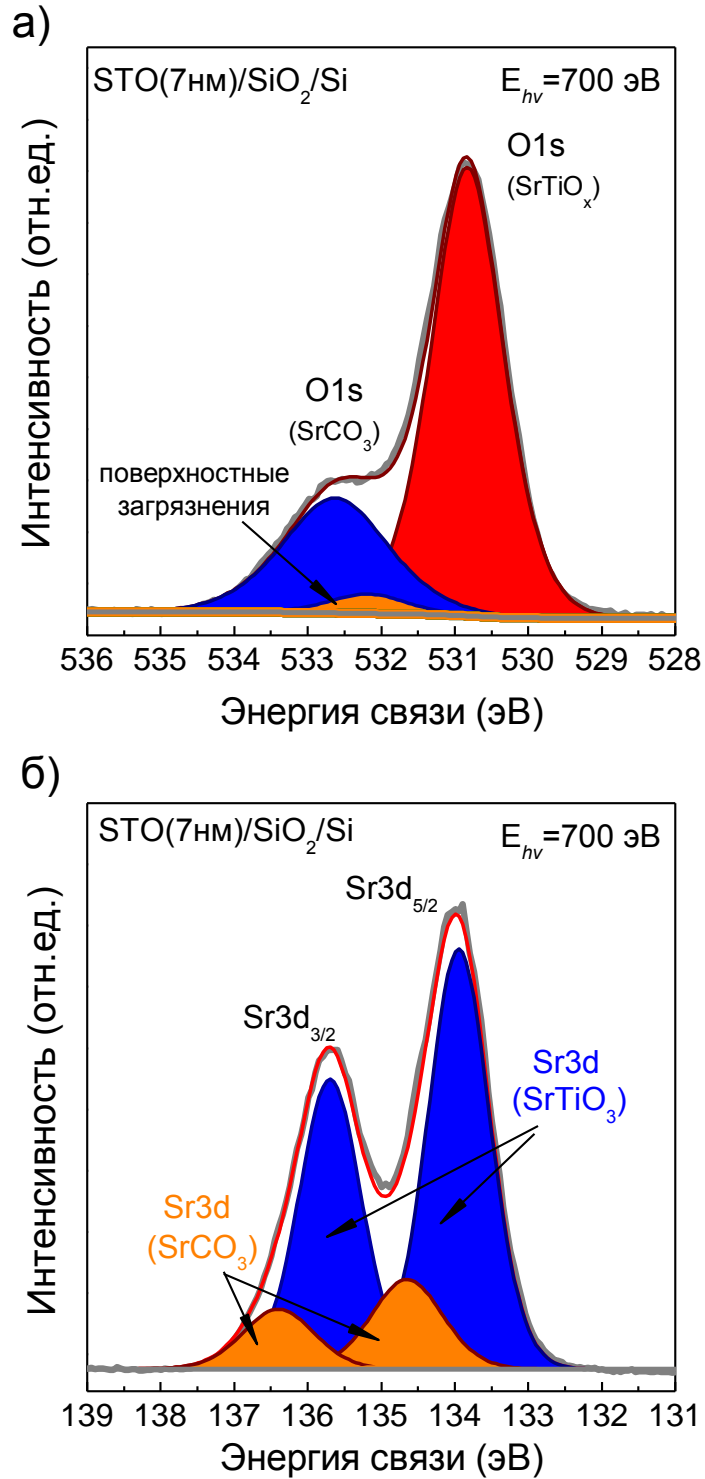


Рисунок 3.10. Экспериментальные фотоэлектронные спектры для образца SrTiO_x(7нм)/SiO₂/Si, измеренные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и нормальном угле эмиссии после очистки поверхности образца ионами Ar⁺: (а) O 1s спектр; (б) Sr 3d спектр. Так же представлено разложение спектров.

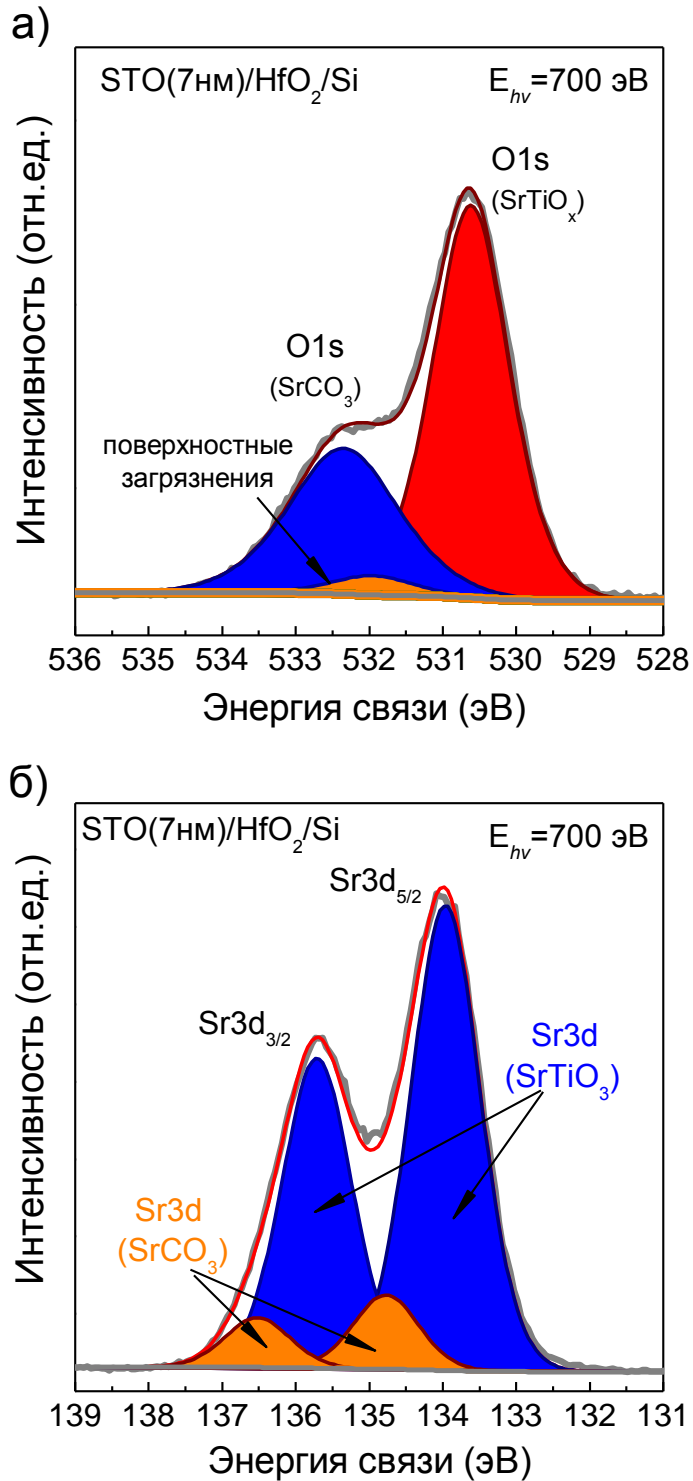


Рисунок 3.11. Экспериментальные фотоэлектронные спектры для образца SrTiO_x(7нм)/HfO₂/Si, измеренные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и нормальном угле эмиссии после очистки поверхности образца ионами Ar⁺: (а) O 1s спектр; (б) Sr 3d спектр. Так же представлено разложение спектров.

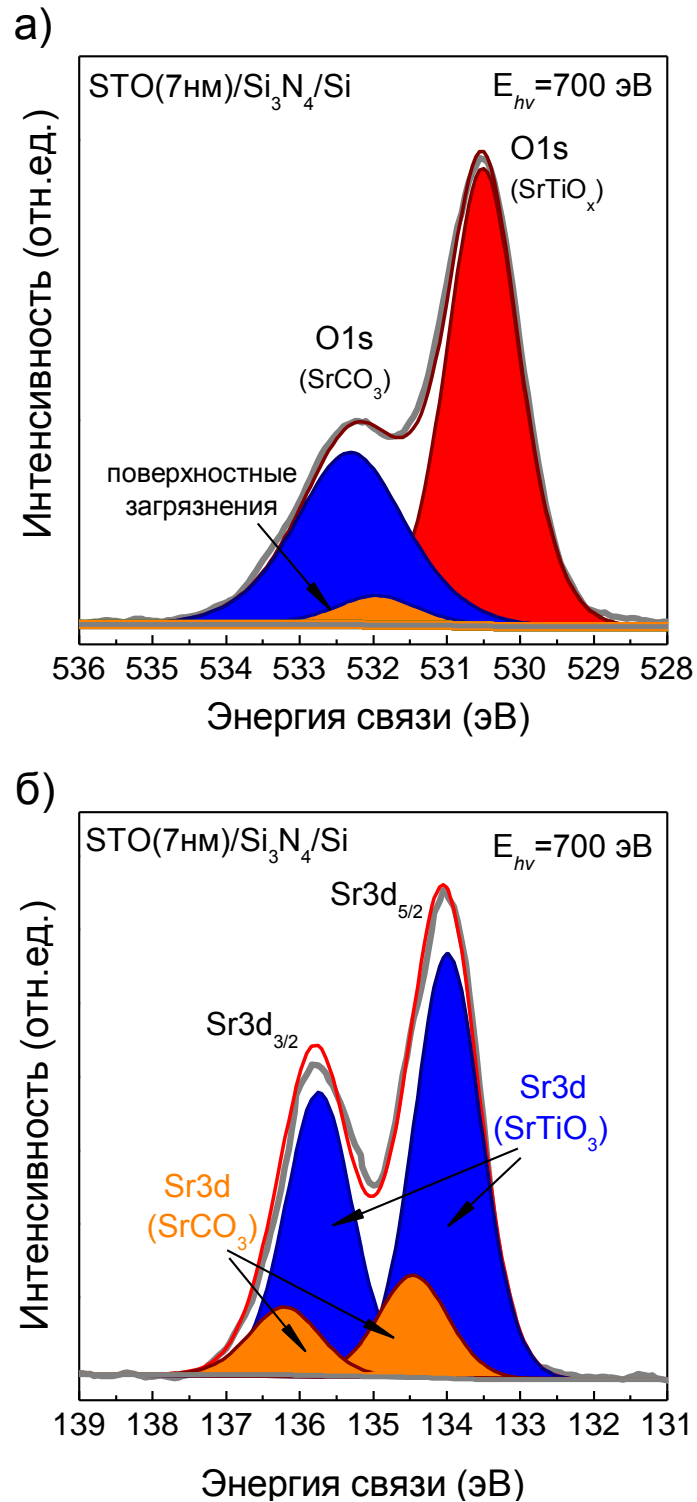


Рисунок 3.12. Экспериментальные фотоэлектронные спектры для образца SrTiO_x(7нм)/Si₃N₄/Si, измеренные при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и нормальном угле эмиссии после очистки поверхности образца ионами Ar⁺. (а) O 1s спектр; (б) Sr 3d спектр. Так же представлено разложение спектров.

Аналогичное разложение $O\ 1s$ и $Sr3d$ спектров было проведено для спектров образцов $SrTiO_x/B/Si$ с пленкой STO толщиной 15 нм.

На рисунке 3.13 приведены $Sr3d$ РФЭС для систем $SrTiO_x(15\text{нм})/B/Si$. Все спектры были нормированы на сечение фотопоглощения, фактор асимметрии [118] и функцию пропускания анализатора.

Отчетливо видно, что интегральная площадь пиков $Sr3d$, относящихся к соединению $SrCO_3$, зависит от химического состава интерслоя B .

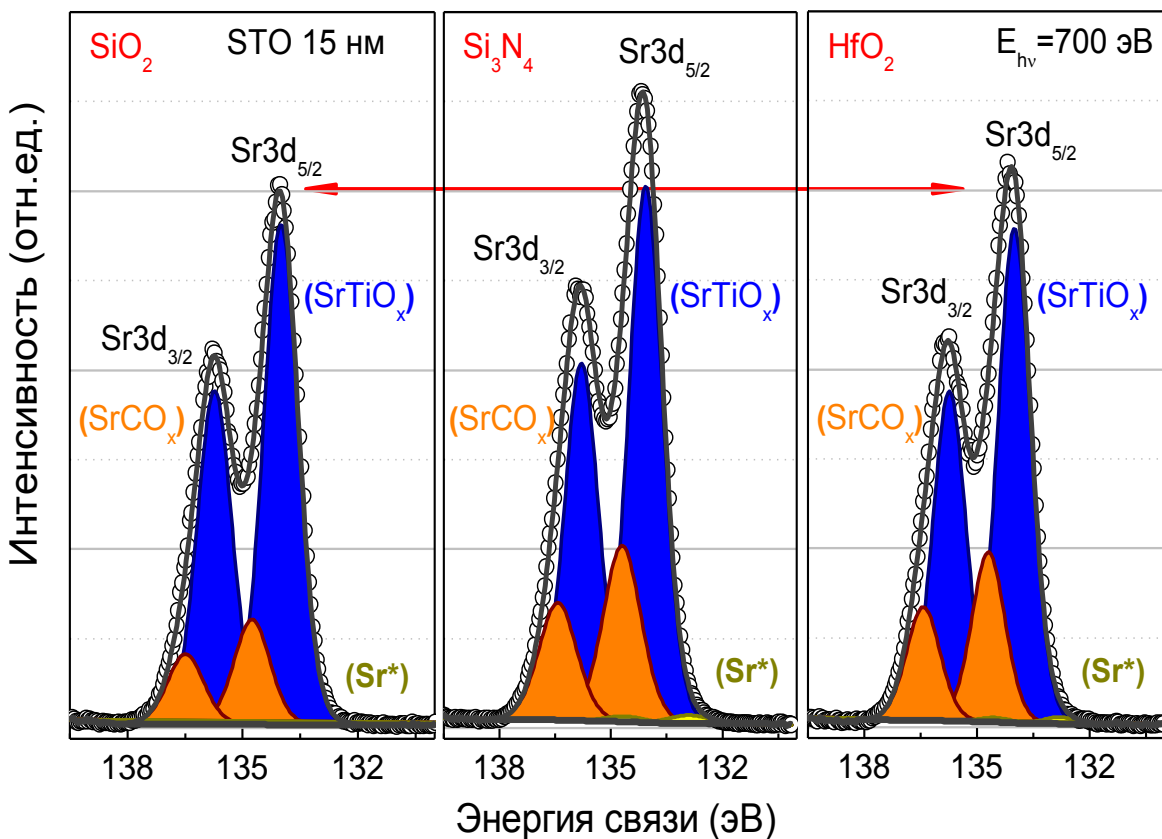


Рисунок 3.13. $Sr\ 3d$ РФЭС, измеренные при энергии возбуждающих фотонов 700 eV и нормальном угле эмиссии после очистки поверхности образца ионами Ag^+ , для систем $SrTiO_x(15\text{нм})/B/Si$, где B : SiO_2 , Si_3N_4 , HfO_2 .

Видно, что наименьшее содержание SrCO_3 прослеживается на поверхности SrTiO_x пленки, выращенной на интереслое SiO_2 . Содержание SrCO_3 для пленок STO, выращенных на интереслоях HfO_2 и Si_3N_4 примерно одинаковое.

Также обращает на себя внимание максимальная интенсивность пиков Sr3d в спектре SrTiO_x пленки, выращенной на Si_3N_4 . Вероятнее всего это связано с повышенной концентрацией атомов Sr в пленке $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ по сравнению с пленками, выращенными на SiO_2 и HfO_2 интереслоях. Аналогичные тенденции были выявлены при анализе Sr3d РФЭС тонкопленочных систем $\text{SrTiO}_x(7\text{нм})/\text{B}/\text{Si}$.

На рисунке 3.14 в качестве примера приведено разложение Ti 2p фотоэлектронного спектра для образца $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Спектр был измерен при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и нормальном угле эмиссии после очистки поверхности пленки SrTiO_x ионами аргона.

Анализ приведенного на рисунке 3.14 разложения указывает на то, что Ti 2p РФЭС характеризуется дублетной структурой со спин-орбитальным расщеплением $\text{Ti } 2p_{3/2} - \text{Ti } 2p_{1/2}$, равным 5.7 эВ, и соотношением площадей компонентов 1:2, что хорошо согласуется с характеристиками дублетной структуры Ti 2p состояния в SrTiO_x [83]. Следует подчеркнуть, что Ti 2p РФЭС, проанализированные для всех образцов, оказались практически неразличимыми.

Напомним, что традиционная фотоэлектронная спектроскопия является поверхностно чувствительным методом, в котором глубина зондирования вещества в диапазоне энергий 200 эВ -1500 эВ не превышает 2 нм.

Использование более высоких энергии возбуждающих фотонов позволяет за счет роста кинетической энергии электронов увеличивать длину свободного пробега электронов и тем самым изменять глубину анализа в широких пределах. В этой связи, были также проведены исследования методом фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий (HAXPES), который является неразрушающим методом послойного анализа фазового и химического состава многослойных наносистем.

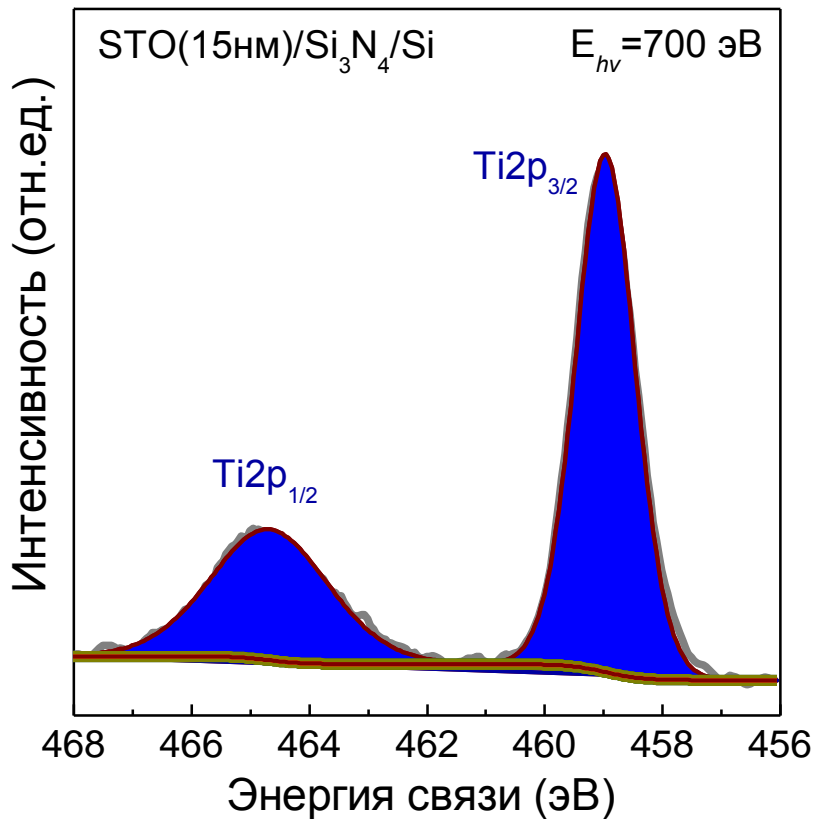


Рисунок 3.14. Ti 2p РФЭС и его разложение для образца $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, записанный при энергии возбуждающих фотонов 700 эВ и нормальном угле эмиссии.

Была проведена оценка длины свободного пробега электронов (λ_i) для структур SrTiO_x , SiO_2 , HfO_2 , Si_3N_4 и Si в зависимости от кинетической энергии фотонов ($E_{\text{кин}}$) при использовании, формулы «TRP-2М» (см. Главу 1.) [115]. Результаты данной оценки представлены на рисунке 3.15.

Оценить максимальную глубину, с которой можно зарегистрировать сигнал в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в случае однородной пленки, можно с помощью формулы:

$$P(d) = e^{-d/\lambda \cos(\theta)}, \quad (25)$$

где $P(d)$ – вероятность выхода фотоэлектрона с глубины d , θ – угол эмиссии, отсчитанный от нормали к поверхности (рисунок 3.16). Зависимость $P(d)$ в SrTiO_3 при фиксированной энергии фотонов (4100 эВ) и разных углах эмиссии электронов представлена на рисунке 3.17.

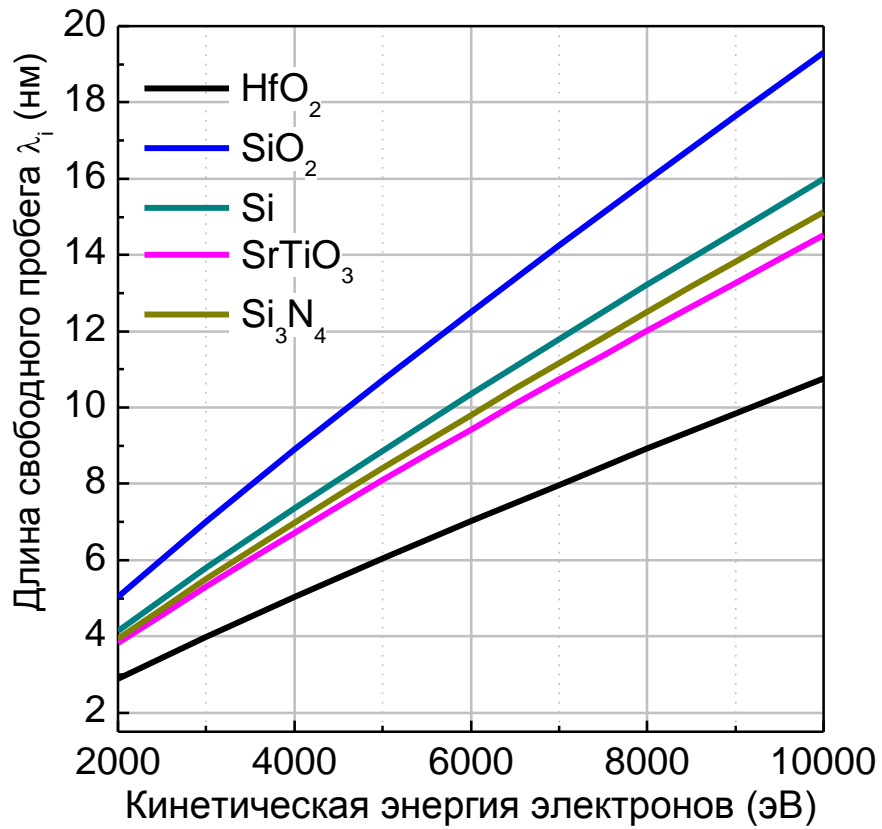


Рисунок 3. 15. Зависимость длины свободного пробега от кинетической энергии электрона для SrTiO_x , SiO_2 , HfO_2 , Si_3N_4 и Si .

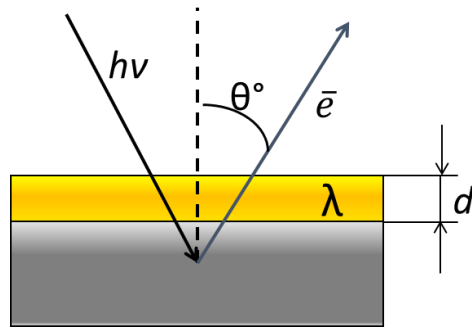


Рисунок 3.16. Эмиссия фотоэлектронов из твердого тела, возбужденных фотонами с энергией $h\nu$.

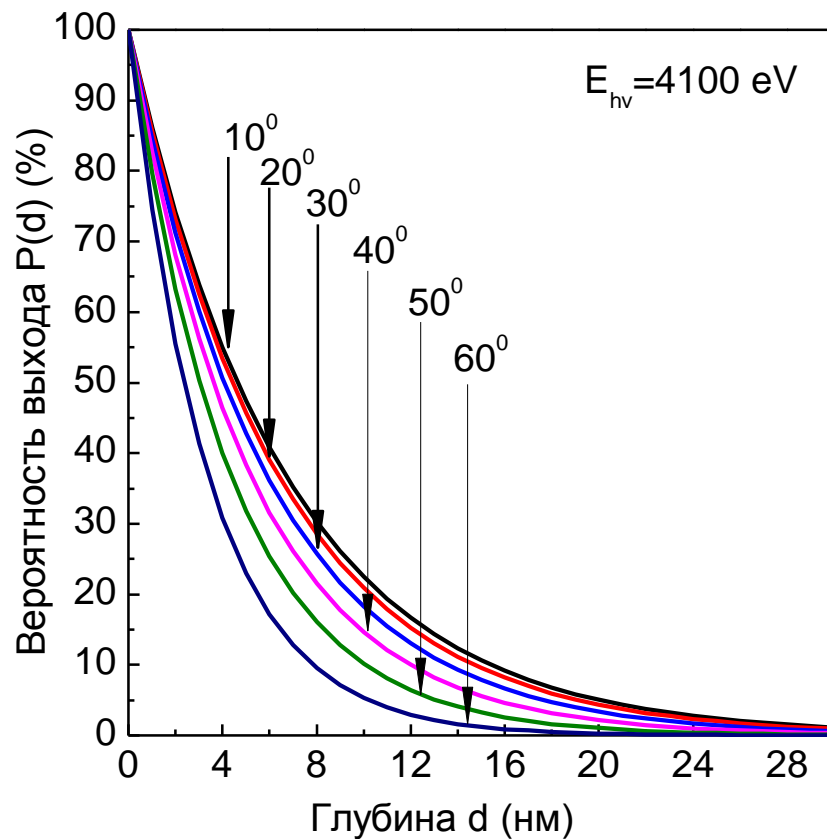


Рисунок 3.17. Зависимость вероятности выхода фотоэлектрона $P(d)$ с глубины d в SrTiO_3 при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ и разных углах эмиссии электронов.

Традиционно глубина зондирования (по нормали к поверхности) определяется как три длины свободного пробега фотоэлектронов, т.е. глубина, на которой формируется 95% полезного сигнала:

$$d = 3\lambda \sin(\vartheta), \quad (26)$$

где λ - длина пробега электронов, ϑ - скользящий угол падения.

Согласно проведенным расчетам, использование энергии возбуждающих фотонов порядка 4000 эВ обеспечивает сканирование рассматриваемых систем SrTiO_x/B/Si с пленкой толщиной 15 нм по глубине при достаточном энергетическом разрешении.

На рисунке 3.18 приведены обзорные РФЭС спектры для структур SrTiO_x(15нм)/B/Si ($B = \text{SiO}_2, \text{HfO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4$), измеренные при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ. Также были измерены детальные C 1s, O 1s, Ti 2p и Sr 3d фотоэлектронные спектры.

Как видно из рисунка, интенсивность C 1s пика фотоэлектронного спектра, измеренного при энергии фотонов 4100 эВ, достаточно низкая, что связано с большой глубиной проникновения в вещество возбуждающих фотонов в рассматриваемом случае и, как следствие, маленького вклада от поверхностных загрязнений в общий спектр.

Сравнительный анализ Ti 2p фотоэлектронных спектров показал, что Ti 2p спектры для структур STO(15нм)/B/Si, измеренных при энергиях возбуждающих фотонов 700 эВ и 4100 эВ после нормировки на сечение фотопоглощения, функцию пропускания анализатора и на фактор асимметрии [118], оказались практически неразличимы.

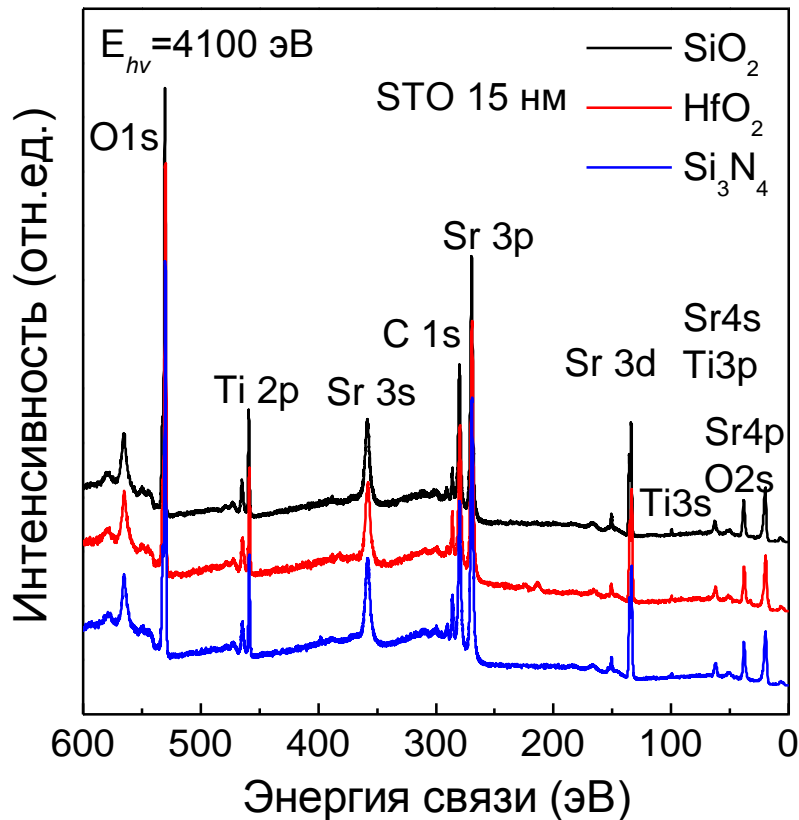


Рисунок 3. 18. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры для образцов $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{B}/\text{Si}$ (B : SiO_2 , HfO_2 , Si_3N_4), измеренные при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ и угле эмиссии электронов 10° .

На рисунке 3.19 приведены Sr 3d фотоэлектронные спектры для систем $\text{STO}(15\text{нм})/\text{B}/\text{Si}$, измеренные при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ и угле эмиссии 10° и их разложение. Все спектры были нормированы на сечение фотопоглощения, фактор асимметрии [118] и функцию пропускания анализатора.

Анализ Sr 3d РФЭС и их разложений (рисунок 3.19) позволил установить следующие закономерности:

- 1) все пленки содержат в своем составе SrCO_3 ;
- 2) в пленке SrTiO_x , выращенной на интерслое Si_3N_4 , отмечается повышенное содержание атомов Sr, по сравнению с другими пленками STO;

3) в пленках, выращенных на Si_3N_4 и HfO_2 интерслоях, присутствуют пониженные степени окисления стронция, отмеченные на рисунке 3.19 как Sr^* , что согласуется с выводом, сделанным при анализе NEXAFS спектров о том, что только пленка, выращенная на SiO_2 интерслое, является стехиометричной SrTiO_3 пленкой. Две другие пленки имеет структурные нарушения.

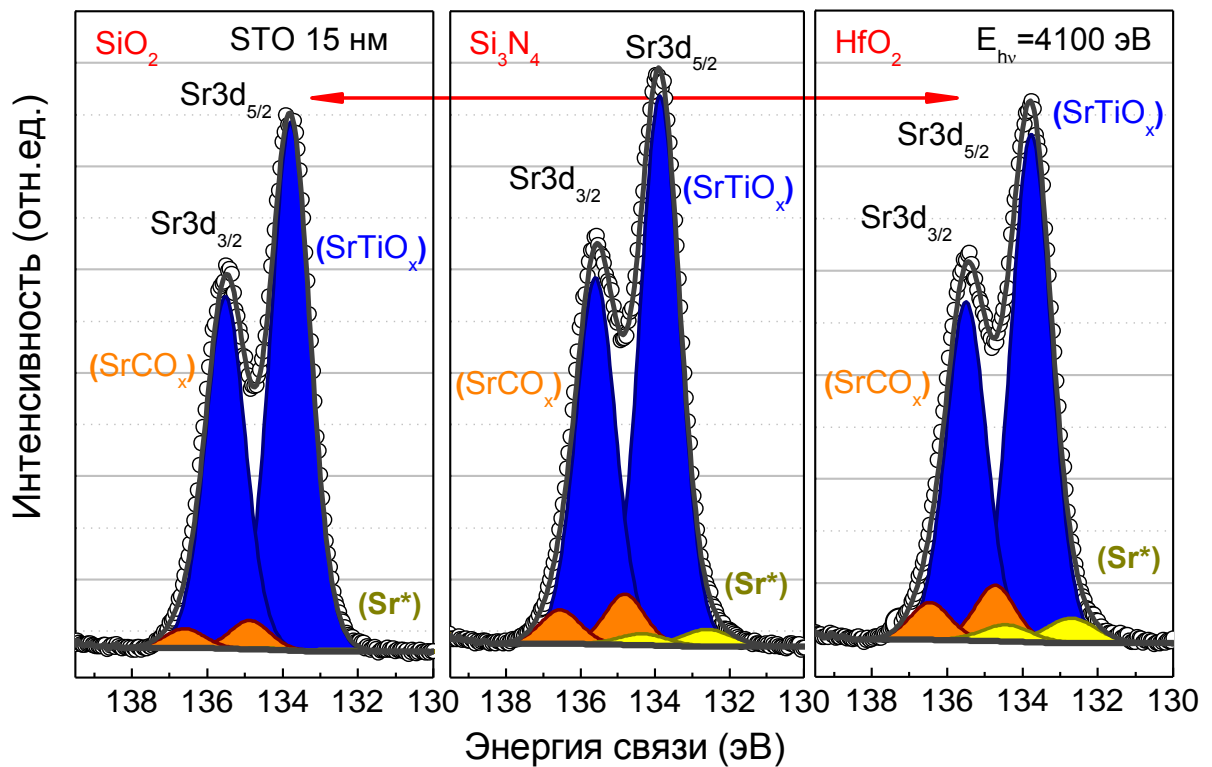


Рисунок 3.19. Sr3d фотоэлектронные спектры для систем STO(15нм)/B/Si (B: SiO_2 , HfO_2 , Si_3N_4), измеренные при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ и угле эмиссии 10° и их разложение. Sr^* обозначает пониженные степени окисления стронция.

Выявленные закономерности хорошо согласуются с закономерностями, установленными при анализе спектров, измеренных методом традиционной фотоэлектронной спектроскопии. Учитывая глубины, с которых была получена

информация при использовании методов традиционной фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии высоких энергий, можно сделать вывод о том, что SrCO_3 формируется в приповерхностной области пленок SrTiO_x , причем толщина слоя SrCO_3 различна и зависит от химического состава интерслоя. Минимальное содержание SrCO_3 прослеживается в пленке, синтезированной на SiO_2 .

Применительно к рассматриваемым системам $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}$ основным преимуществом метода фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий является возможность изучения интерфейса на границе между SrTiO_x пленкой и кремниевой подложкой. На рисунке 3.20 приведены Si 2p РФЭС, измеренные для образцов

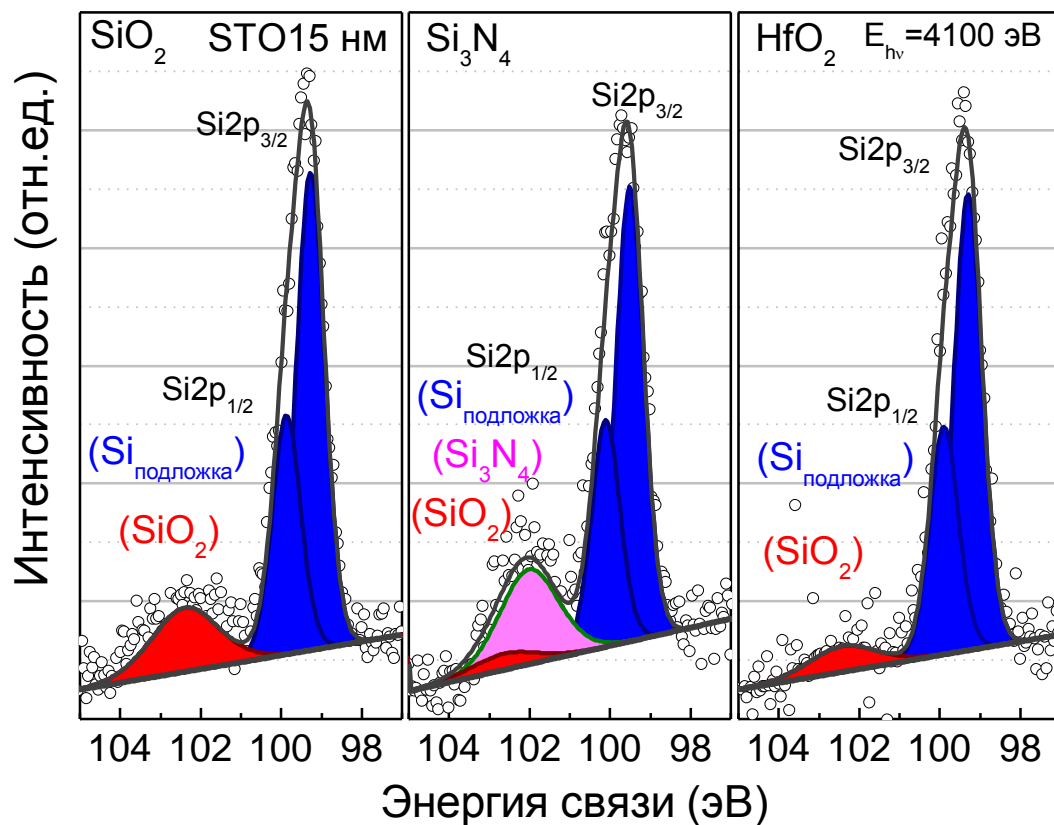


Рисунок 3.20. Si 2p фотоэлектронные спектры и их разложение для систем $\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{B}/\text{Si}$ (B : SiO_2 , HfO_2 , Si_3N_4). Спектры были измерены при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ и угле эмиссии 10° .

$\text{SrTiO}_x(15\text{нм})/\text{В}/\text{Si}$ при энергии возбуждающих фотонов 4100 эВ и угле эмиссии 10° .

Здесь же приведены разложения измеренных спектров. Во всех Si 2p спектрах прослеживается пик, расположенный при энергии 102.4 эВ, соответствующий Si 2p состоянию кремния в структуре SiO_2 [43, 83], причем его интенсивность различна в разных спектрах. Видно, что небольшое количество оксида кремния присутствует в образцах SrTiO_x , выращенных на интерслоях Si_3N_4 и HfO_2 , что обусловлено использованием ИМЕС-технологии [89, 94] в процессе подготовки Si подложек для последующего синтеза пленок SrTiO_x методом МН.

В Si 2p спектре пленки, выращенной на Si_3N_4 , прослеживается пик вблизи энергии 101.8 эВ, который, согласно [50, 98], соответствует Si 2p линии в Si_3N_4 . Заметим, что для пленки SrTiO_x , выращенной с использованием интерслоя Si_3N_4 , вклад от добавочного слоя SiO_2 в фотоэлектронном спектре Si 2p является минимальным (рисунок 3.20). Вероятно, это обусловлено устойчивостью слоя Si_3N_4 к кислородному воздействию [129] и способностью предотвращать до определенной степени диффузию кислорода из пленки SrTiO_x в Si подложку в процессе синтеза. Диффузия кислорода из пленки SrTiO_x в подложку может привести к уменьшению количества связей Sr-O, что может препятствовать образованию обогащенной стронцием STO структур. Таким образом, можно предположить, что именно свойство Si_3N_4 сдерживать диффузию атомов кислорода позволяет не только синтезировать на данном буферном слое пленку SrTiO_x с повышенным содержанием атомов Sr, но также сохранять обогащение пленки стронцием при нахождении системы $\text{SrTiO}_x/\text{В}/\text{Si}$ на атмосфере.

Необходимо отметить, что анализ Si 2p РФЭС не выявил компонент Si 2p, относящихся к стронций-силикатным образованиям. Это подтверждает тот факт, что использование на границе пленка/подложка тонкого интерслоя препятствует формированию весьма устойчивых связей Sr-Si-O, которые вносят неравномерность по составу вдоль направления роста пленок, и, тем самым, неблагоприятно влияют на свойства STO пленок.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1) кристаллическая структура пленок SrTiO_x различна и зависит от химического состава интерслоя В, на котором выращена пленка:

а) в пленке, синтезированной на интерслое SiO_2 , формируется кубическая структура SrTiO_3 ;

б) в двух других пленках, выращенных на интерслоях HfO_2 и Si_3N_4 , наблюдается нарушение кристаллической структуры пленки SrTiO_x ;

с) только интерслоем Si_3N_4 позволяет сохранить структуру SrTiO_x с повышенным содержанием атомов Sr;

2) в пределах изученных толщин пленок SrTiO_x не обнаружено какой-либо зависимости кристаллической структуры/электронного строения пленок SrTiO_x от толщины пленки. Установлено, что основную роль в формировании структуры пленки SrTiO_x для рассматриваемых толщин играет материал интерслоя В;

3) в приповерхностной области всех пленок формируется слой SrCO_3 , причем его толщина зависит от химического состава интерслоя;

4) введение интерслоя между пленкой SrTiO_x и Si подложкой предотвращает формирование стронций-силикатных образований на границе SrTiO_x/Si .

3.2. Влияние содержания замещающих атомов железа на атомное и электронное строение сложного оксида $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$

Изменение содержания замещающих катионов, а также использование различных степеней окисления вводимых в структуру перовскита катионов позволяет варьировать функциональные свойства перовскитоподобных оксидных материалов. Так, например, замещение части атомов Ti в структуре SrTiO_3 атомами железа приводит к формированию нестехиометричного по кислороду соединения $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, обладающего смешанной кислородно-ионной проводимостью [24, 119], что позволяет использовать его в качестве кислородно-проводящих мембран, а

также электродов твердотельных оксидных топливных элементов (SOFC) [106]. Основным недостатком этой структуры является нестабильность кубической фазы $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ при средних температурах и ее переход в орторомбическую фазу и структуру типа браунмиллерит, сопровождающийся упорядочиванием кислородных вакансий [44, 111]. Поэтому для возможности использования соединений $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ в качестве электродов среднетемпературных топливных элементов возникает необходимость тщательного исследования электронной и атомной структуры материала с различным содержанием железа с тем, чтобы подобрать оптимальный состав, который обладал бы максимальными проводящими свойствами, сохраняя при этом кубическую перовскитную фазу при средних рабочих интервалах температур.

В данном разделе представлены результаты исследования перовскитоподобных оксидов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием замещающих атомов железа. Были исследованы две серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$: в первой серии процентное содержание замещающих атомов железа составляло 30%, 50%, 70% и 90%, во второй - 25%, 35%, 50% и 75%. Были изучены NEXAFS спектры вблизи Fe $L_{2,3}$, Ti $L_{2,3}$ и O K краев поглощения.

NEXAFS спектры были получены методом полного квантового выхода (TEY) в токовом режиме. Энергетическое разрешение определялось как $E/\Delta E = 2000$. Привязка спектров в энергетической шкале осуществлялась путем записи фотоэлектронной линии золота Au 4f 7/2 (83.95 eV).

3.2.1. Анализ Ti 2p спектров поглощения

На рисунке 3.21 представлены Ti 2p ($L_{2,3}$) спектры поглощения для первой серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) с различным содержанием атомов железа (30%-90%). Также на рисунке 3.21 приведен Ti 2p спектр поглощения SrTiO_3 (STO), измеренный в тех же экспериментальных условиях.

В рамках зонной теории тонкая структура Ti $L_{2,3}$ спектров поглощения в TiO_2 формируется за счет переходов из основного состояния Ti 2p в свободные состояния зоны проводимости в основном внутри октаэдра $[TiO_6]^{8-}$, образованного атомами кислорода. Поскольку для атомов Ti дипольный переход $2p \rightarrow 3d$ является доминирующим по сравнению с переходом $2p \rightarrow 3s$ [26], детали тонкой структуры в области Ti $L_{2,3}$ края поглощения будут отображать распределение плотностей свободных состояний, сформированных за счет 3d состояний атомов титана.

Представленные на рисунке 3.21a Ti $L_{2,3}$ спектры поглощения $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ структур хорошо отображают спин-орбитальное расщепление Ti 2p уровня на Ti $2p_{3/2}$ (L_3) и Ti $2p_{1/2}$ (L_2) края поглощения, соответственно. Особенности структуры L_2 края поглощения на рисунке 3.21a отмечены звездочками. Величина расщепления Ti 2p уровня в приведенных спектрах хорошо согласуется с величиной спин-орбитального расщепления Ti 2p уровня в оксиде $SrTiO_3$, равной 5.4 эВ [83].

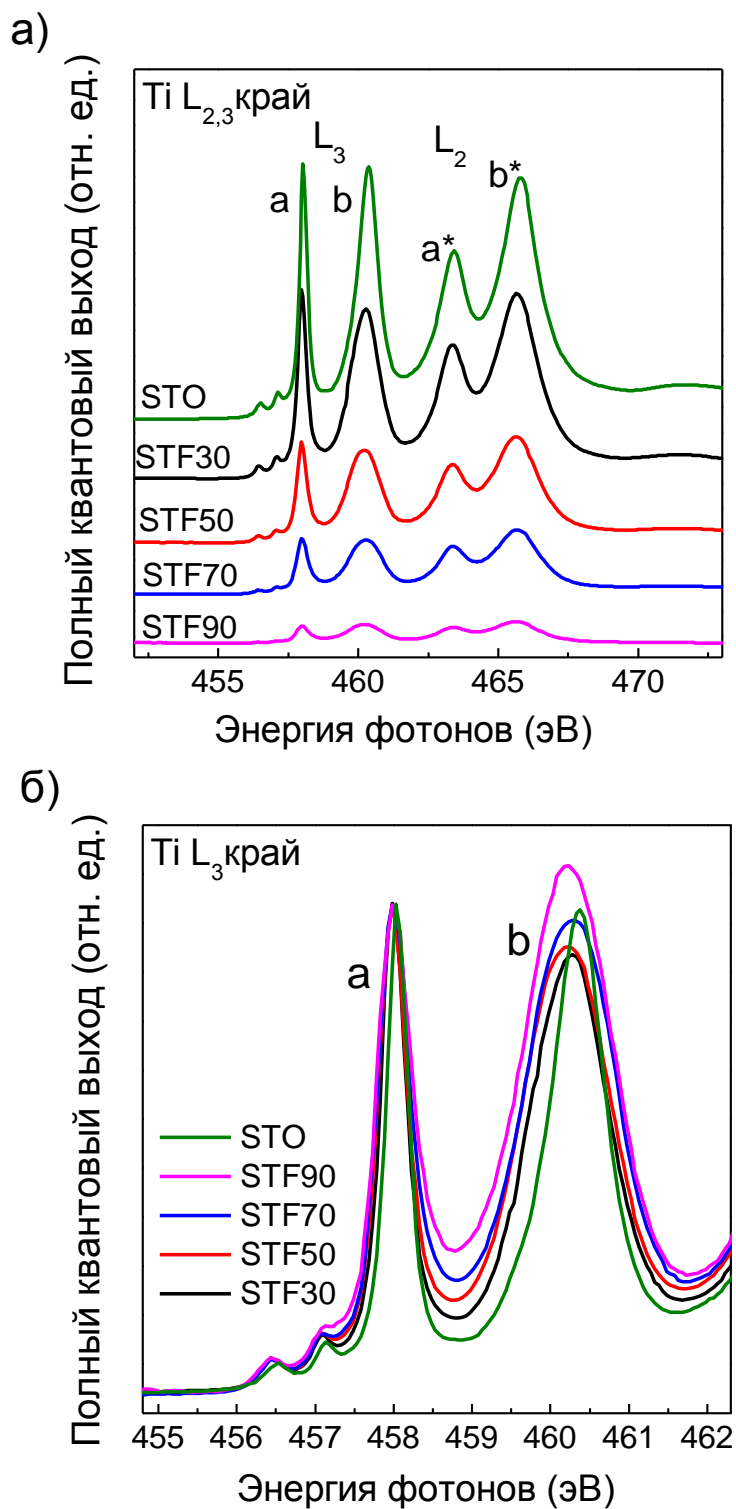


Рисунок 3.21. Ti 2p спектры поглощения для первой серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) с различным содержанием замещающих атомов Fe: 30% -STF30, 50% - STF50, 70% -STF70 и 90% -STF90. Также приведен спектр поглощения SrTiO_3 (STO),

измеренный в тех же экспериментальных условиях. (а) Ti $L_{2,3}$ спектры поглощения; (б) Ti $2p_{3/2}$ (L_3) спектры поглощения, приведенные к интенсивности детали **a**.

Как следует из рисунка 3.21а, ширина L_2 полосы поглощения существенно больше ширины полосы L_3 , что обусловлено уменьшением времени жизни дырки на L_2 уровне за счет L_2L_3V перехода Костера – Кронига в этом случае [35]. Далее будем обсуждать только структуру L_3 края поглощения.

Пики **a** и **b** в L_3 крае поглощения формируются за счет переходов электронов с Ti $2p_{3/2}$ уровня в свободные 3d состояния, расщепленные кристаллическим полем октаэдра ионов кислорода на $3d_{t_{2g}}$ (пик **a**) и $3d_{e_g}$ (пик **b**) состояния. Расщепление кристаллическим полем составляет величину порядка $\Delta E_{a-b} = 2.1 \text{ эВ}$.

Совместный анализ рентгеновских Ti L_3 - спектров поглощения STO и исследуемых STFO структур с различным содержанием замещающих атомов железа 30-90% (рисунок 3.21) позволил выявить следующие закономерности:

1) спектры поглощения всех STFO порошков хорошо согласуются между собой и с Ti L_3 - спектром поглощения STO по числу основных деталей и их энергетическому положению;

2) с увеличением содержания атомов Fe суммарная интегральная интенсивность L_3 компоненты спектров поглощения STFO постепенно уменьшается;

3) постепенный рост содержания атомов Fe в структуре STFO сопровождается уширением пиков **a** и **b**, связанных с трехкратно вырожденным t_{2g} и двухкратно вырожденным e_g состояниями, соответственно.

Схожесть общей формы Ti L_3 спектров поглощения STFO и STO указывает на то, что во всех исследованных порошках STFO, независимо от содержания атомов железа, атомы титана, находятся в состоянии со степенью окисления Ti^{4+} и занимают октаэдрические позиции. Постепенное уменьшение интегральной интенсивности Ti L_3 спектров поглощения систем STFO, наблюдаемое при увеличении содержания атомов Fe в STFO от 30% до 90%, позволяет предположить, что в процессе

замещения в структуре SrTiO_3 атомов титана атомами железа, атомы Fe частично занимают позиции атомов Ti в октаэдрических координациях.

На рисунке 3.21б приведены Ti $2p_{3/2}$ (L_3) спектры поглощения SrTiO_3 (STO) и STFO с различным содержанием железа, приведенные к интенсивности детали *a*. Обращает на себя внимание увеличение ширины деталей *a* и *b* в Ti L_3 спектрах поглощения по мере увеличения содержания железа в структуре STFO. Поскольку эффект уширения ярче выражен в детали *b* по сравнению с деталью *a*, при сохранении тенденции (большему содержанию железа соответствует большая ширина), будем анализировать изменения в детали *b*. Значения ширины пика *b* на полувысоте (FWHM) в Ti 2p спектрах поглощения составляют 0.80 эВ, 1.10 эВ, 1.21 эВ, 1.27 эВ и 1.37 эВ в ряду SrTiO_3 , $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrTi}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$, соответственно. Точность определения величины FWHM составляла 0.05 эВ и определялась в основном точностью учета фона для деталей структуры Ti 2p спектра поглощения. Заметим, что деталь *b* формируется в результате перехода $\text{Ti } 2p \rightarrow 3d_{e_g}$ (e_g - двукратно вырожденное состояние). Согласно [40], в октаэдрической симметрии окружения именно это состояние является высокочувствительным как к изменениям кристаллического состояния структуры, так и к искажениям октаэдрической координации атома титана. Поэтому разумно предположить, что обнаруженная закономерность увеличения FWHM детали *b* в Ti L_3 спектрах поглощения структур STFO обусловлена процессом введения атомов железа в STO, приводящим как к общей перестройке структуры, так и искажению октаэдров TiO_6 . Подтверждением данного предположения является наименьшая величина FWHM детали *b*, наблюдаемая для SrTiO_3 , для которого характерна идеальная кубическая структура с неискаженными октаэдрическими единицами TiO_6 .

На рисунке 3.22 представлены Ti 2p спектры поглощения для второй серии образцов STFO с содержанием замещающих атомов Fe 25%, 35%, 50%, и 75%.

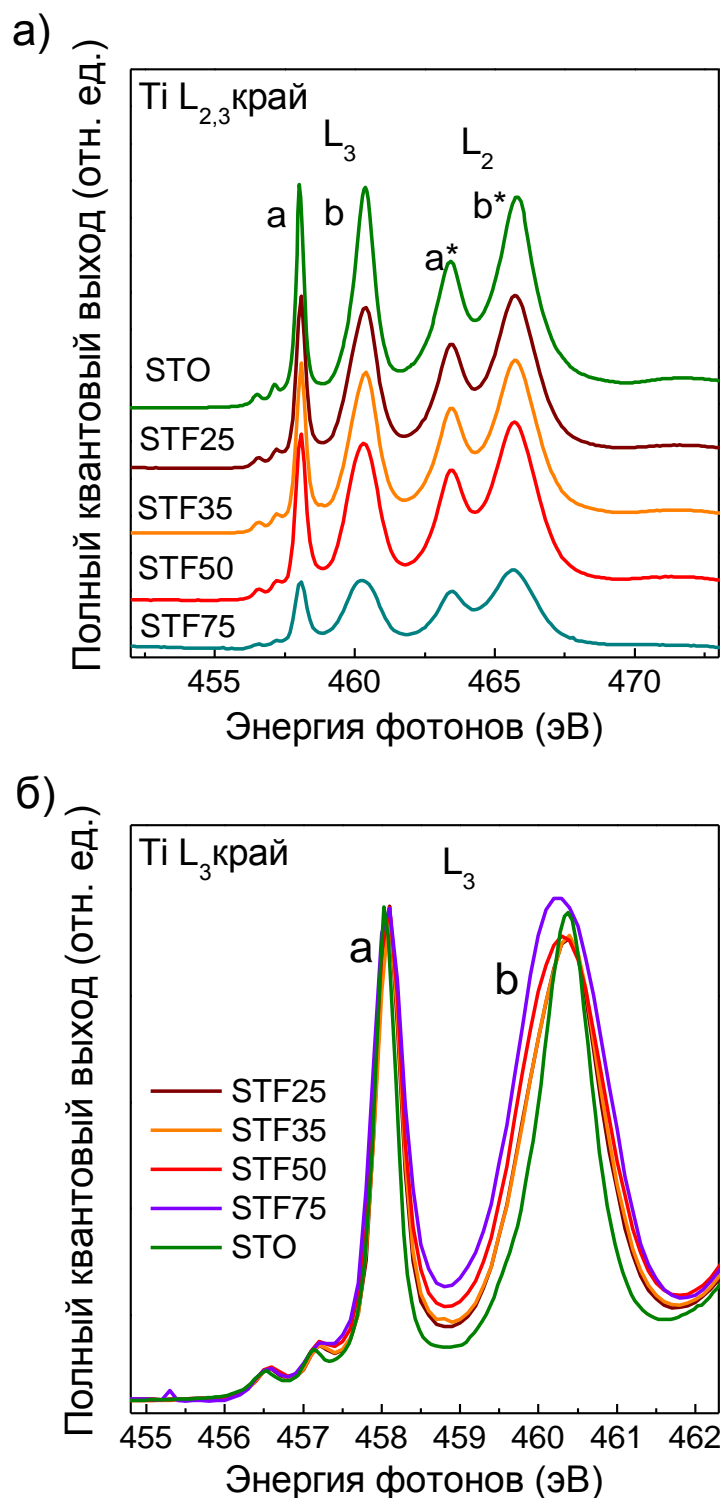


Рисунок 3.22. Ti 2p спектры поглощения для второй серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) с различным содержанием замещающих атомов Fe: 25% -STF25, 35% -STF35, 50% -STF50 и 75% -STF75. Также приведен спектр поглощения SrTiO_3 (STO), измеренный в тех же экспериментальных условиях. (а) Ti $L_{2,3}$ спектры поглощения

для систем STFO; (б) Ti 2p_{3/2} (L₃) спектры поглощения для STFO, приведенные к интенсивности детали *a*.

Совместный анализ Ti L_{2,3} спектров поглощения второй серии порошков STFO с различным содержанием железа Fe (рисунок 3.22) и модельной системы STO выявил закономерности, установленные при анализе первой группы образцов (рисунок 3.21). Важно отметить, что, как и в первой серии образцов, в Ti 2p спектрах поглощения второй серии прослеживается уширение деталей *a* и *b*. Значения FWHM для детали *b* равны 0.80 эВ, 1.04 эВ, 1.05 эВ, 1.24 эВ и 1.33 эВ в ряду SrTiO₃, SrTi_{0,75}Fe_{0,25}O_{3-δ}, SrTi_{0,65}Fe_{0,35}O_{3-δ}, SrTi_{0,50}Fe_{0,50}O_{3-δ}, SrTi_{0,25}Fe_{0,75}O_{3-δ}, соответственно.

Совместное рассмотрение значений FWHM для детали *b*, определенное в Ti 2p спектрах поглощения для обеих серий образцов, указывает на их хорошую корреляцию. Обращают на себя внимание значения FWHM для детали *b*, полученные для порошков STFO второй серии с низким содержанием железа (25%-35%). FWHM детали *b* в Ti 2p спектрах поглощения для образцов STFO с содержанием железа 25% и 35% составляет около 1 эВ. Полученное значение является наименьшим в ряду всех исследованных образцов и наиболее близким к величине FWHM для идеального кубического перовскита SrTiO₃ (0.8 эВ). Можно предположить, что по своему кристаллическому строению порошки состава SrTi_{0,75}Fe_{0,25}O_{3-δ} и SrTi_{0,65}Fe_{0,35}O_{3-δ} наиболее близки к идеальной кубической фазе перовскита.

3.2.2. Анализ Fe 2p спектров поглощения

На рисунке 3.23 представлены Fe 2p (L_{2,3}) спектры поглощения для обеих серий образцов STFO с различным содержанием атомов Fe. Здесь же приведен Fe 2p (L_{2,3}) спектр поглощения для порошка SrFeO₃ (SFO), заимствованный из работы [49].

В рамках зонной теории тонкая структура Fe $L_{2,3}$ спектров поглощения в SrFeO_3 формируется за счет переходов из основного состояния Fe 2p в свободные состояния зоны проводимости в основном внутри октаэдра FeO_6 , образованного атомами кислорода [116], при этом доминирующим является дипольно - разрешенный переход $2p \rightarrow 3d$. Таким образом, ближняя тонкая структура Fe 2p спектра поглощения отображает распределение незанятых Fe 3d состояний в зоне проводимости.

Из рисунка 3.23 видно, что Fe 2p спектры поглощения всех исследованных $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) структур состоят из двух полос, отображающих спин-орбитальное расщепление 2p уровня атома Fe с величиной спин-орбитального расщепления порядка 13.6 эВ, что хорошо согласуется с величиной спин-орбитального расщепления Fe 2p уровня в SrFeO_3 [1, 41]. Как и прежде, звездочками отмечены особенности L_2 края поглощения. Далее будем обсуждать только структуру L_3 края поглощения. Совместный анализ Fe 2p спектров поглощения порошков STFO с различным содержанием атомов железа указывает на их схожесть в целом. Кроме того, по мере увеличения содержания железа в Fe 2p спектрах поглощения STFO наблюдается постепенное увеличение интегральной интенсивности Fe $2p_{3/2}$ (L_3) полосы поглощения для обеих серий образцов. Обращает на себя внимание существенное отличие измеренных спектров порошков STFO от Fe 2p спектра поглощения SrFeO_3 , проявляющееся в отсутствие явного расщепления L_3 полосы поглощения на детали *a* - *b* и большом значении FWHM L_3 полосы в спектре SrFeO_3 . Учитывая высокую чувствительность ближней тонкой структуры РСП к сорту и химическому состоянию поглощающего атома, а также к его ближайшему

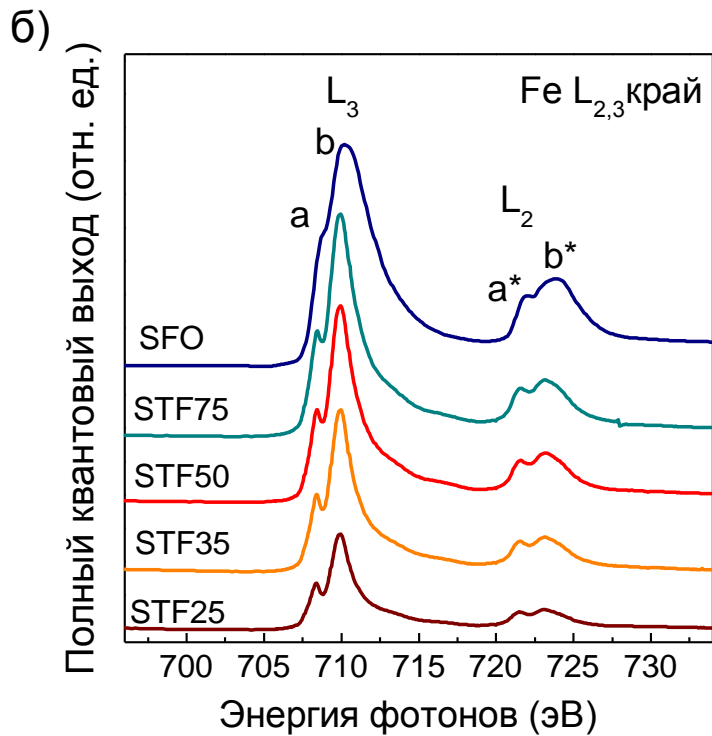
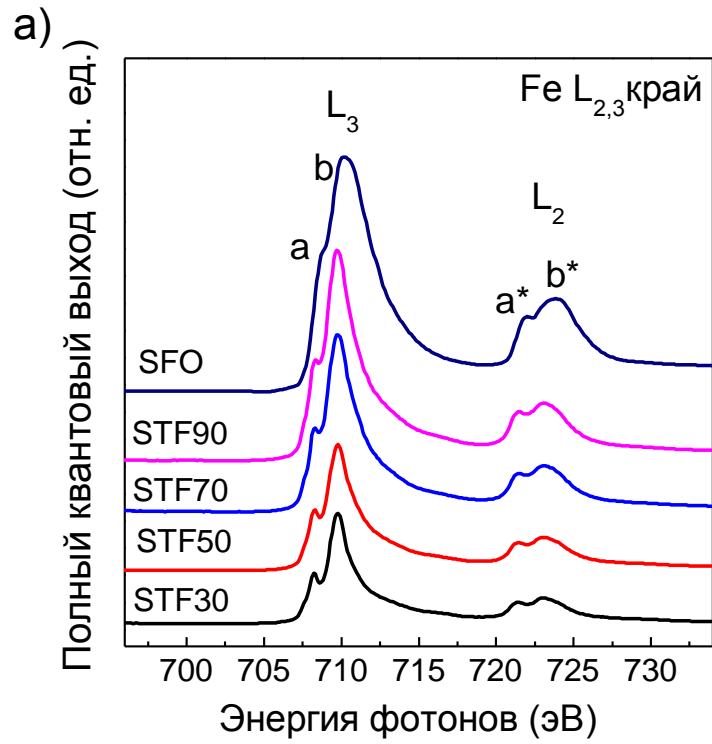


Рисунок 3.23. Fe 2p спектры поглощения для (а) первой серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) с различным содержанием замещающих атомов Fe: 30% -STF30, 50% - STF50, 70% -STF70 и 90% -STF90 и (б) второй серии образцов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFO) с

различным содержанием замещающих атомов Fe: 25% -STF25, 35% -STF35, 50% -STF50 и 75% -STF75. Также приведен спектр поглощения SrFeO_3 (SFO), заимствованный из работы [49].

координационному окружению, можно предположить, что наблюдаемые различия в Fe 2p спектрах поглощения STFO и SrFeO_3 связаны с изменением степени окисления атома Fe и/или с изменением характера его ближайшего окружения в STFO.

В этой связи были дополнительно изучены модельные оксиды FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 и SrFeO_3 , в которых ионы Fe находятся в различном координационном окружении и характеризуются различной степенью окисления.

На рисунке 3.24 представлены Fe $L_{2,3}$ спектры поглощения для соединений FeO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , и SrFeO_3 .

Fe 2p спектры поглощения оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 были измерены в тех же экспериментальных условиях, что и системы STFO. Спектры поглощения Fe 2p для FeO и SrFeO_3 были заимствованы из [49]. Совместный анализ Fe 2p спектров поглощения модельных систем обнаруживает сильную зависимость формы спектра (появление детали **a**) от степени окисления атома железа и его координационного окружения в соединении.

Обнаруженное различие в форме Fe 2p спектров поглощения оксидов железа (рисунок 3.24) является следствием различного соотношения между величиной расщепления кристаллическим полем ($10Dq$) и обменным взаимодействием (J) в выбранных модельных оксидах. Напомним, что величина кристаллического поля определяется энергетическим расстоянием между расщепленными уровнями $2t_{2g}$ and $3e_g$. Величина обменного взаимодействия (J) определяется электростатическим обменным взаимодействием между d - электронами. В зависимости от соотношения этих параметров ($10Dq$ и J) выделяют два предельных случая: случай сильного ($10Dq > J$ или низкоспиновое состояние) поля и слабого ($10Dq < J$ или высокоспиновое состояние) поля [133, 143].

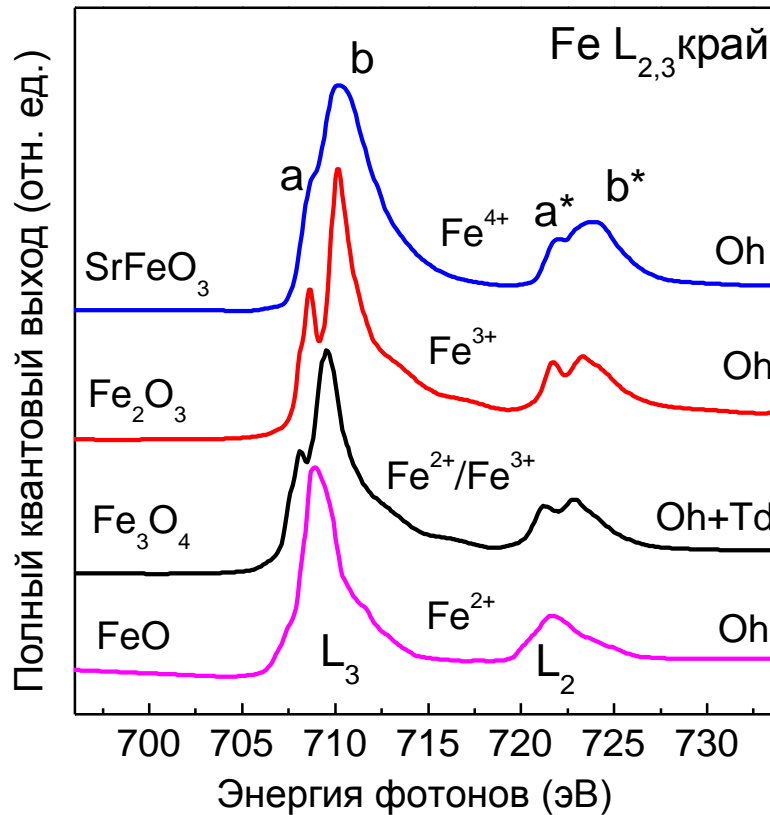


Рисунок 3.24. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения вблизи Fe 2p ($L_{2,3}$) края поглощения модельных оксидов FeO (Fe^{2+}), Fe_3O_4 (Fe^{2+}/Fe^{3+}), α - Fe_2O_3 (Fe^{3+}) и $SrFeO_3$ (Fe^{4+}).

Пусть атом железа находится в поле атомов окружения октаэдрической симметрии. Если воздействие лигандов на центральный атом мало (случай слабого поля или высокоспиновое состояние), то между электронами преобладает обменное взаимодействие и заполнение t_{2g} и e_g орбиталей происходит последовательно. В этом случае величина $10Dq$ мала, для того чтобы применять правило Гунда. Если воздействие поля лигандов велико (случай сильных полей или низкоспиновое состояние), то энергия кристаллического поля будет преобладать над электростатическим обменным взаимодействием между d - электронами. В этом случае заполнение d орбиталей для комплексов с сильным октаэдрическим полем

таково, что сначала происходит полное заполнение электронами t_{2g} орбиталей, а затем e_g орбиталей.

Возможные спиновые конфигурации для ионов Fe с различными степенями окисления в приближении сильного и слабого полей подробно описаны в работе [143]. Следует подчеркнуть, что в силу большого числа неспаренных спинов электронов d - оболочки в модельных образцах присутствует сильное обменное взаимодействие, т.е. $10Dq < J$, что приводит к расщеплению t_{2g} и e_g орбиталей на четыре состояния [15] (рисунок 3.25).

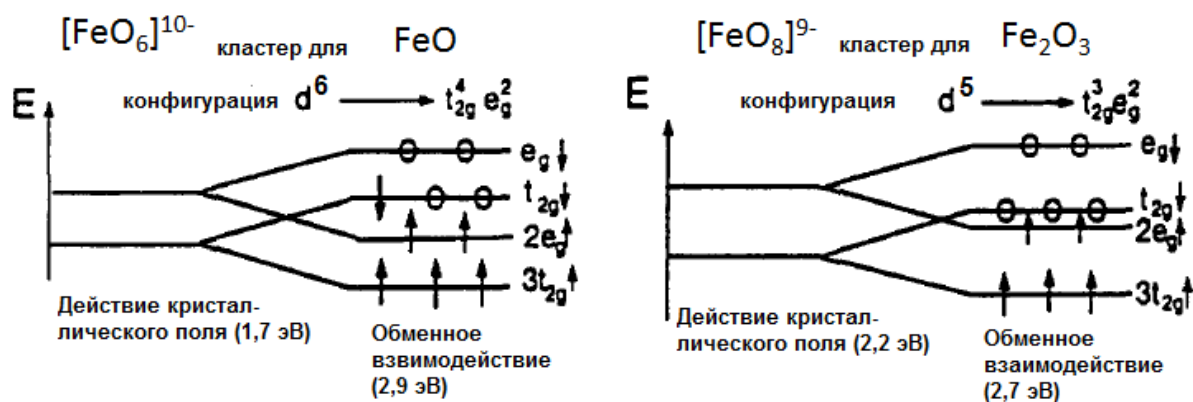


Рисунок 3.25. Схема заселения электронами d орбиталей для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в высокоспиновой электронной конфигурации. Величина обменного взаимодействия между электронами сильнее, чем воздействие поля атомов окружения, и как результат t_{2g} и e_g молекулярные орбитали испытывают дальнейшее расщепление на 4 орбитали [15].

Анализ Fe 2р спектров поглощения модельных окислов (рисунок 3.24) указывает на то, что наибольшее расщепление на детали *a* и *b* прослеживается в спектре образца α - Fe_2O_3 . Оксид α - Fe_2O_3 характеризуется кристаллической структурой типа корунд (α - Al_2O_3), в которой ионы железа со степенью окисления Fe^{3+} присутствуют только в октаэдрическом окружении [20]. При этом ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии, и реализуется $3d^5$ электронная

конфигурация [19], которая соответствует наполовину заполненной d-оболочке и является наиболее устойчивой среди высокоспиновых конфигураций.

В противоположность α -Fe₂O₃ в Fe 2p спектрах поглощения FeO и SrFeO₃, для которых характерны Fe²⁺ (3d⁶) и Fe⁴⁺ (3d⁴) степени окисления, расщепление Fe L₃ полосы поглощения на детали *a* и *b* практически отсутствует. Как следует из теоретических работ [3, 11, 20], форму Fe 2p спектра поглощения определяет величина разницы энергий конфигурационного взаимодействия $\Delta = E(d^{n+1} \underline{L}) - E(d^n)$, включающая в себя обменное взаимодействие d электронов иона Fe, величину расщепления кристаллическим полем, а также возможность переноса заряда между атомами Fe и O в указанных соединениях. Согласно [20], для FeO разница энергии конфигурационного взаимодействия $\Delta = E(d^7 \underline{L}) - E(d^6)$ составляет 4.0 эВ (по сравнению с 2.2 эВ в α -Fe₂O₃), и имеет место большая длина связи Fe-O, поэтому процессы переноса заряда между O 2p и Fe 3d орбиталями и присутствие “дырки” (d⁷ \underline{L}) вносят существенно меньший вклад в форму Fe 2p спектра поглощения FeO нежели в α -Fe₂O₃. \underline{L} обозначает “дырку” в 2p оболочке кислорода в результате переноса электрона от иона кислорода к иону железа. Оксид FeO имеет кристаллическую структуру каменной соли (NaCl), в которой Fe²⁺ ионы в высокоспиновой d⁶ конфигурации занимают октаэдрические позиции. Большое расстояние между атомами железа и кислорода в FeO обуславливает маленькую величину параметра расщепления кристаллическим полем, которая для FeO составляет всего 0.73 эВ [20], поэтому в Fe 2p спектре поглощения FeO L₃ полоса поглощения характеризуется узким нерасщепленным пиком (рисунок 3.24).

Согласно [1] для SrFeO₃ характерно сильное перекрывание волновых функций 3d состояний железа и 2p состояний кислорода. В стехиометричном SrFeO₃ основному состоянию Fe⁴⁺ ионов соответствует формальная 3d⁴ высокоспиновая конфигурация. Однако форма Fe 2p спектра поглощения SrFeO₃ прекрасно описывается в виде суммы 3d⁵ \underline{L} и 3d⁴ конфигураций [1, 49], причем вклад конфигурации 3d⁵ \underline{L} является доминирующим. Заполнение электронами 3d⁵ \underline{L}

конфигурации больше по сравнению с конфигурацией $3d^4$, и, как следствие, в SrFeO_3 должен иметь место отрицательный эффективный заряд. Этот вывод хорошо согласуется с результатом работы [11], согласно которому эффективное значение переноса заряда в SrFeO_3 составляет $\Delta \sim -3$ эВ.

Оксид Fe_3O_4 кристаллизуется в шпинель обратного типа с развернутой химической формулой $\text{Fe}^{3+}_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}^{2-}$ [32]. Для катионов Fe в Fe_3O_4 характерна смешанная степень окисления ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), причем атомы железа занимают как октаэдрические (16 состояний: 8 ионов Fe^{2+} и 8 ионов Fe^{3+}), так и тетраэдрические (8 состояний ионов Fe^{3+}) позиции [32, 122].

Общий вид Fe 2p спектра поглощения Fe_3O_4 определяется суммарным вкладом Fe^{+2} и Fe^{+3} ионов с учетом типа кластеров, которые они образуют [20]. Уменьшение контрастности детали *a* относительно детали *b* в Fe 2p спектре поглощения Fe_3O_4 (рисунок 3.24) связано с перекрыванием мультиплетов, соответствующих d^5 и d^6 конфигурациям и с сильным перемешиванием октаэдрических и тетраэдрических состояний ионов Fe. Оба типа ионов и Fe^{+2} (d^6 конфигурация), и Fe^{+3} (d^5 конфигурация) находятся в высокоспиновом состоянии [32].

Вернемся к анализу Fe 2p спектров поглощения структур STFO с различной концентрацией замещающих атомов Fe. На рисунке 3.26 приведены Fe L_3 спектры поглощения обеих серий образцов STFO в области деталей структуры *a* - *b*. Для наглядности все спектры были приведены к интенсивности детали *b*.

Совместный анализ всех спектров на рисунке 3.26 указывает на следующую эволюцию формы спектров обеих серий образцов, по мере увеличения концентрации замещающих атомов Fe в структуре STFO:

- 1) постепенное уменьшение контрастности детали *a* относительно детали *b*;
- 2) постепенное уширение детали *b*;
- 3) незначительный сдвиг детали *a* в сторону больших энергий.

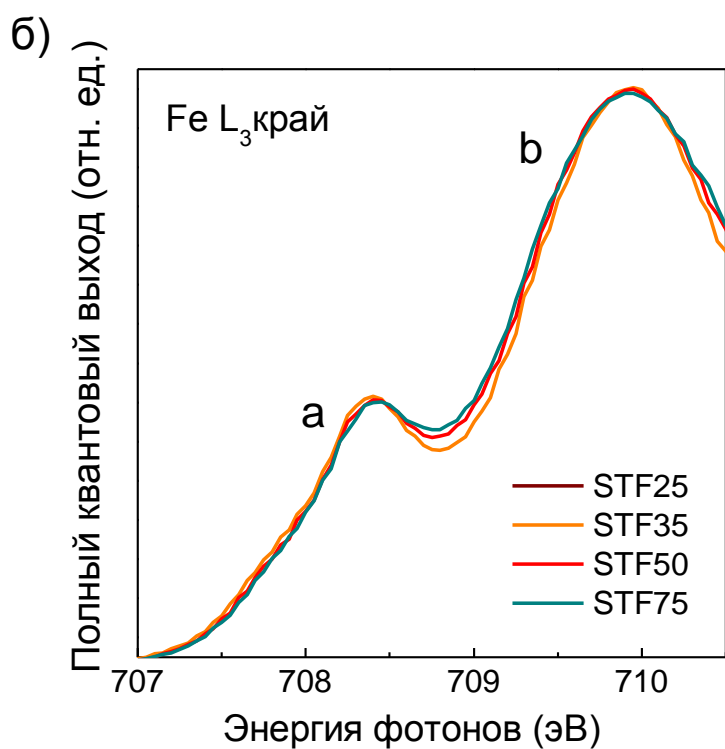
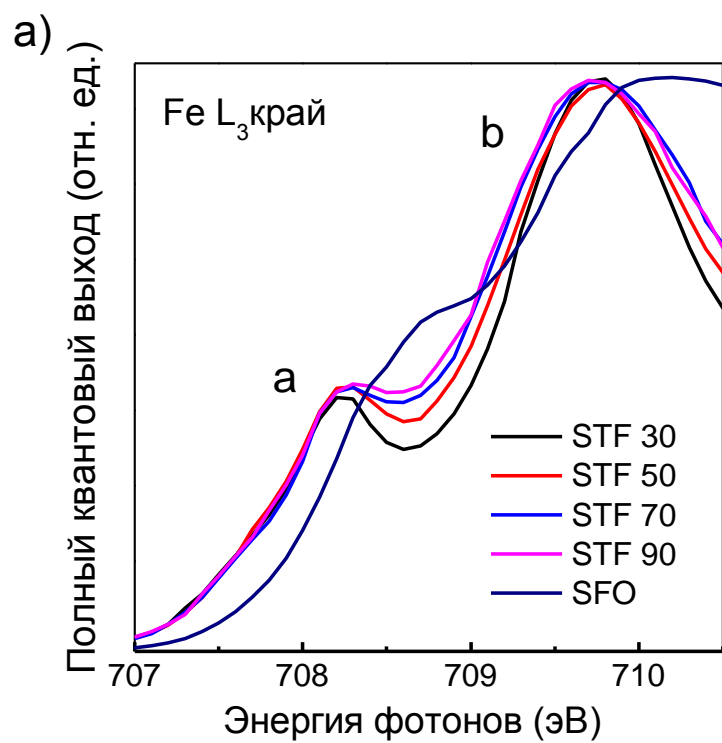


Рисунок 3.26. Fe L₃ спектры поглощения в области деталей структуры *a* - *b* (а) первой серии образцов STFO с концентрацией замещающих атомов Fe 30%, 50%, 70% и 90%; (б) второй серии образцов STFO с концентрацией замещающих атомов Fe 25%, 35%, 50% и 75%. Fe 2p_{3/2} спектр поглощения структуры SrFeO₃ (SFO)

показан на рисунке 3.26(a) темно-синим цветом. Все спектры приведены к интенсивности детали **b**.

Исходя из выявленных тенденций, была проанализирована величина энергетического расщепления между пиками **a** и **b** (ΔE_{a-b}) в Fe 2p_{3/2} спектрах поглощения структур STFО и модельных оксидов α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и SrFeO₃. Были установлены следующие значения ΔE_{a-b} :

1) 1.51 эВ, 1.39 эВ и 1.42 эВ для модельных оксидов α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и SrFeO₃, соответственно;

2) для первой серии образцов: STF30 - 1.53 эВ, STF50 - 1.52 эВ, STF70- 1.49 эВ, STF90 - 1.41 эВ;

3) для второй серии образцов: STF25 - 1.55 эВ, STF35 - 1.54 эВ, STF50 - 1.52 эВ, STF75 - 1.49 эВ.

Сопоставление величины расщепления ΔE_{a-b} в Fe 2p_{3/2} спектрах поглощения структур STFО первой и второй серии указывает на:

1. В структурах STFО с содержанием атомов Fe менее 75% величина расщепления составляет примерно 1.5 эВ, что хорошо коррелирует с величиной ΔE_{a-b} для оксида α -Fe₂O₃ (Fe³⁺).

2. Минимальная величина расщепления $\Delta E_{a-b}=1.41$ эВ достигается в Fe 2p_{3/2} спектре поглощения образца STF90. Полученное значение ΔE_{a-b} попадает в промежуток между величинами расщепления для оксидов Fe₃O₄ (1.39 эВ) и SrFeO₃(1.42 эВ).

Уширение Fe L₃ полосы поглощения в сторону больших энергий может указывать на присутствие в составе STFО некоторого количества ионов железа со степенью окисления Fe⁴⁺ в октаэдрических координациях. Однако вклад состояний Fe⁴⁺, вероятнее всего, не является существенным, поскольку общая форма Fe 2p спектра поглощения, энергетическое положение и ширина Fe L₃ полосы поглощения

для всех образцов STFO сильно отличаются от соответствующих параметров Fe L₃ полосы поглощения SrFeO₃ (Fe⁴⁺).

Согласно расчетам, выполненным в [13, 90], уширение Fe L₃ полосы поглощения (пика *b*) в сторону меньших энергий в Fe 2p спектре поглощения STFO вызвано появлением в составе STFO ионов железа Fe³⁺, находящихся в тетраэдрических координациях.

Кроме того, в Fe 2p спектрах поглощения образцов STFO с концентрацией железа ≥ 70 % наблюдается размытие детали *a*, что, согласно [13, 78], свидетельствует о появлении в данных структурах некоторого количества ионов Fe²⁺ с октаэдрическим типом окружения.

Проведенный анализ Fe 2p спектров поглощения образцов STFO обеих серий позволяет сделать следующие выводы:

1. Fe 2p спектры поглощения всех STFO структур существенно отличаются от Fe 2p спектров поглощения SrFeO₃ (Fe⁴⁺), что указывает на формирование в процессе частичного замещения в STO атомов Ti атомами Fe структуры STFO, в которой ионы Fe находятся в степени окисления, отличной от Fe⁴⁺.

2. Во всех STFO структурах с содержанием атомов Fe $\leq 70\%$ ионы Fe присутствуют преимущественно в Fe³⁺ степени окисления в октаэдрическом окружении.

3. С увеличением содержания замещающих атомов Fe в структурах STFO постепенно формируются состояния Fe³⁺ в тетраэдрическом окружении и состояния Fe⁴⁺ в октаэдрическом окружении.

4. В STFO с большим содержанием Fe (75%-95%), вероятнее всего, дополнительно формируются состояния Fe²⁺ в октаэдрическом окружении.

3.2.3. Анализ O 1s спектров поглощения

O 1s спектры поглощения окислов переходных металлов возникают в результате абсорбционного перехода O 1s электронов в свободные состояния зоны проводимости, образованные O 2p состояниями кислорода и 3d состояниями металла, причем, согласно расчетам [36], дно зоны проводимости формируется преимущественно за счет d состояний переходного металла, которые чувствительны к нарушениям локальной симметрии и изменениям координационного числа.

Поскольку SrTiO₃ и SrFeO₃ являются предельными структурами в ряду STFO с различным содержанием атомов железа, обратимся к рассмотрению O 1s спектров поглощения этих систем (рисунок 3.27). O 1s спектр поглощения SrTiO₃ (STO) был получен в тех же экспериментальных условиях что и спектры STFO. O 1s спектр SrFeO₃ (SFO) был заимствован из работы [3].

Кристаллическая структура перовскита SrTiO₃ может быть представлена чередующимися слоями оксида титана (TiO₂) и оксида стронция (SrO). Поэтому O 1s спектр поглощения структуры SrTiO₃ является суперпозицией O 1s спектров поглощения оксидов SrO и TiO₂. На рисунке 3.27 представлен O 1s спектр поглощения SrTiO₃. По своему энергетическому положению основные детали ближней тонкой структуры O 1s спектров поглощения оксидов TiO₂ и SrO значительно разнесены в шкале энергий друг относительно друга, что позволяет анализировать эти спектры независимо.

Согласно [71], в O 1s спектре поглощения SrTiO₃ пики *a* и *b* отображают переходы из 1s состояния атома кислорода в наинизшие свободные состояния зоны проводимости, образованные орбиталями Ti 3d_{t_{2g}} и 3d_{e_g}, гибридными с O 2p атомными орбиталями. Пики *c*, *d* и *e* соответствуют преимущественно Sr p состояниям, смешанным с O 2p состояниями [71]. Деталь структуры *f* может быть отнесена к Ti 4sp состояниям, смешанным с 2p состояниями кислорода [31]. Следует

отметить, что деталь c , относящаяся к состояниям Sr p , перекрывается с состояниями титана, возникающими в результате Ti $3d \rightarrow e_g$ перехода.

Ближняя тонкая структура O $1s$ спектра поглощения оксида SrFeO₃ соответствует абсорбционным переходам O $1s$ электронов в свободные состояния зоны проводимости. Первые две детали структуры **A** и **B** в O $1s$ спектре поглощения SrFeO₃ носят преимущественно металлический характер и возникают в результате смешивания O $2p$ состояний кислорода с $3d$ состояниями железа, расщепленными под действием октаэдрического поля атомов окружения на t_{2g} (пик **A**) и e_g (пик **B**) компоненты. Пик около 533 эВ соответствует смешанным Sr $4p$ и O $2p$ состояниям [3, 107]. Структура, наблюдаемая в O $1s$ спектрах поглощения SrFeO₃ при энергиях порядка 540-545 эВ, образована смешанными O $2p$ и Fe $4sp$ состояниями[3].

Напомним, что в октаэдрическом типе окружения MO₆ двукратно вырожденные e_g орбитали металла (M) направлены непосредственно на атомы кислорода, что приводит к их сильному перекрыванию с $2p$ орбиталями кислорода. Как следствие, O $1s$ спектры поглощения высоко чувствительны к любым нарушениям ближайшего окружения атома металла.

На рисунке 3.27. представлены O $1s$ (K) спектры поглощения для структур STFO с различным содержанием железа.

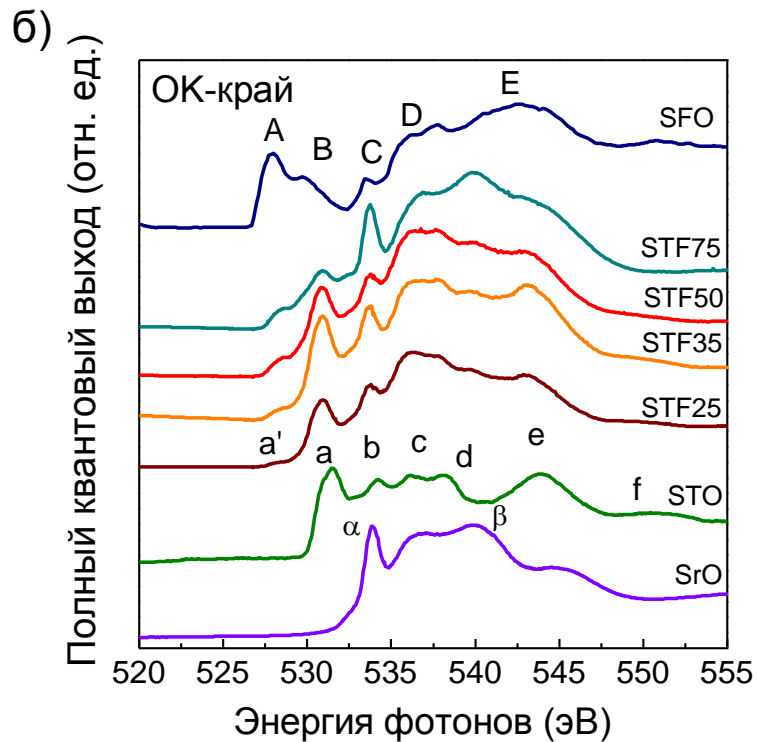
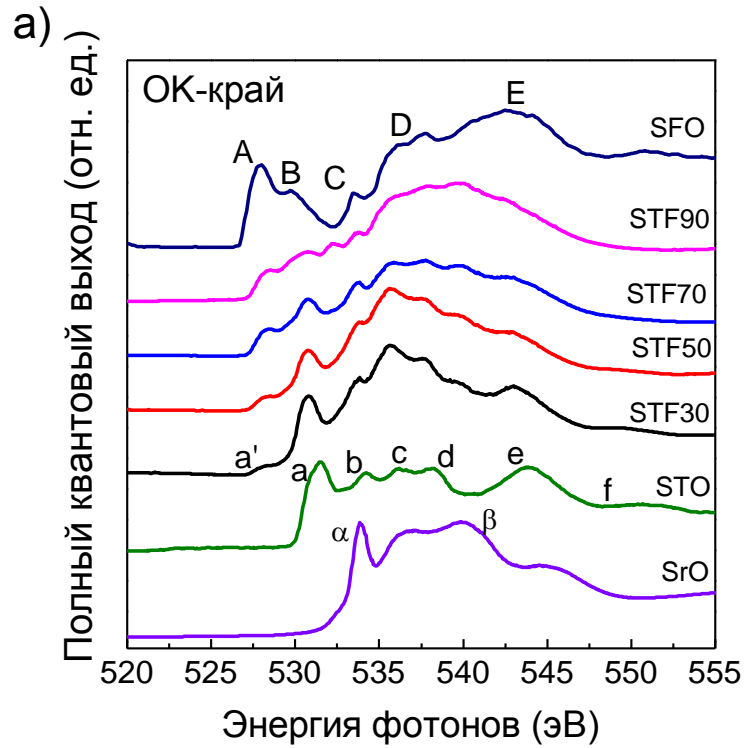


Рисунок 3.27. O 1s спектры поглощения (а) первой серии образцов STFO с концентрацией замещающих атомов Fe 30%, 50%, 70% и 90%; (б) второй серии образцов STFO с концентрацией замещающих атомов Fe 25%, 35%, 50% и 75%. Также приведены O 1s спектры поглощения SrTiO₃, SrO и SrFeO₃ [3].

Как следует из рисунка 3.27а, O 1s спектры поглощения первой серии образцов STFO с содержанием атомов Fe 30%, 50% и 70% хорошо согласуются с O 1s спектром поглощения SrTiO₃. По мере увеличения содержания железа в структуре STFO в O 1s спектрах поглощения:

- 1) сохраняется число и энергетическое положение основных деталей структуры;
- 2) уменьшается общая контрастность спектра по сравнению с O 1s спектром поглощения модельной системы SrTiO₃;
- 3) присутствует дополнительная деталь *a'*, интенсивность которой возрастает по мере увеличения содержания Fe.

Исходя из установленных закономерностей спектров, можно предположить, что деталь *a'* связана с Fe 3d состояниями, смешанными с O 2p состояниями. Важно, что энергетическое положение детали *a'* не зависит от содержания железа.

Аналогичные тенденции проявляются и в спектрах второй серии образцов (рисунок 3.27б).

Сопоставление энергетического положения детали *a'* и первой детали **A** в O 1s спектре поглощения SrFeO₃ обнаруживает небольшой сдвиг детали *a'* в сторону больших энергий, по сравнению с пиком **A**, что указывает на разные степени окисления Fe в SrFeO₃ и изученных STFO структурах. Подобное заключение хорошо согласуется с результатами, полученными при анализе Fe 2p спектров поглощения, где было показано, что в исследованных образцах STFO ионы Fe преимущественно характеризуются зарядовым состоянием Fe³⁺, а не Fe⁴⁺ как в соединении SrFeO₃.

Следует также отметить, что согласно [5, 31, 65, 66], в околопороговой области O 1s спектра поглощения нестехиометричных структур SrTiO_{3-δ} находятся состояния, связанные с наличием кислородных дефектов в структуре SrTiO₃. Интенсивность детали, связанной с присутствием кислородных дефектов в структуре STO сильно зависит от их концентрации. Энергетическое положение этой детали совпадает с положением детали *a'*. Это означает, что деталь *a'* в O 1s спектре

поглощения STFO может отображать не только присутствие атомов железа в структуре, но также и наличие кислородных вакансий в решетке SrTiO₃.

Возникновение кислородных вакансий в допированной атомами железа структуре STFO является результатом зарядовой компенсации при замещении в решетке SrTiO₃ ионов Ti⁴⁺ ионами железа Fe³⁺. Как было отмечено ранее, высокий уровень кислородно-ионной проводимости в STFO достигается именно за счет большого количества кислородных вакансий в структуре.

При содержании железа 90% в O 1s спектре поглощения STFO прослеживаются детали структуры, характерные как для SrTiO₃, так и для SrFeO₃ (рисунок 3.27), при этом в целом структура спектра выражена слабо. Это свидетельствует о том, что даже при большом содержании железа, порошки STFO обладают отличной от SrFeO₃ атомной и электронной структурой.

Особого внимания требуют O 1s спектры поглощения образцов STF25 и STF35 (рисунок 3.27б), спектры которых выделяются хорошо выраженной структурой в окрестности пиков *b*, *e* и *f*. Анализ основных деталей в O 1s спектрах поглощения пленок SrTiO₃ показал, что выраженная контрастность пиков *b*, *e* и *f* характерна для структур STO с высокой степенью кристалличности. Согласно [31], наличие детали *f* является индикатором идеальной кубической перовскитной фазы структуры SrTiO₃. Уменьшение интенсивности детали *f* в O 1s спектре поглощения STO, или ее отсутствие указывает на большое содержание дефектов в STO и понижение степени кристалличности соединения.

Напомним, что согласно результатам анализа Ti L_{2,3} спектров поглощения, именно для образцов STF25 и STF35 были выявлены минимальные значения FWHM детали *b*, которые наиболее близки по величине к FWHM детали *b* в кубическом перовските SrTiO₃. Таким образом, можно предположить, что среди порошков STFO второй серии образцы STF25 и STF35 обладают структурой, максимально приближенной к кубической перовскитной фазе.

Среди первой серии образцов STFO, максимальная контрастность деталей **b**, **e** и **f** в O 1s спектре поглощения была зафиксирована в образце STF30, что указывает на то, что данный состав, предположительно, характеризуется кубической перовскитной структурой.

В заключении обратимся еще раз к O 1s спектрам поглощения образцов STFO второй серии. Привлекает внимание спектр образца $\text{SrTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$, в котором прослеживается узкий высокоинтенсивный пик **b**. Совместный анализ O 1s спектров поглощения $\text{SrTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ и оксида SrO (рисунок 3.27) показывает, что энергетическое положение детали **a**, отображающей гибридизацию Sr 4d и O 2p состояний в SrO, практически совпадает с энергетическим положением детали **b** (e_g – компонента) в O 1s спектре поглощения образца $\text{SrTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$. Более того, именно при этой энергии прослеживается деталь C в спектре SrFeO_3 , также связанная с Sr 4d состояниями. Поэтому есть все основания предположить, что высокоинтенсивная деталь **b** в O 1s спектре поглощения образца $\text{SrTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ указывает на присутствие вкраплений SrO в образце STF75. Формирование SrO_x внутри SrTiO_3 хорошо известно и связывается с присутствием большого числа дефектов в структуре SrTiO_3 [86].

Проведенный анализ ближней тонкой структуры Ti 2p, Fe 2p и O 1s спектров поглощения образцов STFO с различным содержанием железа позволяет сделать следующие выводы:

1. В процессе замещения атомов титана атомами железа в области малых концентраций Fe (менее 50%) структура $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ в основном определяется кластерами TiO_6 . В этом случае ионы железа преимущественно замещают ионы титана в октаэдрических окружениях и характеризуются степенью окисления Fe^{3+} .

2. По мере увеличения концентрации (50%-75%) замещающих атомов Fe в структурах STFO наблюдается появление некоторого количества ионов Fe^{3+} в тетраэдрических координациях, а также небольшое количество ионов Fe^{4+} в октаэдрических координациях.

3. При больших концентрациях железа (75%-90%) в структуре STFO наряду с Fe^{3+} и Fe^{4+} состояниями, предположительно, происходит формирование ионов Fe^{2+} , находящихся в октаэдрическом окружении.

4. Атомы Ti во всех исследованных структурах STFO присутствуют в степени окисления Ti^{4+} .

5. Оптимальные условия для стабилизации кубической фазы STFO достигаются в образцах с процентным содержанием атомов железа 25%, 30% и 35%.

3.3. Влияние содержания замещающих атомов Nb в позициях Co/Fe на электронную и атомную структуру порошков $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$

Нестабильность кубической фазы сложного оксида $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) при средних температурах [6, 22] связана с нестабильностью атомов переходных металлов, входящих в его структуру, и прежде всего, с нестабильностью атомов Co [6, 22, 123]. Одним из путей решения фазовой нестабильности BSCF при средних температурах является частичное замещение атомов Co/Fe катионами Nb^{5+} . В этой связи основной задачей данного раздела работы было изучение влияния содержания замещающих атомов Nb на атомное и электронное строение BSCF с целью установления оптимальных условий, обеспечивающих стабилизацию кубической фазы перовскита.

Были исследованы порошки состава $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), в которых часть атомов в позициях Co/Fe была замещена атомами Nb (от 5% до 20%).

3.3.1. Анализ Co 2p и Ba 3d спектров поглощения

На рисунке 3.28 приведены Co 2p ($L_{2,3}$) и Ba 3d ($M_{4,5}$) спектры поглощения систем BSCF с частичным замещением атомов Co/Fe атомами Nb. Относительные

интенсивности представленных спектров были нормированы на скачок поглощения при энергии 810 эВ после вычитания фона.

Из рисунка 3.28 видно, что все представленные спектры поглощения порошков BSCF характеризуются наличием двух групп особенностей, A-B и A*-B*, энергетические расстояния $\Delta E_{A-A^*}=14.4$ эВ и $\Delta E_{B-B^*}=14.7$ эВ между которыми хорошо согласуются с величиной спин-орбитального расщепления Co 2p и Ba 3d уровней в BSCF [57], соответственно. Co 2p_{1/2} и Ba 3d_{3/2} компоненты обозначены

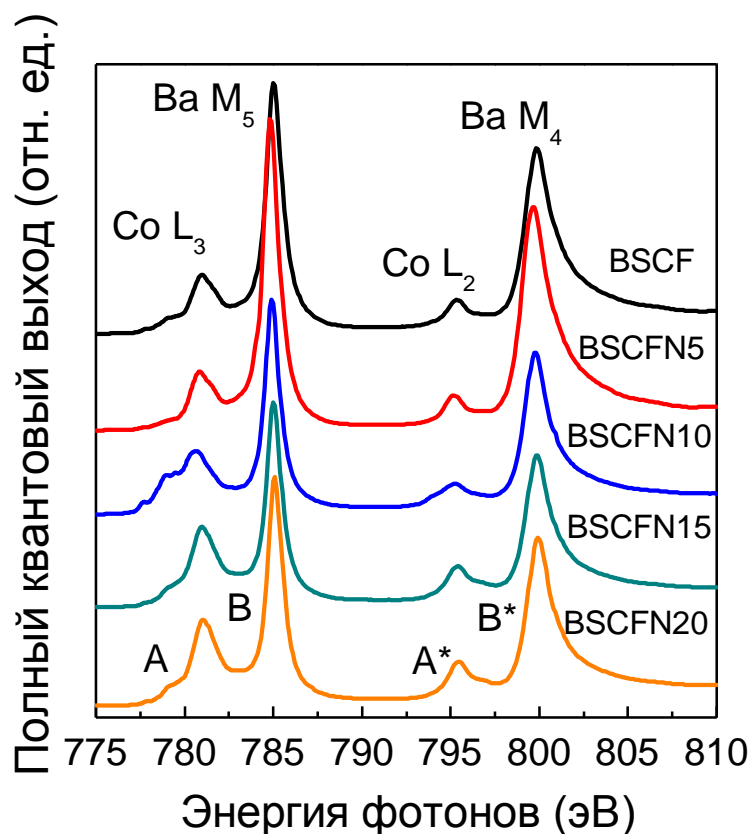


Рисунок 3.28. Co 2p (L_{2,3}) и Ba 3d (M_{4,5}) спектры поглощения систем BSCF с частичным замещением атомов Co/Fe атомами Nb. Содержание замещающих атомов составляло 0%, 5%, 10%, 15% и 20%, соответственно.

на рисунке звездочками. Совместный анализ представленных спектров не обнаруживает видимых изменений ни в форме, ни в энергетическом положении деталей В и В*, относящихся к особенностям Ва 3d (M_{4,5}) спектра поглощения. В то же время, в зависимости от содержания замещающих атомов Nb наблюдаются сильные изменения формы деталей А и А*, возникающих в результате Со 2p → 3d абсорбционных электронных переходов. Далее будем анализировать только особенности вблизи Со 2p_{3/2} (L₃) края поглощения.

Со 2p_{3/2} (L₃) спектры поглощения структур BSCF в зависимости от содержания замещающих атомов Nb показаны на рисунке 3.29. Совместный анализ представленных спектров указывает на то, что форма Со L₃ спектров поглощения исследуемых структур BSCF зависит от концентрации замещающих атомов Nb. Как следует из рисунка 3.29, наибольшие изменения в форме Со L₃ спектра поглощения прослеживаются для образца BSCFN10:

а) сдвиг энергетического положения деталей Со L₃ спектра поглощения (относительно спектров всех остальных образцов) в сторону меньших энергий связи на величину порядка 0.5 эВ;

б) наибольшая интенсивность детали *a*. В Со L₃ спектрах поглощения всех остальных образцов данная деталь практически отсутствует.

Учитывая высокую чувствительность БТС РСП к сорту поглощающего атома, его химическому состоянию и ближнему координационному окружению, можно предположить, что эволюция формы Со L₃ спектров поглощения BSCF обусловлена изменением химического состояния атома Со в структурах BSCF в результате замещения Со/Fe атомами Nb в зависимости от содержания замещающих атомов.

Для того чтобы понять природу изменений, наблюдаемых в Со L₃ спектрах поглощения BSCF, были также изучены Со 2p (L_{2,3}) спектры поглощения модельных образцов СоО (степень окисления Со²⁺) и Со₃О₄ (степень окисления Со²⁺/Со³⁺). Со 2p спектр поглощения СоО был получен в тех же экспериментальных условиях, в

которых были получены спектры порошков BSCF. Co 2p спектр поглощения для оксида Co_3O_4 был взят из работы [6].

В рамках зонной теории тонкая структура Co 2p ($L_{2,3}$) спектров поглощения формируется за счет переходов из основного состояния Co 2p в свободные состояния зоны проводимости. Поскольку для атомов Co дипольный переход $2p \rightarrow 3d$ является доминирующим по сравнению с переходом $2p \rightarrow 3s$, детали тонкой

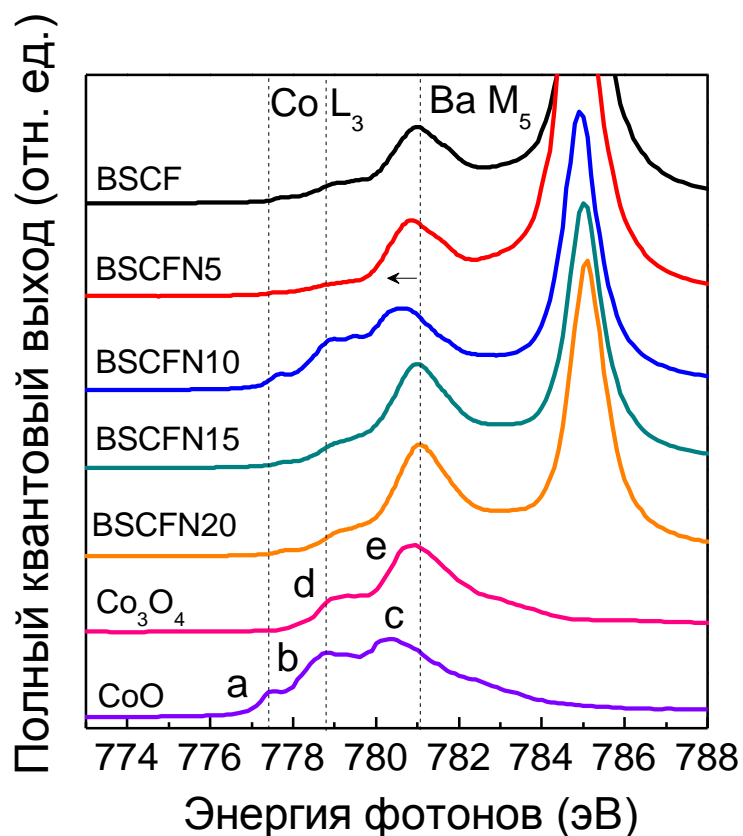


Рисунок 3.29. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (БТС РСП) в области Co L_3 края поглощения структур BSCF с частичным замещением атомов Co/Fe атомами Nb. Также приведены Co $2p_{3/2}$ (L_3) спектры поглощения CoO и Co_3O_4 . Co $2p_{3/2}$ спектр поглощения CoO был измерен в тех же экспериментальных условиях, что и спектры порошков BSCF. Co $2p_{3/2}$ спектр поглощения Co_3O_4 заимствован из работы [6].

структуры в области Co L_{2,3} края поглощения будут отображать распределение плотностей свободных состояний, сформированных за счет 3d состояний атомов кобальта.

Как отмечалось в Главе 1, форма L_{2,3} спектров поглощения переходных металлов, имеющих более одного электрона на d оболочке (например, Fe и Co), определяется соотношением между величиной расщепления кристаллическим полем атомов окружения (10Dq) и обменным электронным взаимодействием (J).

Соединение CoO имеет кубическую кристаллическую структура, в которой ионы кобальта, находящиеся в степени окисления Co²⁺, характеризуются октаэдрическим окружением атомов кислорода [69, 103, 124]. В основном состоянии ионы Co²⁺ имеют формальную конфигурацию [Ar]3d⁷4s⁰.

Ближняя тонкая структура Co 2p спектра поглощения в CoO формируется за счет переходов из основного состояния Co 2p в свободные состояния зоны проводимости преимущественно внутри октаэдра, образованного атомами кислорода. Поскольку для атомов Co дипольный переход 2p → 3d является доминирующим, детали тонкой структуры в области Co L_{2,3} края поглощения отображают распределение плотности свободных состояний, сформированных преимущественно 3d состояниями атомов Co, расщепленных кристаллическим полем октаэдра, образованного ионами кислорода, на 3d t_{2g} и 3d e_g состояния. Поскольку кристаллическое поле в CoO достаточно слабое (параметр расщепления 10 Dq порядка 1 эВ), в структуре формируется высокоспиновая конфигурация t⁵_{2g}e²_g, в которой орбиталь t_{2g} является частично заполненной. Основной терм Co²⁺ ионов в основном состоянии - ⁴F- расщепляется на ⁴T_{1g}(F), ⁴T_{2g} и ⁴A_{2g} состояния, что объясняет присутствие особенностей *a*, *b* и *c* в Co 2p спектре поглощения CoO (рисунок 3.29).

Сложный оксид Co₃O₄ (степень окисления Co³⁺/Co²⁺) имеет структуру типа шпинели. На одну элементарную ячейку Co₃O₄ приходится 8 ионов Co²⁺, 16 ионов Co³⁺ и 32 иона O²⁻. Ионы Co²⁺ характеризуются высокоспиновой конфигурацией

$e^4_g t^3_{2g}$ и занимают тетраэдрические состояния (основной терм $^4A_{2g}$). Ионы Co^{3+} находятся в низкоспиновой конфигурации $t^6_{2g} e^0_g$ и занимают октаэдрические состояния (основной терм $^1A_{1g}$). Со $L_{2,3}$ спектр поглощения Co_3O_4 представляет собой суперпозицию Со $L_{2,3}$ спектров поглощения для ионов Co^{2+} и Co^{3+} в соответствующих координационных окружениях. Согласно [28], особенность спектра **d** формируется, главным образом, за счет состояний Co^{2+} , а особенность **e** – за счет состояний Co^{3+} .

Совместный анализ Со 2р спектров поглощения образца BSCFN10 и модельных структур позволяет заключить, что по числу деталей структуры и их энергетическому положению данный спектр хорошо коррелирует с Со 2р спектром поглощения оксида СоО. Можно предположить, что атомы Со в структуре BSCFN10, так же, как и в соединении СоО, характеризуются, преимущественно, степенью окисления Co^{2+} и находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Спектры всех остальных образцов BSCFN в целом по своей форме хорошо коррелируют с Со 2р спектром поглощения оксида Co_3O_4 . Однако, присутствие слабоинтенсивной детали **a** во всех спектрах (интенсивность детали **a** тем выше, чем больше содержание Nb) указывает на присутствие небольшого количества ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении во всех изученных структурах BSCFN. Можно сделать вывод о том, что степень окисления ионов Со и их координационное окружение в BSCFN определяются содержанием замещающих атомов Nb в структуре. Учитывая наибольший сдвиг деталей структуры Со 2р спектра поглощения BSCFN10 относительно BSCF в сторону меньших энергий связи можно сделать вывод о том, что минимальная степень окисления Со наблюдается в образце BSCFN10. Согласно проведенному анализу, в образце BSCFN10 ионы Со находятся в состоянии близком к степени окисления Co^{2+} и в октаэдрической симметрии окружения.

Анализ Co 2p спектров поглощения остальных структур BSCFN указывает на то, что в их составе атомы Co находятся в смешанной степени окисления Co^{2+}/Co^{3+} , и как следствие, для них характерно смешанное октаэдрическое (Co^{3+}) и тетраэдрическое (Co^{2+}) координационное окружение.

Также были проанализированы соотношения интенсивностей Co L_2 и Co L_3 компонент Co 2p спектров поглощения структур BSCFN в зависимости от количества замещающих атомов Nb. Полученные значения отношения $I_2(L_2)/I_3(L_3)$ для образцов BSCF, BSCFN5, BSCFN10, BSCFN15 и BSCFN20 составляют 0.40, 0.41, 0.27, 0.43 и 0.43, соответственно. Погрешность определения отношения интенсивностей составляла ± 0.05 и определялась в основном точностью учета фона и вычета особенностей, относящихся к структуре Ba $M_{4,5}$ спектра поглощения. Из приведенных значений следует, что для всех исследованных образцов BSCFN (кроме BSCFN10) отношение интенсивностей $I_2(L_2)/I_3(L_3)$ составляет порядка 0.4. И только для образца BSCFN10 наблюдается минимальное отношение $I_2(L_2)/I_3(L_3)$, равное 0.3.

Обращает на себя внимание отличие полученных значений от теоретического значения отношения статистических весов L_2 и L_3 уровней, определяемого их заселенностью и равного 1/2. Подобное отклонение хорошо известно и наблюдалось для элементов переходных металлов в работах [61, 117]. Отклонение от статистического соотношения 1:2 обусловлено взаимодействием фотоэлектрона с основной “дыркой”, которое является сильным в 3d металлах и не может быть игнорировано.

Согласно [16, 37, 81], в высокоспиновом состоянии обменное взаимодействие между дыркой на внутреннем уровне и 3-d электронами приводит к значительному уменьшению отношения интенсивностей компонент L_2 и L_3 по сравнению с 1/2. В случае низкоспинового состояния ионов Co отношение I_2/I_3 незначительно отличается от статистического значения. Анализ полученных значений I_2/I_3 для BSCFN указывает на то, что для образца BSCFN10 характерно минимальное

значение I_2/I_3 , что позволяет считать, что ионы Co в данном соединении находятся, преимущественно в высокоспиновом состоянии (Co^{2+}).

Близкое к статистическому значению отношение интенсивностей L_2 и L_3 полос поглощения в Co 2p спектрах поглощения остальных структур BSCFN свидетельствует о значительном вкладе низкоспиновых состояний катионов Co в них (Co^{3+}).

Обнаруженные закономерности подтверждают сделанное выше заключение о том, что минимальная степень окисления атомов Co формируется в структуре BSCFN10. Заметим, что понижение степени окисления Co от промежуточной Co^{3+}/Co^{2+} к Co^{2+} приводит к увеличению ионного радиуса катионов Co, что, в соответствие с соотношением для фактора толерантности Голдшмидта должно способствовать стабилизации кубической фазы BSCF. Таким образом, можно предположить, что наилучшие условия для стабилизации кубической фазы перовскита BSCF при средних температурах, реализуются для образца BSCFN10.

Совместный анализ Co 2p, и Fe 2p спектров поглощения систем BSCFN указывает на явное отличие образца BSCFN10 от остальных образцов BSCFN. Для того чтобы убедиться в “исключительности” образца BSCFN, были проведены дополнительные исследования методом рентгеновской дифракции (XRD) [23], которая является эффективным методом определения фаз, присутствующих в составе порошка. Исследования были проведены на установке Bruker D8 при использовании характеристического излучения Cu K α ($\lambda=0.154$ nm).

Результаты XRD анализа представлены на рисунке 3.30. В соответствии с полученными рентгенограммами структура всех изученных порошков BSCF соответствует кубической перовскитной структуре с пространственной группой Pm-3m. В то же время анализ дифракционных максимумов указывает на существенное отличие дифракционного максимума (211) для образца, содержащего 10% Nb, от дифракционных картин остальных образцов.

Из рисунка 3.30 видно, что дифракционный максимум (211), представленный отдельно на вставке, для образцов BSCFN05, BSCFN15 и BSCFN20 состоит из четко различимых пиков $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, в то время как в образце BSCFN10 подобного расщепления не наблюдается. Все дифракционные максимумы порошка BSCFN10 характеризуются широкими протяженными пиками. Уширение дифракционных максимумов может быть объяснено двумя причинами. Первая причина связана с тем в данном образце средний размер кристаллитов менее 100 нм. Вторая, возможная, причина вызвана распределением химических компонентов в составе

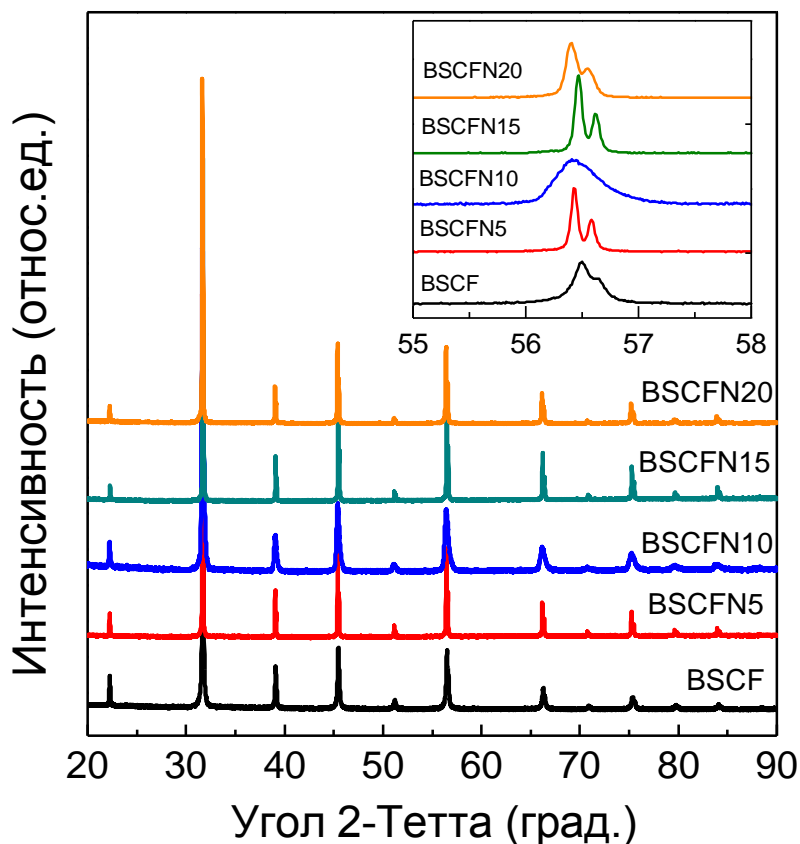


Рисунок 3.30. Рентгенограмма порошков BSCF с концентрацией замещающих атомов Nb (0%-20%). Дифракционный максимум (211) показан на вставке справа.

образца, которое вызывает некоторый разброс в значениях параметров кристаллической решетки и тем самым приводит к уширению дифракционного максимума.

Был проведен дополнительный отжиг образца BSCFN10 при температуре 1000°C в течение 11 часов. Повторно записанная дифракционная картина характеризовалась более узкими пиками, что свидетельствует о том, что отожженная структура BSCFN10 имеет больший размер зерна, и характеризуется более однородной структурой с меньшим количеством флуктуаций химических элементов по составу. Однако, не смотря на видимые улучшения, дифракционная картина этого образца все еще очень сильно отличалась от остальных порошков BSCF. Интересно отметить, что исследования BSCFN10 были также проведены методом нейтронографии. Результаты этих исследований, представленные в работе [25], также не согласуются с результатами, полученными методом XRD. Согласно нейтронографии, структура BSCFN10 имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$.

Таким образом, результаты, полученные методом рентгеновской дифракции и нейтронографии, подтвердили, что образец BSCFN10 имеет кристаллическую структуру, отличную от остальных образцов BSCFN. Касательно расхождения по сути результатов, полученных методами рентгеновской дифракции (согласно которой все изученные порошки BSCF характеризуются кубической перовскитной структурой с пространственной группой $Pm-3m$) и NEXAFS, проведенные исследования еще раз подтвердили высокую чувствительность ближней тонкой структуры спектров поглощения к нарушениям ближайшего окружения поглощающего атома. Ранее в работе [30] была продемонстрирована высокая чувствительность методов рентгеновской спектроскопии отражения и поглощения к зерну кристаллизации размерами менее 2 нм. Была установлена возможность обнаружения методом NEXAFS признаков кристалличности в структурах, которые являются аморфными в соответствии с результатами дифракционного анализа.

3.3.2. Анализ Fe 2p спектров поглощения

В рамках зонной теории ближняя тонкая структура Fe $L_{2,3}$ спектров поглощения в оксиде BSCF формируется за счет переходов из основного состояния Fe 2p в свободные состояния зоны проводимости в основном внутри октаэдра FeO_6 , образованного атомами кислорода. При этом, согласно дипольным правилам отбора доминирующим является переход $2p \rightarrow 3d$. Таким образом, ближняя тонкая структура Fe 2p спектра поглощения оксида BSCF отображает распределение незанятых Fe 3d состояний в зоне проводимости.

На рисунке 3.31 представлены Fe 2p ($L_{2,3}$) спектры поглощения систем $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ с содержанием замещающих атомов Nb (BSCFN) 5% - 20%. Из рисунка видно, что Fe 2p спектры поглощения всех исследуемых BSCF структур характеризуются одинаковым числом деталей и их энергетическим положением. Величина спин-орбитального расщепления 2p уровня атома Fe на $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ составляет 13.2 эВ. Звездочками на рисунке отмечены особенности Fe $2p_{1/2}$ (L_2) края поглощения. Далее будем обсуждать только структуру Fe $2p_{3/2}$ (L_3) края поглощения, который состоит из двух пиков *a* и *b*.

В спектрах всех исследованных образцов BSCF деталь *b* расположена при энергии 710.3 эВ, а величина расщепления между пиками *a* и *b* (ΔE_{a-b}) составляет 1.52 эВ. Напомним, что согласно детальному анализу Fe 2p спектров поглощения структур STFO, значения ΔE_{a-b} в Fe 2p спектрах поглощения оксидов $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 и $SrFeO_3$ составляют 1.51 эВ, 1.39 эВ и 1.42 эВ, соответственно.

Сопоставление энергетического положения деталей структуры *a* - *b* и величины расщепления ΔE_{a-b} в Fe 2p спектрах поглощения порошков BSCFN и оксидов $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 и $SrFeO_3$ (рисунок 3.24) обнаруживает хорошую корреляцию спектров BSCFN и $\alpha-Fe_2O_3$.

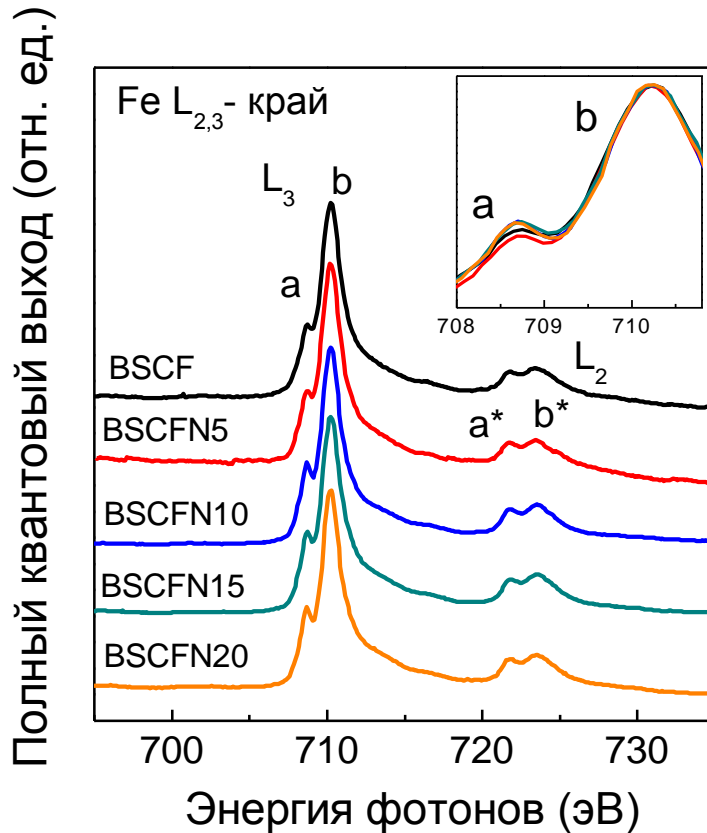


Рисунок 3.31. Fe 2p спектры поглощения систем BSCFN с различным содержанием атомов Nb (0%-20%). Во вставке показана область пиков *a* и *b* Fe L₃ спектра поглощения, где все спектры поглощения приведены к интенсивности детали *b*.

Это свидетельствует о том, что атомы железа в исследованных порошках BSCFN находятся преимущественно в состоянии со степенью окисления Fe³⁺ в октаэдрической координации. Детальный анализ Fe 2p спектров поглощения оксидов BSCFN не выявил значительных изменений в форме Fe спектров поглощения в зависимости от содержания замещающих атомов Nb. Это свидетельствует о том, что при замещении атомов Co/Fe атомами Nb в структурах BSCFN, ионы Fe более устойчивы к изменению степени окисления, по сравнению с ионами Co.

3.3.3. Анализ O 1s спектров поглощения

Вследствие сильной гибридизации орбиталей атомов кислорода и Co/Fe атомов в структуре BSCF следует ожидать, что частичное замещение Co/Fe атомами Nb найдет свое отражение в O 1s (K) спектрах поглощения образцов BSCF. Поскольку BSCF – сложная многокомпонентная структура, спектр поглощения вблизи O K края поглощения формируется в результате дипольно разрешенных переходов из O 1s состояний в O 2p состояния, смешанные с парциальными состояниями Sr, Ba, Co и Fe. Дно зоны проводимости сформировано преимущественно 3d состояниями атомов Co и Fe, смешанными с 2p состояниями кислорода [3, 41, 58].

На рисунке 3.32 приведены O 1s спектры поглощения образцов BSCF с различным содержанием замещающих атомов Nb. Относительные интенсивности всех спектров были нормированы на скачок поглощения при энергии 580 эВ после вычета фона.

Все O K спектры поглощения структур BSCFN хорошо коррелируют между собой по числу основных деталей (детали *a* - *e*) и их энергетическому положению, при этом интенсивности деталей структуры изменяются по мере изменения содержания Nb. Наибольшие изменения в O K спектрах поглощения структур BSCFN наблюдаются в области деталей *a* и *b* (рисунок 3.32), которые выражаются в сильной эволюции формы детали *a* и изменении интенсивности детали *b*.

На рисунке 3.32 также приведены O K спектры поглощения оксидов Fe₂O₃, CoO, Co₃O₄, Nb₂O₅ и SrO. O K спектры поглощения реперных образцов были измерены в тех же экспериментальных условиях, что и спектры образцов BSCFN. Сопоставление измеренных спектров реперных образцов с литературными данными [16, 41, 51, 64, 103, 105] обнаружило их хорошее согласие.

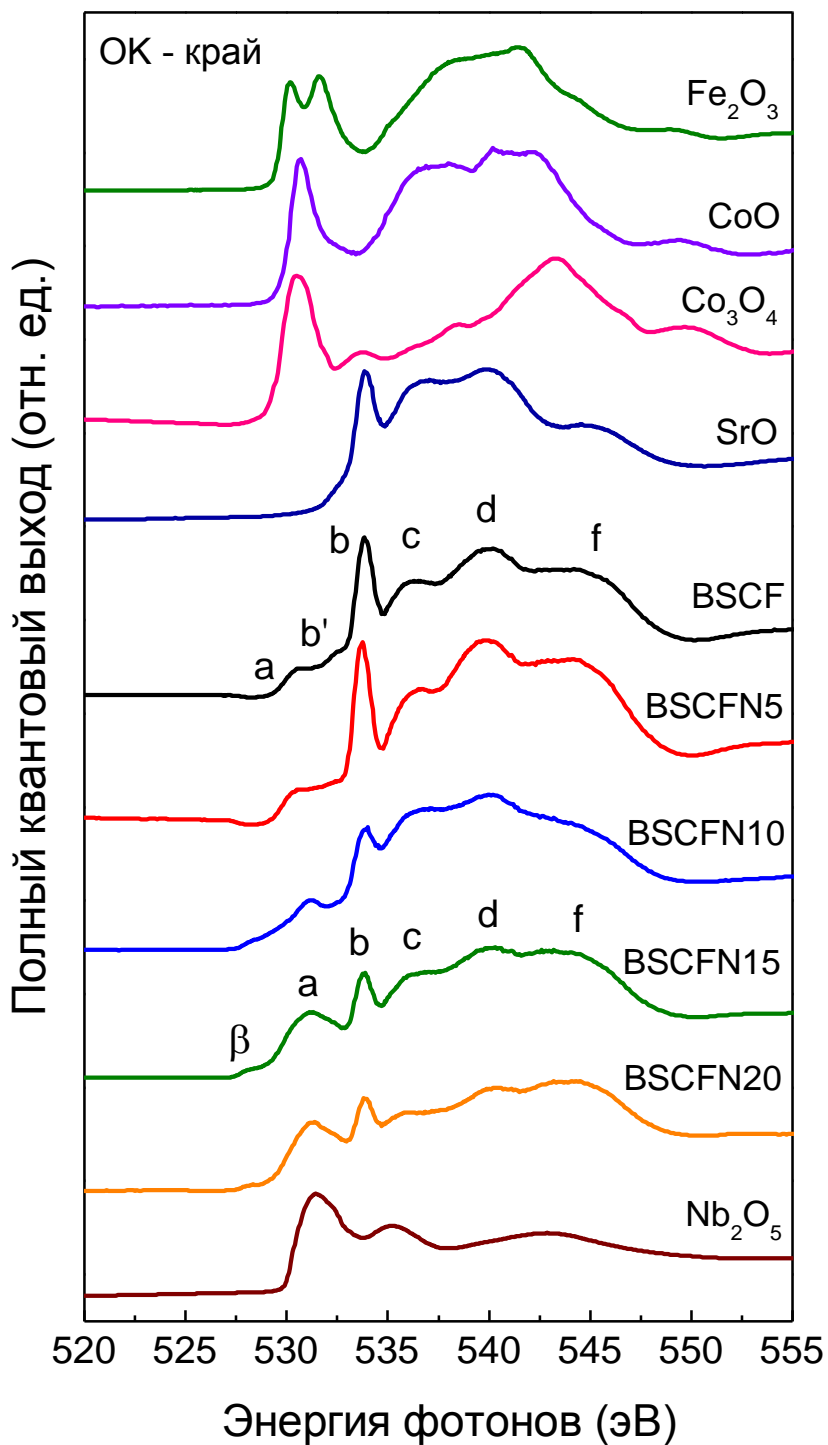


Рисунок 3.32. O 1s (К) спектры поглощения образцов BSCF с 0% - 20% замещением атомов Co/Fe атомами Nb. Также приведены O К спектры поглощения оксидов Fe₂O₃, Nb₂O₅, SrO, CoO и Co₃O₄.

Совместный анализ О К спектров поглощения BSCFN и оксидов позволяет заключить, что деталь **a** в О К спектре поглощения BSCFN отображает переходы О 1s электронов в О 2p состояния, смешанные с n-d состояниями Co, Fe и Nb. В О К спектре поглощения образца с минимальной добавкой Nb (BSCFN5) деталь **a** представляет собой бесструктурную ступеньку. По мере увеличения содержания Nb в структуре BSCF в области ступеньки начинает формироваться пик, интенсивность и ширина которого зависят от содержания Nb. Учитывая, что содержание железа в структуре составляет всего 20% и, как было установлено выше, при замещении атомов Co/Fe атомами Nb ионы Fe более устойчивы к изменению степени окисления по отношению к ионам Co, естественно связать наблюдаемые изменения в форме детали **a** с изменениями, обусловленными кобальтом.

Интересно отметить, что в спектре образца BSCFN10 прослеживается наиболее узкий пик **a**, причем со стороны меньших энергий расположена деталь **a'** (рисунок 3.33). Аналогичная тенденция наблюдалась в работах [2, 15] и была связана с формированием в структуре высокоспиновых состояний Co^{2+} (конфигурация $t_{2g}^5 e_g^2$). В О К спектрах поглощения структур BSCFN15 и BSCFN20 пик **a** характеризуется существенно большей шириной, и может быть описан сложной структурой **a' - a - a''**.

Можно предположить, что изменения в форме детали **a** в О К спектрах поглощения BSCFN связаны с формированием различных степеней окисления ионов Co в исследуемых структурах BSCFN. Действительно, высокоспиновому состоянию Co^{2+} в тетраэдрической симметрии окружения соответствует конфигурация $e_g^4 t_{2g}^3$, а низкоспиновое состояние Co^{3+} в октаэдрической симметрии окружения описывается конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^0$. Это означает, что полоса **a**

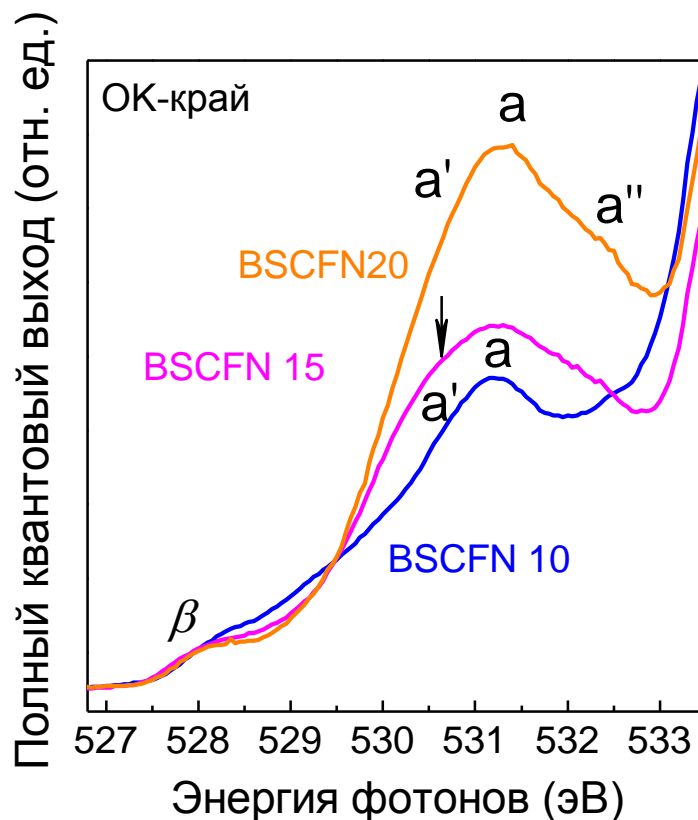


Рисунок 3.33. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения в области О К края поглощения образцов BSCF с 10% и 20% концентрацией атомов Nb.

представляет собой суперпозицию состояний $e^4_g t^3_{2g} + t^5_{2g} e^2_g + t^6_{2g} e^0_g$, что и приводит к усложнению ее формы. Анализ измеренных спектров указывает на то, что соотношение вкладов перечисленных компонент определяется содержанием ниобия в структуре BSCF.

Высказанное предположение подтверждается анализом интенсивностей деталей *c* и *d* в рассматриваемых спектрах поглощения. Согласно [6], в О К спектрах поглощения оксидов, содержащих атомы Со, меньшей степени окисления Со соответствует большая контрастность детали *c* относительно детали *d* и большая интегральная интенсивность полосы, включающей детали *c* - *d*, относительно детали

a. Как следует из рисунка 3.32, обе тенденции максимально реализуются в O 1s спектре поглощения образца BSCFN10, что указывает на минимальную степень окисления катионов Co в этой структуре.

Дополнительным подтверждением высказанного предположения является присутствие детали *β* во всех O K спектрах поглощения BSCFN структур (рисунок 3.32). Согласно [82], данная деталь отображает формирование дефектных состояний кислорода (кислородных вакансий) в структуре, причем формирование наименьшей степени окисления кобальта сопровождается образованием максимального количества вакансий. Из рисунка 3.33 видно, что именно в спектре BSCFN10 деталь *β* имеет максимальную интенсивность.

Сделанный вывод полностью согласуется с результатами анализа Co 2p спектров поглощения структур BSCFN, согласно которым образец BSCFN10 характеризуется наименьшей степенью окисления, равной Co²⁺.

Следует отметить, что совместный анализ O K спектров поглощения структур BSCFN и оксида Nb₂O₅ (рисунок 3.32) указывает на участие в формировании детали *a* смешанных Nb 5d и O 2p состояний. Однако обнаруженная динамика формы детали *a* в порошках BSCFN (немонотонное увеличение ширины детали *a* и появление дополнительных деталей *a'* и *a''* внутри нее) при последовательном увеличении концентрации атомов Nb свидетельствует о том, что вклад от оксида ниобия можно рассматривать в качестве возрастающего фона.

Анализ изменения интенсивности детали *b* в O K спектрах поглощения BSCFN (рисунок 3.32) в зависимости от содержания в структуре BSCF атомов Nb, показал, что наибольшая и наименьшая интенсивности пика *b* достигаются в образцах BSCFN5 и BSCFN10, соответственно. Совместный анализ O 1s спектров поглощения структур BSCFN и оксида SrO обнаруживает хорошую корреляцию пика *b* по энергетическому положению и по величине полуширины на полувысоте (FWHM) с первой узкой деталью в O K спектре поглощения SrO, отображающей абсорбционный переход в O 2p состояния смешанные с состояниями Sr 4d. Именно

эта деталь, появляющаяся в O 1s спектрах поглощения перовскитоподобных структур, по сей день вызывает споры и неоднозначную трактовку [41, 58]. По нашему мнению, появление данной детали может быть связано с нарушением кристаллической структуры перовскита, но никак не с “загрязнениями” порошков, как полагают авторы работ [58]. Согласно анализу O K спектров поглощения кислород-дефицитных структур $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ с различным содержанием кислородных вакансий (δ), проведенным в [58], интенсивность детали **b** максимальна в структурах со значительным отклонением от кубической перовскитной фазы.

Среди исследуемых структур BSCF наименьшая интенсивность пика **b** была обнаружена в O K спектре поглощения образца BSCFN10, что косвенно свидетельствует о формировании структуры наиболее близкой к кубической фазе перовскита.

Сделанный вывод хорошо согласуется с результатами анализа Co 2p спектров поглощения структур BSCFN, согласно которым именно в образце BSCFN10 катионы Co находятся преимущественно в степени окисления Co^{2+} в октаэдрической симметрии окружения.

Формирование в BSCFN структурах ионов Co со смешанной степенью окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и со смешанным октаэдрическим и тетраэдрическим типом координационного окружения, приводит к понижению кубической симметрии, что проявляется в увеличении интенсивности пика **b** в O K спектрах поглощения BSCFN. Учитывая корреляцию O K спектров поглощения BSCFN и SrO, можно предположить присутствие вкрапления SrO в образцах BSCF с нарушенной кубической фазой.

Совместный анализ O K спектров поглощения структур BSCFN с различным содержанием замещающих атомов Nb показал, что наиболее благоприятные условия для стабилизации кубической перовскитной фазы BSCF реализуются в образце с 10% - ным содержанием атомов Nb (BSCFN10), где катионы кобальта в состоянии Co^{2+} занимают октаэдрические координации. Во всех остальных структурах BSCFN

атомы Co характеризуются смешанной степенью окисления Co^{2+}/Co^{3+} и находятся в октаэдрических и тетраэдрических координациях, что вызывает понижение кубической симметрии BSCF. Процесс нарушения кубической перовскитной фазы BSCF при средних температурах, предположительно, сопровождается образованием вкраплений SrO внутри структуры BSCF.

Проведенный анализ ближней тонкой структуры Co 2p, Fe 2p и O1s спектров поглощения образцов $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ (BSCF) с различным содержанием атомов Nb (5%-20%) позволяет сделать следующие выводы:

1. Замещение катионов Co и Fe в структуре $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{3-\delta}$ катионами Nb^{5+} (5%-20%) приводит к изменению степени окисления и координационного окружения атомов Co. Атомы Fe в составе BSCF, по сравнению с атомами Co, более устойчивы относительно изменения химического состояния.

2. Атомы Fe во всех исследуемых структурах BSCF находятся преимущественно в состоянии Fe^{3+} и характеризуются октаэдрическим типом окружения.

3. Атомы Co в допированных Nb структурах BSCF находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом координационном окружении, что обусловлено присутствием смешанных степеней окисления Co^{2+} и Co^{3+} . Соотношение вкладов степеней окисления/координаций зависит от содержания атомов Nb в структуре BSCF.

4. Среди исследуемых порошков BSCFN содержание Nb ~ 10 % обеспечивает наиболее оптимальные условия для стабилизации кубической фазы перовскита BSCF.

Заключение

В целом, результаты, представленные в настоящей работе при использовании методов спектроскопии рентгеновских лучей свидетельствуют об эффективности использования спектральных распределений коэффициента поглощения вблизи порогов ионизации внутренних уровней (NEXAFS спектроскопия) для изучения химического состояния атомов и их ближайшего окружения при гетеровалентном замещении катионов в структуре перовскита.

Было также исследовано влияние химического состава тонкого интерслоя В, введенного между оксидной пленкой SrTiO_x и подложкой в системах Sr-rich- $\text{SrTiO}_x/\text{B}/\text{Si}(100)$ р-типа, на структуру пленки Sr-rich- SrTiO_x .

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что введение тонкого интерслоя между оксидной пленкой и подложкой позволяет влиять на свойства Sr-обогащенной SrTiO_x пленки, синтезированной методом молекулярного наслаивания на $\text{Si}(100)$ р-типа:

1.1. Установлено, что в пленке, синтезированной на интерслое SiO_2 , формируется кубическая структура SrTiO_x ; в двух других пленках, выращенных на интерслоях HfO_2 и Si_3N_4 , наблюдается нарушение кристаллической структуры. Показано, что только интерслоем Si_3N_4 позволяет сохранить структуру SrTiO_x с повышенным содержанием атомов Sr;

1.2. В пределах изученных толщин пленок SrTiO_x , обогащенных стронцием, не обнаружено какой-либо зависимости кристаллической структуры/электронного строения пленок SrTiO_x от их толщины. Установлено, что основную роль в формировании структуры SrTiO_x пленки для рассматриваемых толщин играет химический состав интерслоя В;

1.3. Показано, что в приповерхностной области всех пленок формируется слой SrCO_3 , причем его толщина зависит от химического состава интерслоя;

1.4. Установлено, что введение интерслоя между пленкой SrTiO_x и Si подложкой предотвращает формирование стронций-силикатных образований на межфазовой границе SrTiO_x/Si .

2. Исследование электронной и атомной структуры $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием атомов железа позволило подобрать оптимальный состав, сохраняющий кубическую перовскитную фазу и обладающий максимальными проводящими свойствами:

2.1. Установлено, что в процессе замещения атомов титана атомами железа в области малых концентраций Fe (менее 50%) структура $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ в основном определяется кластерами TiO_6 . В этом случае ионы железа преимущественно замещают ионы титана в октаэдрических окружениях и характеризуются зарядовым состоянием Fe^{3+} .

2.2. Показано, что по мере увеличения концентрации (50%-75%) замещающих атомов Fe в структурах STFO наблюдается появление некоторого количества ионов Fe^{3+} в тетраэдрических координациях, а также небольшое количество Fe^{4+} в октаэдрических координациях.

2.3. Показано, что при больших концентрациях железа (75%-90%) в структуре STFO наряду с Fe^{3+} и Fe^{4+} состояниями, предположительно, происходит формирование ионов Fe^{2+} , находящихся в октаэдрическом окружении.

2.4. Установлено, что оптимальные условия для стабилизации кубической фазы STFO достигаются в образцах с процентным содержанием атомов железа 25%, 30% и 35%.

3. Исследование электронной и атомной структуры порошков $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ с различным содержанием замещающих атомов Nb позволило установить оптимальные условия, обеспечивающие стабилизацию кубической фазы перовскита BSCF.

3.1. Установлено, что замещение катионов Co и Fe в структуре $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ катионами Nb^{5+} (5%-20%) приводит к изменению степени окисления и координационного окружения атомов Co. Атомы Fe в составе BSCF, по сравнению с атомами Co, более устойчивы относительно изменения химического состояния.

3.2. Показано, что атомы Fe во всех исследованных структурах BSCF находятся преимущественно в состоянии Fe^{3+} и характеризуются октаэдрическим типом окружения.

3.3. Показано, что атомы Co в допированных Nb структурах BSCF находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом координационном окружении, что обусловлено присутствием смешанных степеней окисления Co^{2+} и Co^{3+} . Соотношение вкладов степеней окисления/координаций зависит от содержания атомов Nb в структуре BSCF.

Установлено, что среди исследованных порошков BSCFN содержание Nb ~ 10 % обеспечивает наиболее оптимальные условия для стабилизации кубической фазы перовскита BSCF.

Список литературы

1. Abbate M. [и др.]. Controlled-valence properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy // *Physical Review B*. 1992. № 8 (46). С. 4511–4519.
2. Abbate M. [и др.]. Electronic structure and spin-state transition of LaCoO_3 // *Physical Review B*. 1993. № 24 (47). С. 16124–16130.
3. Abbate M. [и др.]. X-ray absorption of the negative charge-transfer material $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B*. 2002. № 16 (65). С. 165120.
4. Anderson M.T., Vaughney J.T., Poeppelmeier K.R. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites // *Chem. Mater.* 1993. (5). С. 151–165.
5. Arhammar C. [и др.]. Unveiling the complex electronic structure of amorphous metal oxides // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2011. № 16 (108). С. 6355–6360.
6. Arnold M. [и др.]. Local Charge Disproportion in a High-Performance Perovskite // *Journal of Materials Science*. 2009. № 4 (21). С. 635–640.
7. Baniecki J.D. [и др.]. Photoemission and quantum chemical study of $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces and their interaction with CO_2 // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2008. № 19 (78). С. 195415.
8. Benthem K. van, Elsässer C., Rühle M. Core-hole effects on the ELNES of absorption edges in SrTiO_3 // *Ultramicroscopy*. 2003. № 3-4 (96). С. 509—522.
9. Berglund C.N., Spicer W.E. Photoemission studies of copper and silver: Theory // *Physical Review*. 1964. № 4A (136). С. A1030–A1044.
10. Bhaskar S., Allgeyer D., Smythe J. Depth profiling of dielectric SrTiO_3 thin films by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy // *Appl Phys Lett*. 2006. № 25 (89). С. 1–3.
11. Bocquet A.E. [и др.]. Electronic structure of $\text{SrFe}_{4+}\text{O}_3$ and related Fe perovskite

oxides // *Physical Review B*. 1992. № 4 (45). С. 1561–1570.

12. Brookes N.B., Thornton G., Quinn F.M. SrTiO₃(100) step sites as catalytic centers for H₂O dissociation // *Solid State Communications*. 1987. № 3 (64). С. 383–386.

13. Brotton S.J. [и др.]. Valence state fossils in Proterozoic stromatolites by L-edge X-ray absorption spectroscopy // *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 2007. № 3 (112). С. 1–11.

14. Brydson R. [и др.]. Electron energy-loss near-edge structures at the oxygen K edges of titanium(IV) oxygen compounds // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1992. № 13 (4). С. 3429.

15. Chen J.G.G. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds // *Surface Science Reports*. 1997. № 1-3 (29). С. no–no.

16. Chen J.L. [и др.]. X-ray absorption spectroscopy studies of Ca_{2.9}Ln_{0.1}Co₄O_{9+δ} (Ln=Ca, Dy, Ho, Er and Lu) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. (529). С. 8–11.

17. Cheng Y. [и др.]. Investigation of Ba fully occupied A-site BaCo_{0.7}Fe_{0.3-x}Nb_xO_{3-δ} perovskite stabilized by low concentration of Nb for oxygen permeation membrane // *Journal of Membrane Science*. 2008. № 2 (322). С. 484–490.

18. Choi C. [и др.]. Dual layer SrTiO₃/HfO₂ gate dielectric for aggressively scaled band-edge nMOS devices // *Microelectronic Engineering*. 2007. № 9-10 (84). С. 2217–2221.

19. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses // *Techniques*. 2003. Т. 39. № 8. 9–12 с.

20. Crocombette J.P. [и др.]. X-ray-absorption spectroscopy at the Fe L_{2,3} threshold in iron oxides // *Physical Review B*. 1995. № 5 (52). С. 3143–3150.

21. Damascelli A. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES // *Physica Scripta*. 2004. № (T109). С. 61.

22. Efimov K., Xu Q., Feldhoff A. Transmission Electron Microscopy Study of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures // *Chemistry of Materials*. 2010. № 21 (22). С. 5866–5875.

23. Egorova Y.V. [и др.]. Soft X-ray absorption spectroscopy study of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ with different content of Nb (5%–20%) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. (650). С. 848–852.
24. Falcón H. [и др.]. $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ perovskite oxides: Chemical features and performance for methane combustion // *Chemistry of Materials*. 2002. № 5 (14). С. 2325–2333.
25. Fang S.M., Yoo C.-Y., Bouwmeester H.J.M. Performance and stability of niobium-substituted $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes // *Solid State Ionics*. 2011. № 1 (195). С. 1–6.
26. Fano U., COOPER J.W. Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths // *Reviews of Modern Physics*. 1968. № 3 (40). С. 441–507.
27. Fernández-Ropero A.J. [и др.]. High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs // *Journal of Power Sources*. 2014. (249). С. 405–413.
28. Fernando Morales † [и др.]. In Situ X-ray Absorption of Co/Mn/TiO₂ Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. № 41 (108). С. 16201–16207.
29. Filatova E. [и др.]. Atomic ordering in TiO₂ thin films studied by X-ray reflection spectroscopy // *physica status solidi (b)*. 2009. № 7 (246). С. 1454–1458.
30. Filatova E.O. [и др.]. Investigation of the structure of thin HfO(2) films by soft x-ray reflectometry techniques. // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*. 2009. № 18 (21). С. 185012.
31. Filatova E.O. [и др.]. X-ray spectroscopic study of SrTiO_x films with different interlayers // *Journal of Applied Physics*. 2013. № 22 (113).
32. Fleet M.E. The structure of magnetite // *Acta Crystallographica Section B*. 1981. № 4 (37). С. 917–920.
33. Galasso F. Structure, properties and preparation of perovskiten-type oxides / F. Galasso, Pergamon Press, 1968.
34. Goldschmidt V.M. *Gesetze Kryst* 1926. (14). С. 477–485.

35. Grebennikov V.I. [и др.]. Effect of atomic magnetic moments on the relative intensity of the $L\beta$ and $L\alpha$ components in x-ray emission spectra of 3d transition metal oxides // *Physics of the Solid State*. 2003. № 6 (45). С. 1048–1055.
36. Groot F.M.F. De [и др.]. Oxygen 1s X-ray-absorption edges of transition-metal oxides // *Physical Review B*. 1989. № 8 (40). С. 5715–5723.
37. Groot F.M.F. De [и др.]. 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field // *Physical Review B*. 1990. № 9 (42). С. 5459–5468.
38. Groot F.M.F. De [и др.]. 2p X-ray absorption of titanium in minerals // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1992. (19). С. 140–147.
39. Groot F.M.F. De [и др.]. Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations // *Physical Review B*. 1993. № 4 (48). С. 2074–2080.
40. Groot F.M.F. De [и др.]. Oxygen 1s X-Ray-Absorption Of Tetravalent Titanium-Oxides - a Comparison with Single-Particle Calculations // *Physical Review B*. 1993. № 4 (48). С. 2074–2080.
41. Harvey A.S. [и др.]. Development of electron holes across the temperature-induced semiconductor–metal transition in $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($x, y = 0.2-0.8$): a s // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. № 1 (21). С. 015801 (10pp).
42. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50-30,000$ eV, $Z = 1-92$ // *At. Data Nucl. Data Tables*. 1993. Т. 54. 181–342 с.
43. Himpsel F.J. [и др.]. Microscopic structure of the SiO_2/Si interface // *Physical Review B*. 1988. № 9 (38). С. 6084–6096.
44. Hodges J.P. [и др.]. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ ($n=2, 4, 8$, and infity), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties // *J. Solid State Chem*. 2000. № 2 (151). С. 190–209.
45. Hogrefe H., Kunz C. Soft x-ray scattering from rough surfaces: experimental and

theoretical analysis // *Appl. Opt.* 1987. № 14 (26). C. 2851–2859.

46. Holmström E. [и др.]. Sample Preserving Deep Interface Characterization Technique // *Phys. Rev. Lett.* 2006. № 26 (97). C. 266106.

47. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy // *Energy*. 2003. № January (21). C. 189–237.

48. Hv P. The State of the Art Energy Analyzer Series C. 7–10.

49. Ikeno H. [и др.]. First Principles Calculation of Fe L_{2,3}-edge X-ray Absorption Near Edge Structures of Iron Oxides // *Mater. Trans.* 2004. № 5 (45). C. 1414–1418.

50. Impens N.R.E.N. [и др.]. Thorough characterization of a silicon oxynitride coated silica gel synthesized via chemical surface coating // *Journal of Materials Chemistry*. 1997. № 8 (7). C. 1467–1472.

51. Ishii H. [и др.]. Improvement of Ultra Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Photoelectron Spectroscopy Beamline for Studies on Related Materials and Cathodes of Lithium Ion Batteries // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2011. (9). C. 416–421.

52. Jablonski A., Powell C.J. The electron attenuation length revisited // *Surface Science Reports*. 2002. № 2 (47). C. 33–91.

53. Jablonski A., Powell C.J. Electron effective attenuation lengths in electron spectroscopies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. № 1-2 (362). C. 26–32.

54. Jablonski A., Tougaard S. Comparison of the attenuation lengths and the inelastic mean-free path for photoelectrons in silver // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1990. № 1 (8).

55. Johansson E.M.J., Al. E. BESSY Annual Report. 2006.

56. Johansson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskite, Handbook of Magnetism and Advance Magnetic Material / M. Johansson, P. Lemmens, Wiley Online Library, 2007.

57. Jung J. II, Edwards D.D. X-ray photoelectron (XPS) and Diffuse Reflectance Infra Fourier Transformation (DRIFT) study of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-??} (BSCF: X=0-0.8) ceramics // *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. № 8 (184). C. 2238–2243.

58. Karvonen L. [и др.]. O- K and Co- L XANES Study on Oxygen Intercalation in Perovskite 2010. № 18. С. 70–76.
59. Kittl J.A. [и др.]. High-k dielectrics for future generation memory devices (Invited Paper) // *Microelectronic Engineering*. 2009. № 7-9 (86). С. 1789–1795.
60. Kosola A. [и др.]. Effect of annealing in processing of strontium titanate thin films by ALD // *Applied Surface Science*. 2003. № 1-4 (211). С. 102–112.
61. Laskowski R., Blaha P. Understanding the L2,3 x-ray absorption spectra of early 3d transition elements // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2010. № 20 (82). С. 205104.
62. Lee S.W. [и др.]. Atomic layer deposition of SrTiO₃ thin films with highly enhanced growth rate for ultrahigh density capacitors // *Chemistry of Materials*. 2011. № 8 (23). С. 2227–2236.
63. Lin C.-C. [и др.]. SrTiO₃–SiO₂ oxide films for possible high-k gate dielectric applications // *Thin Solid Films*. 2007. № 20 (515). С. 8005–8008.
64. Liou H.-W. Synthesis and Characterization of Novel Hybrid Poly(methyl methacrylate)/Iron Nanowires for Potential Hyperthermia Therapy // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2010. № 01 (01). С. 50–60.
65. Lucovsky G. [и др.]. Spectroscopic differentiation between O-atom vacancy and divacancy defects, respectively, in TiO₂ and HfO₂ by X-ray absorption spectroscopy // *Microelectronic Engineering*. 2009. № 7-9 (86). С. 1676–1679.
66. Lucovsky G., Miotti L., Bastos K.P. Many-electron multiplet theory applied to o-atom vacancies in high-K dielectrics // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. № 4 PART 2 (50). С. 04DA15.
67. Lufaso M. W. W.P.M. Jahn-Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites 2004. С. 10–20.
68. Magnone E. A Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications // *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. 2010. № 6 (7).

69. Magnuson M. [и др.]. Electronic structure investigation of CoO by means of soft x-ray scattering // *Physical Review B*. 2002. № 20 (65). С. 205106.
70. Mahan G.D. Theory of photoemission in simple metals // *Physical Review B*. 1970. № 11 (2). С. 4334–4350.
71. Mansot J.L. [и др.]. Tribological and physicochemical characterization of strontium colloidal additives in mild wear regime // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. № 1–3 (243). С. 67–77.
72. Marchenko D. [и др.]. Technical design concept of the experimental station at the Russian-German beamline at BESSY-II facility [Электронный ресурс]. URL: http://www.bessy.de/rglab/doc/TDC_RGBL_14.pdf.
73. Marques F.M.B. [и др.]. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments // *Solid State Ionics*. 2006. (177). С. 1697–1703.
74. Menesklou W. [и др.]. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃ // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999. № 2–3 (59). С. 184–189.
75. Menou N. [и др.]. Composition influence on the physical and electrical properties of Sr_xTi_{1-x}O_y-based metal-insulator-metal capacitors prepared by atomic layer deposition using TiN bottom electrodes // *Journal of Applied Physics*. 2009. № 9 (106). С. 094101.
76. Merkle R. [и др.]. First Principles Calculations of Oxygen Vacancy formation and migration in Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d} perovskites // *Journal of The Electrochemical Society*. 2012. № 2 (159). С. B219–B226 .
77. Mertin M. High Kinetic Energy Photoelectron Spectrometer 0049 030 8062 -14838 2011. С. 1–6.
78. Mesilov V.V. [и др.]. Valence states of iron ions in nanostructured yttrium iron garnet Y₃Fe₅O₁₂ studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2012. № 12 (185). С. 598–601.
79. Mitchell R.H. *Perovskites: Modern and Ancient* / R.H. Mitchell, Ontario: Almaz Press Inc, 2002.
80. MIZOGUCHI T. Study on atomic and electronic structures of ceramic materials using

spectroscopy, microscopy, and first principles calculation // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2011. № 1389 (119). С. 325–333.

81. Mizokawa T. [и др.]. Photoemission and x-ray-absorption study of misfit-layered (Bi,Pb)-Sr-Co-O compounds: Electronic structure of a hole-doped Co-O triangular lattice // Phys. Rev. B. 2001. № 11 (64). С. 115104.

82. Moodenbaugh A. [и др.]. Hole-state density of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \sim x \sim 0.5$) across the insulator/metal phase boundary // Physical Review B. 2000. № 8 (61). С. 5666–5671.

83. Moulder J.F. [и др.]. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, 1992. 261 с.

84. Muller D.A. [и др.]. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO_3 // Nature. 2004. № August (430). С. 657–661.

85. Müller P. [и др.]. Fast Mapping Of The Cobalt-Valence State In $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ By Electron Energy Loss Spectroscopy // Microscopy and Microanalysis. 2013. № 6 (19). С. 1595–1605.

86. Ohsawa T. [и др.]. Visualizing atomistic formation process of SrO_x thin films on SrTiO_3 // ACS Nano. 2014. № 3 (8). С. 2223–2229.

87. Park T.J. [и др.]. Optimized Electrical Properties and Chemical Structures of SrTiO_3 Thin Films on Si Using Various Interfacial Barrier Layers // J. Electrochem. Soc. 2010. № 10 (157).

88. Pavlychev A.A. [и др.]. Dynamic Properties of N and O $1s-1\sigma^*$ Shape Resonances in N_2 and CO_2 Molecules // Phys. Rev. Lett. 1998. № 17 (81). С. 3623–3626.

89. Pawlak M.A. [и др.]. Impact of crystallization behavior of $\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ films on electrical properties of metal-insulator-metal capacitors with TiN electrodes // Applied Physics Letters. 2010. № 16 (97).

90. Peak D., Regier T.Z. Direct observation of tetrahedrally coordinated Fe(III) in ferrihydrite. // Environmental Science and Technology. 2012. № 6 (46). С. 3163–3168.

91. Pena M. a, Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. 2001. (101). С. 1981–2017.

92. Pendry J.B. Theory of photoemission // *Surface Science*. 1976. № 2 (57). C. 679–705.
93. Penn D.R. Electron mean free paths for free-electron-like materials // *Physical Review B*. 1976. № 12 (13). C. 5248–5254.
94. Puurunen R.L. [и др.]. Hafnium oxide films by atomic layer deposition for high-k gate dielectric applications: Analysis of the density of nanometer-thin films // *Applied Physics Letters*. 2005. № 7 (86). C. 1–3.
95. Richter J. [и др.]. Materials design for perovskite SOFC cathodes // *Monatshefte Fur Chemie*. 2009. № 9 (140). C. 985–999.
96. Ritala M., Leskelä M. Handbook of Thin Film Materials // *Handbook of Thin Film Materials*. 2002. Т. 1. 103–159 с.
97. Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors // *Reports on Progress in Physics*. 2005. № 2 (69). C. 327–396.
98. Robinson D.W., Jr. J.W.R. A surface chemistry investigation of the low pressure nitridation of Si(100) using 1,1-dimethylhydrazine // *Applied Surface Science*. 1999. № 1–2 (152). C. 85–98.
99. Rothschild A. [и др.]. Electronic Structure, Defect Chemistry, and Transport Properties of SrTi_{1-x}FexO_{3-y} Solid Solutions // *Chem. Mater.* 2006. (18). C. 3651–3659.
100. Schaefer F., Mertin M., Gorgoi M. KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY // *Review of Scientific Instruments*. 2007. № 12 (78).
101. Schäfers F. Optics Beamline PM-1.
102. Schöffler M.S. [и др.]. Ultrafast probing of core hole localization in N₂. // *Science* (New York, N.Y.). 2008. № 5878 (320). C. 920–3.
103. Schooneveld M.M. Van [и др.]. Electronic structure of CoO nanocrystals and a single crystal probed by resonant x-ray emission spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. № 29 (116). C. 15218–15230.
104. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976.
105. Signorini L. [и др.]. Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell

nanoparticles // *Physical Review B*. 2003. № 19 (68). C. 195423–8.

106. Silva L.F. Da [и др.]. Insight into the effects of Fe addition on the local structure and electronic properties of SrTiO₃ // *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. № 9 (118). C. 4930–4940.

107. Steinsvik S. [и др.]. THE DEFECT STRUCTURE OF SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} (x = 0–0.8) INVESTIGATED BY ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS AND ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY (EELS) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1997. № 6 (58). C. 969–976.

108. Stoyanov E., Langenhorst F., Steinle-Neumann G. The effect of valence state and site geometry on Ti L_{3,2} and O K electron energy-loss spectra of Ti_xO_y phases // *American Mineralogist*. 2007. № 4 (92). C. 577–586.

109. Strehlow W.H., Cook E.L. Compilation of Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1973. № 1 (2).

110. Sunarso J. [и др.]. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation // *J. Membr. Sci.* 2008. (320). C. 13–41.

111. Takano M. [и др.]. Dependence of the Structure ($2.5 \leq x \leq 3$) on Composition and Electronic State of SrFeO_x and Temperature // *Journal of Solid State Chemistry*. 1988. (73). C. 140–150.

112. Takeda Y. [и др.]. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) // *J. Solid State Chem.* 1986. (63). C. 237–249.

113. Tanuma S., Powell C., Penn D. Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between // *Surface and Interface Analysis*. 1993. № August 1992 (20). C. 77–89.

114. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPS) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation // *Surface and Interface Analysis*. 2003. № 3 (35). C. 268–275.

115. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths

- // Surface and Interface Analysis. 2005. № 1 (37). С. 1–14.
116. Teo B.K., Lee P.A. No Title // J. Am. Chem. Soc. 1979. № 44 (101). С. 2815.
117. Thole B.T., Laan G. van der Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy // Phys. Rev. B. 1988. № 5 (38). С. 3158–3171.
118. Trzhaskovskaya M.B., Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G. PHOTOELECTRON ANGULAR DISTRIBUTION PARAMETERS FOR ELEMENTS Z=55 to Z=100 IN THE PHOTOELECTRON ENERGY RANGE 100–5000 eV // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 2002. № 2 (82). С. 257–311.
119. Vashuk V. V, Kokhanovskii L. V, Yushkevich I.I. Electrical conductivity and oxygen stoichiometry of SrFeO₃-delta // Inorganic Materials. 2000. № 1 (36). С. 79–83.
120. Vinogradov A.S. [и др.]. Low-lying unoccupied electronic states in 3d transition-metal fluorides probed by NEXAFS at the F 1s threshold // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2005. № 4 (71). С. 45127.
121. Vračar M. [и др.]. Jahn-Teller distortion around Fe⁴⁺ in Sr(Fe_xTi_{1-x})O_{3-δ} from x-ray absorption spectroscopy, x-ray diffraction, and vibrational spectroscopy // Physical Review B. 2007. № 17 (76). С. 064410.
122. Walsh A. [и др.]. Structural, magnetic, and electronic properties of the Co-Fe-Al oxide spinel system: Density-functional theory calculations // Phys. Rev. B. 2007. № 16 (76). С. 165119.
123. Wang F. [и др.]. Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions // Solid State Ionics. 2014. (262). С. 719–723.
124. Wells A.F. Structural inorganic chemistry. / A.F. Wells, 2d ed.-е изд., Oxford: Clarendon Press, 1950. 727 с.
125. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // J. Appl. Phys. 2001. (89).
126. Yong G.J. [и др.]. Thermal stability of SrTiO₃/SiO₂/Si Interfaces at Intermediate Oxygen Pressures // Journal of Applied Physics. 2010. № 3 (108).
127. Yoo C.-Y., Bouwmeester H.J.M. Oxygen surface exchange kinetics of SrTi(1-

- x) $\text{Fe}(x)\text{O}(3-\delta)$ mixed conducting oxides. // Physical chemistry chemical physics : PCCP. 2012. № 33 (14). С. 11759–65.
128. Zangwill A. Physics at Surfaces // American Journal of Physics. 1988. Т. 56. № 12. 1155 с.
129. Zheng T. [и др.]. Optimal thickness for Si interlayer as diffusion barrier at the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ interface: A transmission electron microscopy study // Journal of Materials Research. 1995. № 05 (10). С. 1126–1133.
130. Zhou W., Ran R., Shao Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-1}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review // Journal of Power Sources. 2009. (192). С. 231–246.
131. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы / К.С. Александров, Б.В. Безносиков, Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1997.
132. Беднорц И.Г., Мюллер К.А. Оксиды перовскитного типа — новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости // УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК. 1988. № 2 (156). С. 323–346.
133. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. / И.Б. Берсукер, Изд. 2-е п-е изд., Ленинград: Химия, 1976. 352 с.
134. Бриггс Д., Сиха М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской спектроскопии / Д. Бриггс, М.П. Сиха, Москва., 1987. 600 с.
135. Ведринский Р.В. Метод рассеянных волн в теории рентгеновских и электронных спектров. 1980.
136. Виноградов А.С. Резонансы формы в ближней тонкой структуре ультрамягких рентгеновских спектров поглощения молекул и твердых тел. 1987.
137. Дубинин С.Ф. [и др.]. Упорядочение кислородных вакансий в монокристалле перовскита $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ // Физика твердого тела. 2005. № 7 (47). С. 1226.
138. Зимкина Т.М. Структура длинноволновых РСП атомов, молекул, твердых тел 1974.

139. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультратягкая рентгеновская спектроскопия / Т.М. Зимкина, В.А. Фомичев, Ленинград: ЛГУ, 1971. 130 с.
140. Зыкин М. А. З.Я.В. EXAFS- и XANES-СПЕКТРОСКОПИЯ / З.Я.В. Зыкин М. А., МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ, 2011. 53 с.
141. Истомин С. Я. А.Е.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // Успехи Химии. 2013. № 7 (82). С. 686–700.
142. Каллуэй Д. Теория энергетической зонной структуры / Д. Каллуэй, Мир, 1969. 360 с.
143. Маррел Д., Кеттл С., Теддер Д. Теория валентности / Д. Маррел, С. Кеттл, Д. Теддер, Мир, 1968. 520 с.
144. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. / В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, Киев: Наукова думка, 1974. 380 с.
145. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. / В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов, Киев: Наукова думка, 1985. 404 с.
146. Смирнов Л.А. No Title // Опт. и спектр. 1977. № 3 (43). С. 567.
147. Смирнов Л.А., Сотникова Т.Д., Коган Ю.И. No Title // Опт. и спектр. 1985. (58). С. 400.
148. Солдатов А.В. От Спектроскопии Exafs К Спектроскопии Xanes : Новые Возможности Исследования Материи // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. (12). С. 101–104.
149. Томбулиан Д.Г. Экспериментальные методы спектроскопии рентгеновских лучей и спектры полос валентных электронов легких элементов // Сб. Рентгеновские лучи. 1960. С. 468.

150. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких плёнок / Л. Фелдман, Д. Майер, Москва: Мир, 1989.

151. ЩЕМЕЛЕВ В.Н., САВИНОВ Е.П. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ПО ПОЛНОМУ ТОКУ В МЯГКОЙ ОБЛАСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА // ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА. 1998. № 6 (40). С. 1042–1046.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Филатовой Елене Олеговне за уделенное время и содержательные обсуждения полученных результатов, а также за помощь на всех этапах выполнения диссертации. Автор искренне признателен всему преподавательскому составу кафедры Электроники твердого тела Физического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета за глубочайшие знания, переданные за время обучения.

Автор также выражает огромную благодарность членам своей семьи, особенно Егоровой Наталии Владимировне, и друзьям за моральную поддержку.