

## ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛОВА ПО ДАННЫМ АБ INITIO МОДЕЛИРОВАНИЯ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ XANES

©2016 М. Д. Манякин<sup>1</sup>, С. И. Курганский<sup>1</sup>, О. И. Дубровский<sup>1</sup>, О. А. Чувенкова<sup>1</sup>,  
Е. Р. Лихачев<sup>1</sup>, Д. А. Коюда<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, Р. Овсянников<sup>2</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1., 394018, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str., 15, 12489 Berlin, Germany

e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

Получено 15.07.2016 г.

**Аннотация.** Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований электронного строения металлического олова  $\beta$ -Sn. Из первых принципов методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) проведены расчеты фундаментальных характеристик электронной структуры: зонной диаграммы, спектров полной и парциальных плотностей электронных состояний. Методом моделирования суперъячейки, применяя приближение «остовой дырки», рассчитаны спектры ближней тонкой структуры  $L_3$  и  $M_{4,5}$  краев рентгеновского поглощения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, полученными с использованием синхротронного излучения высокой интенсивности.

**Ключевые слова:** металлическое олово, электронная структура, метод ЛППВ, ab initio моделирование, синхротронное излучение, XANES.

### ВВЕДЕНИЕ

Олово — элемент четвертой группы периодической таблицы, который может выступать в роли металла или узкозонного полупроводника в зависимости от кристаллической структуры образца. Соединяясь с кислородом, олово образует ряд полупроводниковых оксидов, которые находят широкое применение в различных научных и промышленных областях [1]. В частности, диоксид олова в различных объемных и тонкопленочных модификациях пригоден для использования при производстве светоизлучающих диодов [1], солнечных элементов [1, 2] и прозрачных электропроводных покрытий [3], датчиков газа [1, 4] и датчиков вакуума [5], а также элементов памяти [6]. Поскольку именно олово является исходным материалом для получения функциональных структур на основе его оксидов, то всестороннее исследование электронно-энергетического строения металлического олова является, безусловно, актуальной задачей. Поэтому в настоящей работе исследовалась электронная структура металлического олова  $\beta$ -Sn — стабильной при нормальном давлении

и температуре выше 13.2 °С модификации, представляющей собой кристаллы с белым металлическим блеском.

Электронная структура объемного  $\beta$ -Sn ранее уже исследовалась теоретическими методами [7—12]. Полученные при этом результаты хорошо согласуются между собой и привлекались для интерпретации экспериментальных XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [13, 14] и HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) валентных спектров олова [15], которые дают информацию о распределении полной плотности занятых электронных состояний в валентной зоне. Распределение же локальных парциальных плотностей свободных электронных состояний в зоне проводимости можно определить экспериментально методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray absorption near edge structure — XANES). Тонкая структура спектров XANES чувствительна к ближнему порядку в расположении атомов изучаемого материала и позволяет получать информацию о составе этого материала и специфике локального окружения

атомов данного сорта. Использование сверхвысоковакуумных поверхностночувствительных методов XANES и XPS накладывает определенные требования к процедуре подготовки образца перед проведением исследования. Присутствие окислов и загрязняющих примесей на поверхности материала влияет на положение, интенсивность и распределение тонкой структуры энергетических особенностей, что может приводить к заметным искажениям в наблюдаемой форме регистрируемых спектров. Зачастую это затрудняет корректную интерпретацию получаемых данных и анализ распределения полных и парциальных плотностей электронных состояний.

Проведение теоретических расчетов электронного строения зоны проводимости материалов также является нетривиальной задачей. Для ее решения, оказывается, недостаточно проводить моделирование электронного строения в основном (невозбужденном) энергетическом состоянии. Поскольку при регистрации экспериментальных спектров XANES пучок высокоэнергетических фотонов синхротронного излучения облучает образец, его основные электроны поглощают энергию и переходят в незанятые состояния выше уровня Ферми. Это приводит к необходимости расчета зонной структуры материала именно в такой электронной конфигурации — с вакансией на основном уровне (основной дыркой) и избыточным электроном в зоне проводимости. Другими словами, при моделировании электронно-энергетического строения зоны проводимости необходимо проводить зонный расчет не для основного, а для возбужденного состояния. С этой целью широко применяется метод моделирования суперъядерки, содержащей атом с основной дыркой [16]. Однако данный метод требует наличия существенных вычислительных мощностей и временных затрат. Авторам не известны публикации, содержащие результаты подобных расчетов для  $\beta$ -Sn.

К тому же, среди имеющихся литературных данных по экспериментальной XANES-спектроскопии олова наблюдается некоторое расхождение. В меньшей степени оно касается полученных ранее  $L_3$  XANES спектров  $\beta$ -олова [17, 18], отражающих парциальную плотность Sn  $s$ ,  $d$ -состояний в зоне проводимости, и имеющих близкую форму. Для  $M_{4,5}$  спектров [19—21], отражающих парциальную плотность  $p$ -,  $f$ -состояний, ситуация существенно более запутана. Экспериментальные спектры, приведенные в различных работах, плохо согласуются между собой. Значительные отличия в форме  $M_{4,5}$

спектров из работ [19—21] связаны, скорее всего, именно с присутствием загрязняющих примесей и оксидных фаз на поверхности исследованных образцов. Поэтому форму  $M_{4,5}$  XANES спектра олова к настоящему моменту нельзя считать надежно установленной. Одной из целей данной работы являлось устранение указанных противоречий и надежное определение эталонной формы XANES спектров  $\beta$ -олова.

В данной работе проводится комплексное теоретическое и экспериментальное исследование электронного строения объемного металлического олова с целью получения новых и уточнения уже существующих результатов. Приводятся данные теоретических расчетов и экспериментальных  $L_3$  и  $M_{4,5}$  XANES спектров  $\beta$ -олова, анализируется распределение локальных парциальных плотностей электронных состояний в валентной зоне (ВЗ) и в зоне проводимости (ЗП). Полная плотность занятых состояний в ВЗ сравнивается с данными по XPS и HAXPES спектроскопии.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

XANES исследования  $M_{4,5}$  краев поглощения олова были проведены на Российско-Германском канале RBL синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Германия). Использовалась станция HIRIS, оснащенная подготовительными и экспериментальными сверхвысоковакуумными камерами. Поток фотонов составлял  $10^{12}$ — $10^{13}$  фот/сек, ток накопителя 150—300 мА. Аппаратурное уширение порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра поддерживался на уровне  $10^{-10}$  Торр. Спектры XANES регистрировались в режиме TEY (total electron yield — полный выход электронов) методом измерения тока, возникающего при компенсации выхода фото- и Оже-электронов с поверхности образца. Глубина информативного слоя составляла  $\sim 10$  нм. Использовались стандартные процедуры нормализации зарегистрированных спектров.

Экспериментальные рентгеновские спектры  $L_3$  края поглощения олова были получены на канале DCM (Double-Crystal Monochromator) синхротрона SRC (Synchrotron Radiation Center) Университета Висконсин—Мэдисон, г. Стоутон, США. Аналитическая глубина при получении указанных спектров в данной работе составляла свыше 100 нм при аппаратном уширении  $\sim 1.5$  эВ. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра  $\sim 10^{-8}$  Торр, энергия пучка и ток в кольце синхротрона 1 ГэВ и 160—260 мА соответственно. Спектры регистрировались при помощи методики измерения компенсацион-

ного тока исследуемого образца ТЕУ, нормировались на текущий ток в кольце и тестовый сигнал, полученный от пленки золота толщиной 5 мкм.

В экспериментах использовались коммерческие образцы металлической оловянной фольги производства компании Alfa Aesar [22], называемые далее «Sn foil». Образец исходной фольги «Sn foil» химически чистого металлического олова находился в лабораторных условиях (на воздухе) более одного года. Поэтому для устранения влияния поверхностного оксида на результаты эксперимента был подготовлен образец «Sn foil refresh». Для этого поверхность одного из кусочков исходной металлической фольги олова перед съемкой  $M_{4,5}$  спектра была in-situ механически очищена, вплоть до приобретения фольгой белого металлического цвета и исчезновения желтоватого оттенка. Аттестация этого образца методом XPS [23], выполненная в рамках того же эксперимента, показала отсутствие кислорода на поверхности образца, что означало полное механическое удаление естественного поверхностного оксида. Поверхность другого кусочка исходной металлической фольги олова

также подверглась механической очистке на атмосфере непосредственно перед проведением съемки  $L_3$  спектров. Таким способом был получен образец «Sn foil treated».

### МЕТОД РАСЧЕТА

Металлическое олово обладает тетрагональной объемно-центрированной кристаллической решеткой и характеризуется пространственной группой симметрии  $I4_1/amd$ . Кристаллические параметры и координаты неэквивалентных атомных позиций приведены в табл. 1 [24], а соответствующие им элементарная ячейка решетки Браве, использованная при расчете электронной структуры  $\beta$ -Sn в основном энергетическом состоянии, и первая зона Бриллюэна представлены на рис. 1. В кристаллической решетке металлического олова каждый атом Sn находится в искаженном, но близком к правильному, октаэдрическом окружении другими атомами металла. Расстояние от атома в центре октаэдра до 4 ближайших атомов в его вершинах составляет  $3.016 \text{ \AA}$ , а для 2 других атомов, находящихся в противоположных вершинах октаэдра,  $3.175 \text{ \AA}$ .

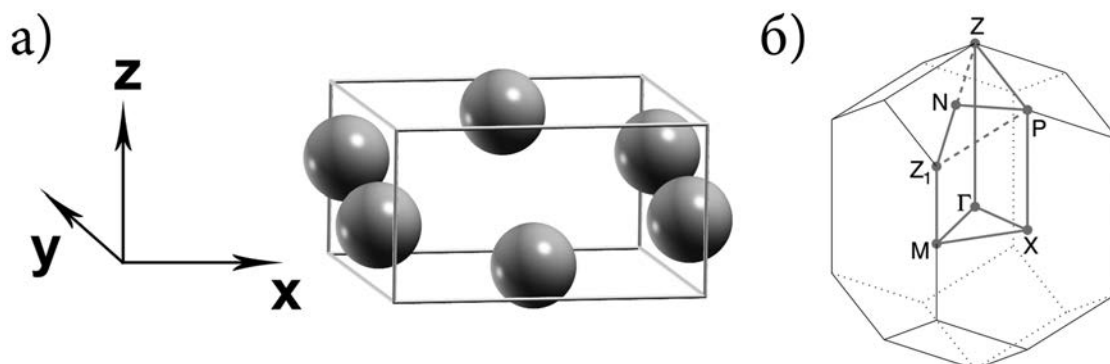


Рис. 1. Элементарная ячейка решетки Браве  $\beta$ -Sn (а), и первая зона Бриллюэна  $\beta$ -Sn (б). Сплошной линией обозначен путь обхода неприводимой части зоны Бриллюэна при расчете зонной структуры

Таблица 1. Кристаллические параметры  $\beta$ -олова [24]

параметр a, b, $\text{\AA}$	5.8192		
параметр c, $\text{\AA}$	3.1749		
координаты атомов	x/a	y/b	z/c
Sn 1	0.5	0.25	0.125
Sn 2	0.5	0.75	0.875

Расчеты электронной структуры проводились методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с использованием программно-

го пакета Wien2k [25]. Существенное влияние на результат расчета энергетического спектра электронов в твердом теле может оказывать выбор аппроксимации для обменно-корреляционной энергии. В последние годы в этой области достигнут существенный прогресс. В частности, было предложено приближение mBJ (модифицированный потенциал Бэки-Джонсона — modified Becke-Johnson exchange potential) [26], которое позволяет вычислять значение ширины запрещенной зоны полупроводников [27], близкое к экспериментальному, что особенно важно для элементов 4 группы, к которым относится и олово. Однако, поскольку в данной работе исследуется лишь металлическая

модификация Sn, то достаточным является применение даже локального приближения, дающего хорошие результаты для соединений элементов 4 группы, обладающих металлическими свойствами [28, 29], а тем более обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation — GGA) [30]. В данном расчете нами был использован универсальный функционал GGA, позволяющий получить надежный результат при расчете электронного строения металлов [31]. Также использование этого функционала позволяет проводить надежные расчеты спектров XANES как для металлов, так и для полупроводников, что было показано ранее [32, 33], в том числе для материалов на основе олова [34, 35].

При вычислении спектров рентгеновского поглощения мы использовали метод моделирования суперъячейки, содержащей 1 атом олова с остовной дыркой [16]. При расчете  $M_{4,5}$  спектра дырка бралась на уровне  $3d_{5/2}$ , а при расчете  $L_3$  спектра — на уровне  $2p_{3/2}$  соответственно. При вычислении электронной структуры олова использовалось 5000 точек  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна для элементарной ячейки и 200 точек  $\mathbf{k}$  для суперъячеек. Параметр  $r_{mt} \cdot k_{max}$ , определяющий число базисных функций, брался равным 6.0, где  $r_{mt}$  — радиус muffin-tin сферы (2.5 атомные единицы),  $k_{max}$  — граница обрыва плоских волн.

Олово является относительно тяжелым элементом (атомный номер 50). В работе [8] авторы сравнивают электронные структуры  $\beta$ -Sn, рассчитанные с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия, и приходят к выводу, что эффект спин-орбитального взаимодействия для данного материала является значительным. Однако, проанализировав представленные в работе [8] результаты, мы считаем этот вывод не вполне убедительным, поскольку сравнение между собой спектров полной ПЭС, вычисленных с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия, не показывает практически никаких различий. Поэтому в данной работе при вычислении электронной структуры олова в основном энергетическом состоянии мы не учитывали эффект спин-орбитального взаимодействия. Однако при расчете  $M_{4,5}$  спектров XANES мы учли спин-орбитальное расщепление  $3d$  остовного уровня олова. Для этого рассчитанный край поглощения  $M_5 (3d_{5/2})$  был смещен на известное из экспериментов значение спин-орбитального расщепления 8.4 эВ и умножен на 2/3. Таким полуэмпирическим способом мы получили  $M_4 (3d_{3/2})$  край поглощения.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведено совмещение энергетической зонной структуры и вычисленных спектров

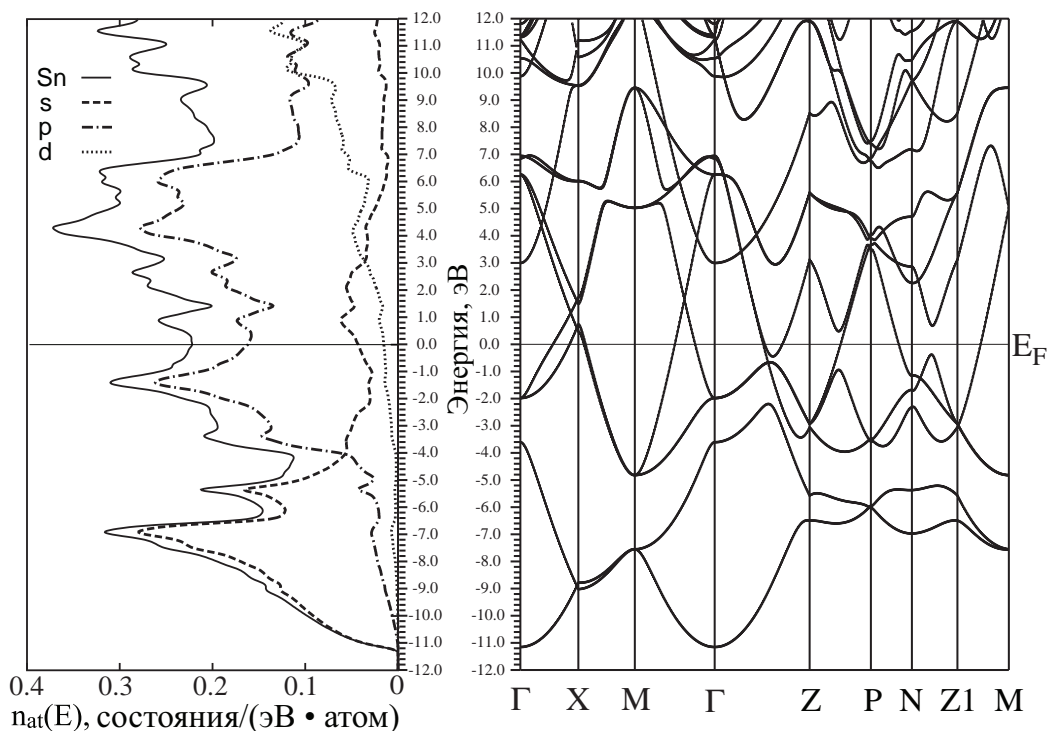


Рис. 2. Слева: Полная (Sn) и локальные парциальные ( $s, p, d$ ) плотности электронных состояний  $\beta$ -олова. Справа: Зонная диаграмма  $\beta$ -олова



полной и парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) атома олова в структуре  $\beta$ -Sn. Белое олово является металлом, поскольку его энергетические зоны пересекают уровень Ферми ( $E_F$  выбран за начало отсчета). Ширина валентной зоны, согласно расчету, составляет 11.19 эВ, а ее минимум наблюдается в центре (точка  $\Gamma$ ) первой зоны Бриллюэна. При этом полученная нами картина энергетической дисперсии и ПЭС хорошо согласуется с данными ранних расчетов [7—12]. Максимумы полной атомной ПЭС находятся при энергиях  $-6.92$ ,  $-5.36$ ,  $-3.38$  и  $-1.42$  эВ относительно уровня Ферми. При энергии  $-4.03$  эВ наблюдается минимум ПЭС в валентной зоне. Анализ парциальных ПЭС показывает, что в данной точке происходит пересечение спектральных кривых  $s$ -состояний и  $p$ -состояний. Область пониженной плотности состояний, в которой локализован минимум ПЭС, является достаточно широкой ( $\sim 1$  эВ). На зонной диаграмме этой области соответствует непрямая «щель» запрещенных энергий, которая разделяет валентную зону на две перекрывающиеся, но не пересекающиеся части. Нижняя часть валентной зоны образована в основном за счет Sn  $s$ -состояний с небольшой примесью  $p$ -состояний. При этом форма спектра  $p$ -состояний повторяет форму спектра  $s$ -состояний, хотя и со значительно меньшей интенсивностью. Такое согласованное поведение спектральных кривых свидетельствует о частичной гибридизации  $s$ - и  $p$ -состояний в нижней части валентной зоны. В верхней части валентной зоны и на уровне Ферми преобладают уже  $p$ -состояния. При этом, хотя  $s$ -состояния по-прежнему обладают заметной интенсивностью в данной области, их согласованного поведения с  $p$ -состояниями уже не наблюдается. Полная ПЭС олова на уровне Ферми равна  $0.224$  сост/(эВ·атом). Величины локальных ПЭС на  $E_F$  равны:  $s$  —  $0.042$ ,  $p$  —  $0.165$ ,  $d$  —  $0.015$ ,  $f$  —  $0.001$  сост/(эВ·атом).

Результаты расчета полной ПЭС в валентной зоне мы сравнили с экспериментальными спектрами, полученными ранее методами XPS [13] и НАХРЕС [15] (рис. 3). Для улучшения наглядности и упрощения процедуры сравнения расчетный спектр полной ПЭС был подвергнут энергетическому размытию в  $0.4$  эВ. Видно, что рассчитанная кривая хорошо соотносится с экспериментальными по положению особенностей на энергетической шкале. Однако между результатами самих экспериментов наблюдается определенное различие в распределении интенсивности основных особенностей. Так, в спектре, полученном нами методом

НАХРЕС [15], наиболее интенсивным является максимум при энергии  $-6.92$  эВ, в то время как в XPS спектре [13] — максимум при  $-1.42$  эВ. Согласно данным большинства теоретических расчетов ПЭС [7—9] пик вблизи уровня Ферми является доминирующим, хотя в расчете [12] интенсивность перераспределена в обратном порядке. Ясно, что сравнение экспериментальных спектров с результатами расчетов ПЭС не может однозначно объяснить видимое различие в экспериментальных интенсивностях, поскольку на результаты экспериментов оказывает влияние спектральный ход фона. Так, в расчетах для спектра ПЭС ниже дна ВЗ интенсивность тождественно равна нулю, а в эксперименте (из-за присутствия фона) интенсивность спектра у дна ВЗ завышена по сравнению с нулем. Учет фона должен привести к относительному снижению интенсивности компоненты при энергии  $-6.92$  эВ для обоих спектров [13, 15]. Однако даже в этом случае одинаковое соотношение интенсивностей между спектрами XPS и НАХРЕС не будет достигнуто.

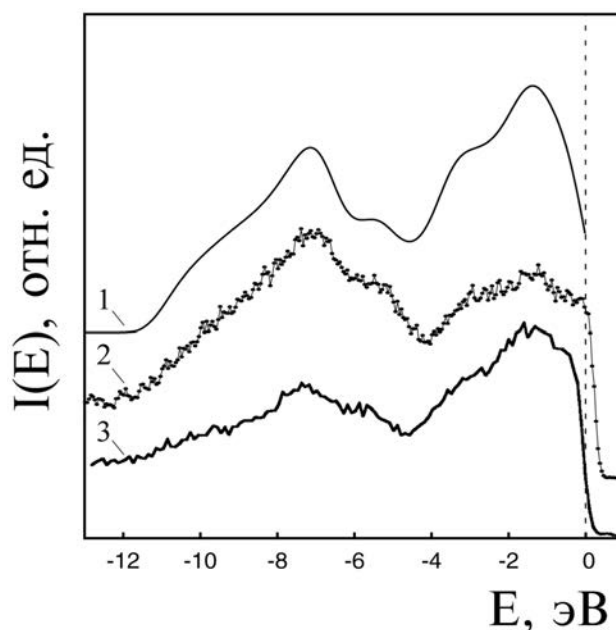


Рис. 3. Спектры, характеризующие валентную зону  $\beta$ -олова:

1 — рассчитанный нами спектр полной ПЭС, 2 — экспериментальный НАХРЕС спектр [15], 3 — экспериментальный XPS спектр [13]

Наблюдаемое перераспределение интенсивностей в экспериментальных фотоэлектронных спектрах [13, 15] связано, по нашему мнению, с существенным отличием в энергии налетающих квантов. Так, в работе [13] использовался Al K $\alpha$  источ-

ник излучения (рентгеновская трубка) с энергией 1486.6 эВ, а в работе [15] — синхротронное излучение с энергией квантов в 8000 эВ. Известно [36], что интенсивность тока фотоэлектронов с точностью до постоянного множителя дается как сумма локальных парциальных ПЭС  $n_l$  с весами, определяемыми сечениями фотоионизации  $\sigma_l$ :

$$I(E, hv) \sim \sum_l \sigma_l(E, hv) \cdot n_l(E),$$

где  $hv$  — энергия возбуждающих фотонов,  $l$  — орбитальное квантовое число, а  $\sigma_l$  — сечение фотоионизации:

$$\sigma_l(E, hv) \sim \left| \int \psi_c^* \cdot \hat{r} \cdot \psi_{vl} dV \right|^2,$$

где  $\psi_{vl}$  — волновая функция начального связанного состояния в валентной зоне, соответствующего энергии  $E$  и симметрии  $l$ ,  $\psi_c$  — волновая функция конечного свободного состояния фотоэлектрона, соответствующего энергии  $E+hv$ . Видно, что сечение фотоионизации зависит от симметрии начального состояния электрона  $l$ . Известно [37—39], что при высоких энергиях квантов, соответствующих области НАХРЕС, величина сечения фотоионизации для состояний  $s$ -симметрии оказывается значительно большей, чем для состояний  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -симметрий, что приводит к заметному увеличению вклада  $s$ -состояний в спектр. Наш расчет (рис. 2) показывает, что максимум при энергии  $-6.92$  эВ образован преимущественно состояниями именно  $s$ -симметрии, а максимум при энергии  $-1.42$  эВ — состояниями  $p$ -симметрии. Поэтому относительная интенсивность максимума при энергии  $-6.92$  эВ в НАХРЕС спектре [15] оказывается больше, чем в XPS спектре [13].

Перейдем к рассмотрению особенностей энергетического строения  $\beta$ -олова выше уровня Ферми. Для корректной интерпретации имеющихся экспериментальных данных нами было предпринято вычисление теоретической формы XANES спектров  $\beta$ -Sn. Интерес представляет моделирование именно тех спектров, которые отражают распределение плотности состояний, вносящих основной вклад в формирование зоны проводимости. В случае  $\beta$ -олова в зоне проводимости, как видно из рис. 2, доминируют  $p$ -состояния. Что касается  $s$ - и  $d$ -состояний, то они имеют меньшую, но все же заметную интенсивность. При энергиях более 10 эВ заметным становится также вклад  $f$ -состояний (не приведены на рис. 2). Согласно дипольным правилам отбора, плотность  $s$ - и  $d$ -состояний отра-

жается в экспериментальном  $L_3$  спектре поглощения, а плотность  $p$ - и  $f$ -состояний — в  $M_{4,5}$  спектре. Нами были исследованы оба указанных спектра, как экспериментально, так и теоретически.

На рис. 4 приведено сравнение зарегистрированных экспериментально  $L_3$  XANES спектров образцов «Sn foil» и «Sn foil treated» с результатами теоретических расчетов. Модельные спектры были вычислены для суперъячеек  $\beta$ -олова размера  $2 \times 2 \times 2$  и  $2 \times 2 \times 3$ . Для обеих суперъячеек результаты расчета практически совпали. Это означает, что даже суперъячейка размера  $2 \times 2 \times 2$  оказывается достаточно большой, чтобы в данном случае исключить «нефизическое» влияние атомов с остовными дырками друг на друга. Расчетный спектр  $L_3$  для  $2 \times 2 \times 3$  суперъячейки  $\beta$ -Sn и экспериментальный спектр механически очищенной металлической фольги «Sn foil treated» по своей форме и положению основных энергетических особенностей хорошо согласуются друг с другом и с известными экспериментальными спектрами, приведенными в [17, 18]. Край поглощения металла находится при энергии  $\sim 3920$  эВ. Затем в спектре наблюдается энергетическое плечо с точкой перегиба при

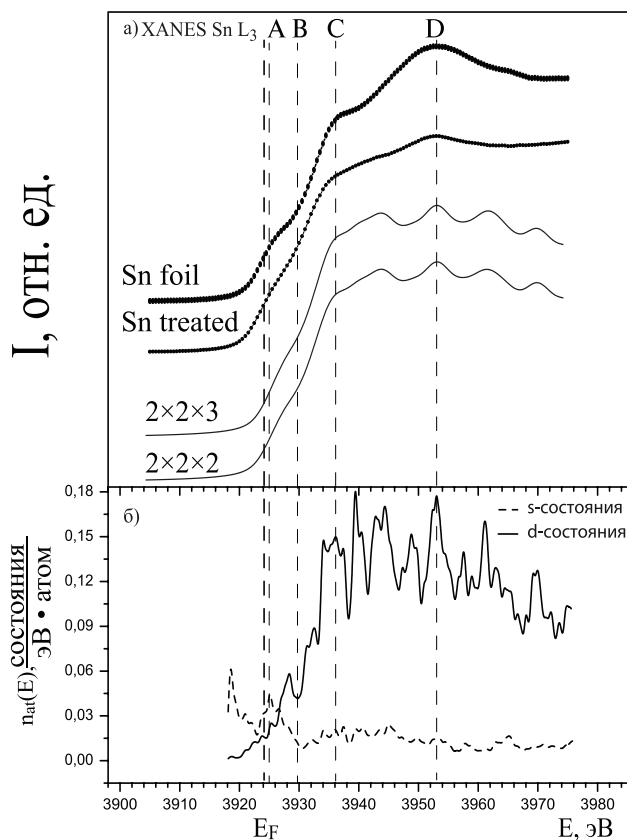


Рис. 4. а) Сравнение экспериментальных и теоретических  $L_3$  XANES спектров  $\beta$ -олова; б) плотности  $s$ - и  $d$ -состояний олова

3929.5 эВ. Главный максимум поглощения наблюдается при 3953.1 эВ. Далее, с возрастанием энергии интенсивность поглощения изменяется незначительно. Сравнивая экспериментальные спектры для образцов «Sn foil» и «Sn foil treated» между собой, можно оценить влияние механической очистки, снижающей количество оксида олова в поверхностном слое фольги олова. При переходе от окисленной фольги к очищенному металлу наблюдается сглаживание основных элементов структуры спектра, а также уменьшение относительной интенсивности основной структуры поглощения  $D$  при энергии 3953.1 эВ. При этом положение первых трех особенностей поглощения  $A$  (3925 эВ),  $B$  (3929.5 эВ) и  $C$  (3936 эВ) не изменяется. Ввиду вышесказанного, можно считать, что механическая обработка достаточно эффективно удаляет естественный оксид олова с поверхности фольги, а согласие между результатами расчета и экспериментом для образца «Sn foil treated» позволяют считать форму  $\text{Sn } L_3$  спектра надежно установленной.

Из сравнения экспериментального  $\text{Sn } L_3$  спектра с рассчитанными парциальными плотностями состояний видно, что у дна зоны проводимости  $s$ - и  $d$ - состояния вносят в спектр примерно равный вклад. С увеличением энергии вклад  $s$ -состояний снижается и играет все менее заметную роль. Выше 3928 эВ форма спектра определяется практически исключительно доминирующей плотностью  $d$ -состояний.

Наконец, рассмотрим результаты для  $M_{4,5}$  края рентгеновского поглощения олова, которые, как упоминалось выше, в различных источниках [19—21] имеют серьезные отличия. Ранее, в работе [21] мы показали, что на форму  $\text{Sn } M_{4,5}$  спектра оловянной фольги значительное влияние оказывает удаление поверхностного оксида. Подобно тому, как было сделано выше для  $L_3$  края поглощения, на рис. 5а приведены теоретически рассчитанные  $\text{Sn } M_{4,5}$  XANES спектры для суперъячеек  $\beta$ -Sn различного размера, совмещенные в единой энергетической шкале с полученным экспериментально спектром образца «Sn foil refresh» (размеры суперъячеек обозначены на рисунке). Видно, что увеличение размера суперъячейки от  $2 \times 2 \times 1$  вплоть до  $3 \times 3 \times 3$  вызывает видимые изменения в распределении энергетических особенностей тонкой структуры спектра. Но для суперъячейки  $3 \times 3 \times 4$  отличия в форме спектра от суперъячейки  $3 \times 3 \times 3$  уже становятся незаметными. При этом оба эти спектра находятся в отличном

согласии с экспериментальным спектром образца «Sn foil refresh»: вычисленный край  $M_5$  совпадает с экспериментальным как по форме, так и по положению спектральных особенностей при энергиях 488 и 489 эВ. При этом полученная нами форма спектра явно отличается от экспериментальных спектров из работ [19, 20], что может быть связано с недостаточно качественной очисткой образцов [19, 20] перед съемкой. Таким образом, основываясь на совпадении рассчитанного спектра XANES  $\text{Sn } M_{4,5}$  с экспериментальным, зарегистрированным для образца, очищенного in-situ в подготовительной камере, мы считаем эталонную форму  $M_{4,5}$  спектра надежно установленной.

Наконец, отметим (рис. 5б) особенности распределения парциальных плотностей свободных электронных состояний в зоне проводимости олова. Из сопоставления спектра с рассчитанными плотностями состояний видно, что в образование  $M_3$  края вклад вносят только расположенные выше уровня Ферми  $p$ -состояния олова. В то же время  $f$ -состояния начинают играть заметную роль только при энергии свыше 500 эВ, то есть в той области, в которой начинается  $M_4$  край поглощения.

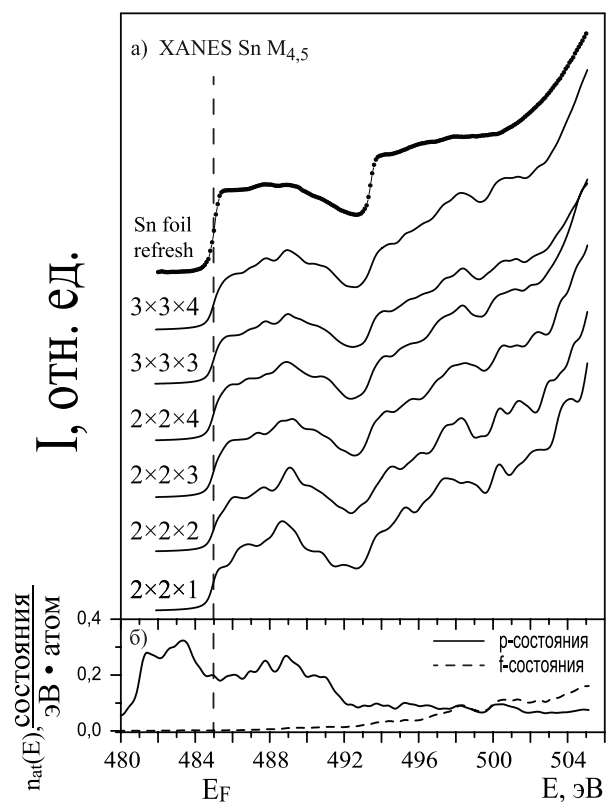


Рис. 5. а) экспериментальный  $M_{4,5}$  XANES спектр образца Sn foil refresh и рассчитанные спектры  $\beta$ -Sn для суперъячеек различного размера; б) плотности  $p$ - и  $f$ -состояний олова



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования электронной структуры  $\beta$ -олова в широкой энергетической области, включающей как валентную зону, так и зону проводимости. При этом наблюдается очень хорошее согласие между результатами, полученными экспериментальными методами и путем теоретических расчетов, что укрепляет уверенность в их достоверности. Моделирование XANES спектров олова в рамках метода ЛППВ с использованием суперъячеек и остовной дырки позволило надежно установить форму  $L_3$  и  $M_{4,5}$  XANES спектров зоны проводимости металлического олова. Полученные результаты позволяют контролировать степень чистоты поверхностей образцов металлического олова при проведении экспериментов. Результаты работы будут полезны при дальнейшем изучении электронного строения и прогнозировании свойств функциональных структур на основе  $\beta$ -Sn и различных соединений и структур, содержащих олово.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00860 мол\_а, при финансовой поддержке РФФИ и правительства Воронежской области в рамках научного проекта № 16-42-360612 р\_а. Экспериментальные результаты получены при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы, проекты № 1606, 757, Задание № 3.1868.2014/К.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batzill M., Diebold U. // *Progress in Surface Science*, 2005, vol. 79, № 2—4, pp. 47—154.
2. Хрипунов Г. С., Пирогов А. В., Горстка Т. А., Новиков В. А., Ковтун Н. А. // *Физика и техника полупроводников*, 2015, т. 49, № 3, с. 406—412.
3. Ермолаев Р. А., Харламов В. А., Евкин И. В., Миронович В. В., Халиманович В. И. // *Конструкции из композиционных материалов*, 2006, № 1, с. 73—80.
4. Сизаск Е. А., Шапошник А. В., Чегерева К. Л., Звягин А. А. // *Вестник Воронежского государственного аграрного университета*, 2015, № 4 (47), ч. 2, с. 117—121.
5. Аверин И. А., Игошина С. Е., Мошников В. А., Карманов А. А., Пронин И. А., Теруков Е. И. // *Журнал технической физики*, 2015, т. 85, № 6, с. 143—147.
6. Almeida S., Aguirre B., Marquez N., McClure J. and Zubia D. // *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 2011, vol. 126, № 1, pp. 117—124.
7. Ament M. A. E. A., de Vroomen A. R. // *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1974, vol. 4, № 9, pp. 1359—1370.
8. Pedersen T. G., Modak P., Pedersen K., Christensen N. E., Kjeldsen M. M., Larsen A. N. // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, vol. 21, № 11, p. 115502 (5).
9. Wang X. F., Li W., Fang G. P., Wu C. W., Lin J. G. // *Intermetallics*, 2009, vol. 17, № 9, pp. 768—773.
10. Weisz G. // *Physical Review*, 1966, vol. 149, № 2, pp. 504—518.
11. Craven J. E. // *Physical Review*, 1969, vol. 182, № 3, pp. 693—704.
12. Na S.-H., Park C.-H. // *J. of the Korean Physical Society*, 2010, vol. 56, № 1, pp. 494—497.
13. Kövér L. // *Surface and interface analysis*, 1995, vol. 23, № 7—8, pp. 461—466.
14. Hochst H., Hufner S. and Goldmann A. // *Solid State Communications*, 1976, vol. 19, № 9, pp. 899—901.
15. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Овсянников Р., Cui Y., Son J.-Y., Oji H., Турищев С. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 513—522.
16. Hebert C., Luitz J., Schattschneider P. // *Micron*, 2003, vol. 34, № 3—5, pp. 219—225.
17. Liu Z., Handa K., Kaibuchi K., Tanaka Y., Kawai J. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, vol. 135, № 2—3, p. 155—158.
18. Kwon Y., Kim M. G., Kim Y., Lee Y., and Cho J. // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, № 1, pp. A34-A38.
19. Baumann T. F., Kucheyev S. O., Gash A. E., Satcher J. H., Jr. // *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, № 12, pp. 1546—1548.
20. Wang D., Yang J., Li X., Geng D., Li R., Cai M., Sham T.-K. and Sun X. // *Electronic Supplementary Material (ESI) for Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 2900—2906.
21. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Попов А. Е., Коюда Д. А., Нестеров Д. Н., Спиринов Д. Е., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2015, т. 57, № 1, с. 145—152.
22. <http://www.alfa.com>
23. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Попов А. Е., Юраков Ю. А., Вилков О. Ю., Овсянников Р., Аппатурай Н., Турищев С. Ю. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2014, № 2, с. 18—24.
24. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. Институт экспериментальной минералогии. РАН. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
25. Schwarz K., Blaha P. // *Computational Materials Science*, 2003, vol. 28, № 2, p. 259—273.
26. Tran F., Blaha P. // *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102, № 22, p. 226401 (4).
27. Terekhov V. A., Nesterov D. N., Domashevskaya E. P., Geraskina E. V., Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Kamayev G. N., Antonenko A. H., Turishchev S. Yu. // *Applied Surface Science*, 2016, vol. 382, pp. 331—335.
28. Курганский С. И., Переславцева Н. С. // *ФТТ*, 2002, т. 44, № 4, с. 678—682.



29. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., Yurakov Yu. A. // *Physica Status Solidi (b)*, 2002, vol. 233, № 2, pp. 306—311.
30. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, № 18, pp. 3865—3868.
31. Matenoglou G. M., Koutsokeras L. E., Lekka Ch. E., Abadias G., Kosmidis C., Evangelakis G. A., Patsalas P. // *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 204, № 6—7, pp. 911—914.
32. Mogi M., Yamamoto T., Mizoguchi T., Tatsumi K., Yoshioka S., Kameyama S., Tanakaand I., Adachi H. // *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, № 7, pp. 2031—2034.
33. Hsu L.-S., Wang Y.-K., Guo G. Y. // *J. of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 375, № 1—2, pp. 44—52.
34. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Ovsyannikov R., Turishchev S. Yu. // *Computational Materials Science*, 2016, vol. 121, pp. 119—123.
35. Курганский С. И., Манякин М. Д., Дубровский О. И., Чувенкова О. А., Турищев С. Ю., Домашевская Э. П. // *ФТТ*, 2014, т. 56, № 9, с. 1690—1695.
36. Лихачев Е. Р., Курганский С. И. // *Известия академии наук. Серия физическая*, 1997, т. 61, № 5, с. 996—1001.
37. Walsh A., Da Silva J. L. F., Wei S.-H., Korber C., Klein A., Piper L. F. J., DeMasi A., Smith K. E., Panaccione G., Torelli P., Payne D. J., Bourlange A., and Egdell R. G. // *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, № 16, p. 167402 (4).
38. Borgatti F., Offib F., Torelli P., Monacod G., Panaccione G. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2013, vol. 190, pp. 228—234.
39. Woicik J. C. *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*. Springer, 2015, p. 571.

## ELECTRONIC ENERGY STRUCTURE OF METALLIC TIN BY MEANS OF AB INITIO CALCULATIONS AND XANES SPECTROSCOPY DATA

©2016 M. D. Manyakin<sup>1</sup>, S. I. Kurganskii<sup>1</sup>, O. I. Dubrovskii<sup>1</sup>, O. A. Chuvenkova<sup>1</sup>, E. R. Likhachev<sup>1</sup>, D. A. Koyuda<sup>1</sup>, E. P. Domashevskaya<sup>1</sup>, R. Ovsyannikov<sup>2</sup>, S. Yu. Turishchev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

<sup>2</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Germany

e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

Received 15.07.2016

**Abstract.** Results of theoretical and experimental studies of the metallic tin ( $\beta$ -Sn) are presented. Theoretical results were obtained by ab initio modeling with the use of linearized augmented plane wave method. The metallic tin electronic structure basic characteristic were calculated: energy band diagram, full and partial density of electronic states. The good agreement were demonstrated between theoretical results and experimental spectra of the valence band obtained by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) and known one by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).  $L_3$  and  $M_{4,5}$  X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra were calculated by supercell modeling method with the use of core hole approximation. The dependence between calculated spectrum fine structure and supercell size was demonstrated. With the increasing of the supercell size the gradual convergence of the spectra shape is observed. Same X-ray absorption edges were registered experimentally with the use of the highly brilliance synchrotron radiation. The investigations were performed for the commercially available samples of the chemically pure metallic tin foil. The surface of some samples was mechanically refreshed just before experiments. For these samples experimental XANES spectra show excellent agreement with theoretical calculations results. These data coincidence allows to state that reference spectra shape for the XANES  $L_3$  and  $M_{4,5}$  edges of the X-ray absorption are reliably established. Also the influence of natural surface oxide formation is demonstrated for the shape of the experimentally registered XANES spectra. The results of this work is important for scientific and practical use and can be applied for further electronic structure studies as well as properties prediction for the functional structures based on  $\beta$ -Sn and its compounds.

**Keywords:** metallic tin, electronic structure, LAPW method, ab initio calculations, synchrotron radiation, XANES.

## REFERENCES

1. Batzill M., Diebold U. *Progress in Surface Science*, 2005, vol. 79, no. 2—4, pp. 47—154. DOI: 10.1016/j.progsurf.2005.09.002
2. Khrypunov G. S., Pirohov O. V., Gorstka T. A., Novikov V. A., Kovtun N. A. *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 3, pp. 394—400. DOI: 10.1134/S1063782615030112
3. Ermolaev R. A., Kharlamov V. A., Evkin I. V., Mironovich V. V., Khalimanovich V. I. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2006, no. 1, pp. 73—80.
4. Sizask E. A., Shaposhnik A. V., Chegereva K. L., Zvyagin A. A. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2015, no. 4 (47), ch. 2, pp. 117—121.
5. Averin I. A., Igoshina S. E., Moshnikov V. A., Karmanov A. A., Pronin I. A., Terukov E. I. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, no. 6, pp. 928—932. DOI: 10.1134/S106378421506002X
6. Almeida S., Aguirre B., Marquez N., McClure J. and Zubia D. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 2011, vol. 126, no. 1, pp. 117—124, DOI: 10.1080/10584587.2011.575015
7. Ament M. A. E. A., de Vroomen A. R. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1974, vol. 4, no. 9, pp. 1359—1370.
8. Pedersen T. G., Modak P., Pedersen K., Christensen N. E., Kjeldsen M. M., Larsen A. N. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, vol. 21, no. 11, pp. 115502 (5). DOI: 10.1088/0953—8984/21/11/115502
9. Wang X. F., Li W., Fang G. P., Wu C. W., Lin J. G. *Intermetallics*, 2009, vol. 17, no. 9, pp. 768—773. DOI: 10.1016/j.intermet.2009.03.004
10. Weisz G. *Physical Review*, 1966, vol. 149, no. 2, pp. 504—518.
11. Craven J. E. *Physical Review*, 1969, vol. 182, no. 3, pp. 693—704.
12. Na S.-H. and Park C.-H. *J. of the Korean Physical Society*, 2010, vol. 56, no. 1, pp. 494—497.
13. Kövér L. *Surface and Interface Analysis*, 1995, vol. 23, no. 7—8, pp. 461—466.
14. Hochst H., Hufner S. and Goldmann A. *Solid State Communications*, 1976, vol. 19, no. 9, pp. 899—901. DOI: 10.1016/0038—1098(76)90681—5
15. Chuvankova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Ovsyannikov R., Cui Y., Son J.-Y., Oji H., Turishchev S. Yu. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 513—522. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_16\\_4\\_2014\\_015.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_015.pdf)
16. Hebert C., Luitz J., Schattschneider P. *Micron*, 2003, vol. 34, no. 3—5, pp. 219—225. DOI: 10.1016/S0968—4328(03)00030—1
17. Liu Z., Handa K., Kaibuchi K., Tanaka Y., Kawai J. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2004, vol. 135, no. 2—3, pp. 155—158. DOI: 10.1016/j.elspec.2004.03.002
18. Kwon Y., Kim M. G., Kim Y., Lee Y., and Cho J. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, no. 1, pp. A34-A38.
19. Baumann T. F., Kucheyev S. O., Gash A. E., and Satcher J. H., Jr. *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, no. 12, pp. 1546—1548. DOI: 10.1002/adma.200500074
20. Wang D., Yang J., Li X., Geng D., Li R., Cai M., Sham T. — K., Sun X. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 2900—2906. DOI: 10.1039/C3EE40829A
21. Chuvankova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Popov A. E., Koyuda D. A., Nesterov D. N., Spirin D. E., Ovsyannikov R. Yu., Turishchev S. Yu. *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 153—161, DOI: 10.1134/S1063783415010072.
22. <http://www.alfa.com>
23. Chuvankova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Vysotskii D. V., Popov A. E., Yurakov Yu. A., Vilkov O. Yu., Ovsyannikov R., Appathurai N., Turishchev S. Yu. *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2014, vol. 8, no. 1, pp. 111—116. DOI: 10.1134/S102745101401025X
24. *Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues* <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
25. Schwarz K., Blaha P. *Computational Materials Science*, 2003, vol. 28, no. 2, pp. 259—273. DOI: 10.1016/S0927—0256(03)00112—5
26. Tran F., Blaha P. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102, no. 22, pp. 226401 (4). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
27. Terekhov V. A., Nesterov D. N., Domashevskaya E. P., Geraskina E. V., Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Kamayev G. N., Antonenko A. H., Turishchev S. Yu. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 382, pp. 331—335. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.04.033
28. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S. *Physics of the Solid State*, 2002, vol. 44, no. 4, pp. 704—708.
29. Kurganskii S. I., Pereslavl'tseva N. S., Levitskaya E. V., Yurakov Yu. A. *Physica Status Solidi (b)*, 2002, vol. 233, no. 2, pp. 306—311. DOI: 10.1002/1521—3951(200209)233:2<306::AID-PSSB306>3.0.CO;2-U
30. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865—3868. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
31. Matenoglou G. M., Koutsokeras L.E, Lekka Ch.E., Abadias G., Kosmidis C., Evangelakis G. A., Patsalas P. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 204, no. 6—7, pp. 911—914. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.032>
32. Mogi M., Yamamoto T., Mizoguchi T., Tatsumi K., Yoshioka S., Kameyama S., Tanakaand I. and Adachi H. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 7, pp. 2031—2034 DOI: <http://doi.org/10.2320/matertrans.45.2031>
33. Hsu L.-S., Wang Y.-K., Guo G. Y. *J. of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 375, no. 1—2, pp. 44—52. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.11.023>
34. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., Chuvankova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V.,

Ovsyannikov R., Turishchev S. Yu. *Computational Materials Science*, 2016, vol. 121, pp. 119—123. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.04.034

35. Kurganskii S. I., Manyakin M. D., Dubrovskii O. I., Chuvenkova O. A., Turishchev S. Yu., Domashevskaya E. P. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 9, p. 1748—1753. DOI: 10.1134/S1063783414090170

36. Likhachev E. R., Kurganskii S. I. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*, 1997, vol. 61, no. 5, pp. 996—1001.

37. Walsh A., Da Silva J. L. F., Wei S.-H., Korber C., Klein A., Piper L. F. J., DeMasi A., Smith K. E., Panaccione G., Torelli P., Payne D. J., Bourlange A., and Egdell R. G. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, no. 16, pp. 167402 (4). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.167402>

38. Borgatti F., Offib F., Torelli P., Monacod G., Panaccione G. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2013, vol. 190, pp. 228—234. DOI: 10.1016/j.el-spec.2013.01.002

39. Woicik J. C. *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*. Springer, 2015, p. 571.

---

*Манякин Максим Дмитриевич* — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

*Курганский Сергей Иванович* — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru

*Дубровский Олег Игоревич* — к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: dubrovskiy@phys.vsu.ru

*Чуvenkova Ольга Александровна* — к. ф.-м. н. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

*Лихачев Евгений Робертович* — к. ф.-м. н, ассистент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: likhachev@phys.vsu.ru

*Кююда Дмитрий Анатольевич* — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

*Домашевская Эвелина Павловна* — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Овсянников Руслан* — PhD, научный сотрудник, Гельмгольц Центр Берлин; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de

*Турицев Сергей Юрьевич* — д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

*Manyakin Maxim D.* — postgraduate student, Researcher, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, e-mail: manyakin@phys.vsu.ru

*Kurganskii Sergey I.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, e-mail: kurganskii@phys.vsu.ru

*Dubrovskii Oleg I.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, e-mail: dubrovskiy@phys.vsu.ru

*Chuvenkova Olga A.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, e-mail: chuvenkova@phys.vsu.ru

*Likhachev Eugeny R.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, e-mail: likhachev@phys.vsu.ru

*Koyuda Dmitry A.* — postgraduate student, Researcher, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

*Domashevskaya Evelina P.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Ovsyannikov Ruslan* — PhD, Researcher, Helmholtz Zentrum Berlin; ph.: +7 (473) 2208363, e-mail: ovsyannikov@helmholtz-berlin.de

*Turishchev Sergey Yu.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State Physics and Nanostructure Department, Voronezh State University; ph. +7 (473) 2208363, tsu@phys.vsu.ru