

ОСОБЕННОСТИ ВАЛЕНТНЫХ ЗОН НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ А^{IV}V

Сырбу Н. Н., Камерцель А. Ю., Стамов И. Г.

Исследованы оже-спектры поверхностей кристаллов ZnP_2 (D_4^8), ZnP_2 (C_{2h}^5), CdP_2 , CdP_4 , $ZnAs_2$. Разработана модель и восстановлены «истинные» оже-линии элементов (Zn , Cd , As , P) по дифференциальным спектрам. Показано, что оже-линии фосфора в соединениях ZnP_2 (D_4^8), CdP_2 , CdP_4 согласуются с известными для этих материалов рентгеновскими эмиссионными линиями фосфора $PL_{2,3}$, PK_{α} и с результатами теоретических расчетов структуры зон. Получено распределение плотности занятых состояний в валентной зоне. Показано, что валентная зона в соединениях ZnP_2 , $ZnAs_2$, CdP_2 и CdP_4 состоит из групп зон (подзон), максимумы плотности занятых состояний в которых разделены на различные величины. Определены величина расщепления валентных зон. Показано, что восстановленные оже-линии в совокупности с рентгеновскими спектрами представляют информацию о формировании валентной зоны S- или P-состояниями цинка или фосфора.

Особенности распределения плотности занятых электронных состояний в валентной зоне исследуемых полупроводников выявляются при анализе контуров оже-линий, которые формируются в результате оже-переходов с участием валентных электронов [¹⁻³].

В данной работе исследованы оже-спектры и структура валентной полосы кристаллов группы А^{IV}V.

Дифференцированный оже-спектр представляет собой серию пиков при различных энергиях электронов. Эти пики появляются вследствие разрешенных оже-переходов и из-за неупругого взаимодействия движущихся к поверхности оже-электронов с коллективными колебаниями электронов в твердом теле (с объемными и поверхностными плазмонами), перекрестных оже-переходов между двумя расположенными рядом атомами и т. п.

Записанный с поверхности неизвестного состава оже-спектр можно расшифровать, используя известные значения разрешенных оже-переходов для различных элементов, а также атлас экспериментальных оже-спектров, полученных с очищенных поверхностей простых элементов и веществ известного состава [^{4, 5}].

Расшифровав оже-спектр, можно получить информацию о присутствии того или иного элемента на поверхности исследуемого образца.

По величине оже-пика можно судить о количестве атомов в анализируемой области. Пропорциональность амплитуды дифференцированного оже-пика количеству атомов в анализируемой области была показана в одной из первых работ по оже-спектроскопии [⁶].

Задача количественной спектроскопии — установить связь между током оже-электронов данного элемента и его концентрацией в приповерхностной области образца.

Для этой цели чаще всего используется метод чистых стандартов [¹⁻³]; в случае бинарных систем соотношение, связывающее относительные молярные концентрации X_A и X_B , имеет следующий вид:

$$\frac{X_A}{X_B} = F_{AB} \frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty},$$

где фактор, учитывающий влияние матрицы на оже-электроны F_{AB} , задается выражением

$$F_{AB} = \left[\frac{1 + r_A(E_A)}{1 + r_B(E_B)} \right] \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2},$$

где $r_A(E_A)$ и $r_B(E_B)$ — факторы обратного рассеяния для элементов А и В, которые приводятся в [7, 8].

Отношения I_A/I_A^∞ и I_B/I_B^∞ представляют собой отношения интенсивностей оже-сигналов для элементов А и В в системе АВ и для образцов чистых элементов, полученных на той же установке при тех же условиях записи.

Точность такого метода имеет известные ограничения, например, из-за того, что форма оже-пика зависит от химического окружения элемента, вида химической связи, в которой он находится. При этом может измениться спектр характеристических потерь оже-электронов. В каждом случае при анализе оже-спектров конкретных соединений нами учитывалась возможность этих трансформаций.

Оже-спектры нами использованы для получения информации об энергетической структуре исследуемых материалов.

Информация о зонной структуре может быть получена из формы оже-линии, если в оже-процессе участвует один или два электрона валентной зоны или зоны проводимости. Такие оже-переходы обозначаются AVV или ABV . Участие в оже-процессе валентных электронов прежде всего сказывается на энергии оже-электронов. В простейшем случае, когда оба электрона, участвующие в оже-процессе, делокализованы, энергия взаимодействия дырок F и энергия релаксации R будут малы, а следовательно, и эффективный потенциал $U_{эфф}$, представляющий собой энергию взаимодействия дырок и энергию поляризации [9], является малым.

Контур оже-линии будет определяться структурой, и в случае переходов типа AVV этот контур записывается в виде

$$N(E) = \begin{cases} A \int_{\xi_1 - \xi}^{\xi} \rho(\xi + \Delta) \rho(\xi - \Delta) d\Delta & \text{при } 0 \leq \xi \leq \frac{1}{2}, \\ A \int_0^{\xi_1} \rho(\xi + \Delta) \rho(\xi - \Delta) d\Delta & \text{при } \frac{1}{2} \xi_1 \leq \xi \leq \xi_1, \end{cases} \quad (1)$$

где $\rho(\xi + \Delta)$ — вероятность перехода электрона с энергетического уровня $\xi + \Delta$. Рис. 1, а поясняет описанный процесс.

Энергия оже-электрона E в этом случае дается выражением

$$E = E_A - 2(\xi + \varphi),$$

где E_A — энергия внутреннего уровня, φ — работа выхода вещества.

Величины $\rho(\xi + \Delta)$ и $\rho(\xi - \Delta)$ зависят от плотности состояний при энергиях $(\xi + \Delta)$ и $(\xi - \Delta)$, от плотности конечных состояний и от матричного элемента перехода:

$$\left\langle \psi_f \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_i \right\rangle,$$

где ψ_i — волновая функция начального состояния, ψ_f — волновая функция конечного состояния с двумя дырками и эмитированным электроном.

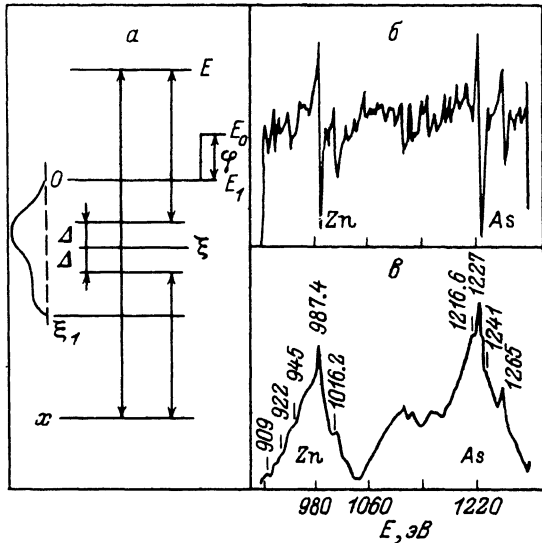


Рис. 1. Схема формирования оже-линий с учетом валентных электронов (а), высоковольтный участок оже-спектра с поверхности $ZnAs_2$ после ее очистки (б), интегрированный оже-спектр, содержащий высоковольтные пики Zn и As (в).

Если пренебречь зависимостью от плотности конечных состояний на том основании, что энергия оже-электронов велика, и предположить, что матричный элемент перехода постоянен в пределах зоны, то уравнение (1) можно рассматривать как самосвертку плотности состояний. Это позволяет использовать переходы типа AVV для определения плотности состояний в исследуемом образце, а переходы ABV непосредственно дают распределение плотности занятых состояний. Контуры линий AVV будут иметь ширину $2\xi_1$, а линий ABV — ξ_1 .

В данной работе при получении информации о распределении плотности состояний в валентной зоне и структуры валентной зоны соединений CdP_2 , ZnP_2 , CdP_4 и $ZnAs_2$ использовались оже-линии, обусловленные оже-переходами с участием валентных электронов. Для P — это переход при 120 эВ $L_{1,2}VV$, для Zn — при 991 эВ L_3VV , для Cd — при 396 эВ M_5VV и для As — при 1230 эВ.

Получение истинной формы оже-линий из экспериментальных спектров связано с определенными трудностями. Во-первых, необходимо экспериментальный оже-спектр из дифференциальной формы перевести в интегральную и вычистить из него интенсивный фон истинно вторичных и рассеянных электронов. Кроме того, необходимо исключить искажения истинной формы оже-линии, связанные с приборным уширением, с уширением вследствие неупругого рассеяния оже-электронов при их движении к эмитирующей поверхности. Провести такую обработку экспериментального спектра без привлечения ЭВМ невозможно. В данной работе использовалась система автоматизации оже-спектрометра УВВПЧ-100-001 с модернизированной программой математической обработки оже-спектра. Программа состоит из следующих этапов обработки спектра: интегрирование экспериментального спектра; построение путем многократного сглаживания проинтегрированной кривой медленного меняющегося фона вторичных электронов; вычитание фона из интегрированного оже-спектра; построение функции уширения $B(E)$; расчет истинной формы оже-линии.

В качестве функции уширения $B(E)$, учитывающей искажения оже-линии за счет аппаратного уширения, в данной работе использовался пик упругоотраженных электронов. Обоснование такого выбора было проведено авторами работы [10].

При известной функции уширения $B(E)$ истинная форма оже-линии $N(E)$ связана с экспериментальной $A(E)$ через интеграл свертки:

$$A(E) = \int_{-\infty}^{\infty} B(E-y) N(y) dy. \quad (2)$$

При этом на функцию уширения накладывается условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} B(E) dE = 1,$$

что равносильно условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} A(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} N(E) dE,$$

т. е. количество оже-электронов, определяемое из экспериментальной кривой, равно количеству электронов, определяемому из истинной оже-линии. Для определения $N(E)$ из интегрального уравнения (2) использовался итерационный метод [10]. Идея метода заключается в том, что в качестве первого приближения для искомой функции используется экспериментальная линия. Если к ней применить интеграл свертки с той же функцией уширения, то получится новая функция

$$A_1(E) = \int_{-\infty}^{\infty} B(E-y) A(y) dy.$$

Если предположить, что

$$A_1(E) - A(E) = A(E) - N_1(E),$$

то

$$N(E) = A(E) - [A(E) - A_1(E)].$$

Применив эту процедуру i раз, на i -м шаге получим

$$N_{i+1} = N_i + (A(E) - N_i B).$$

Следуя авторам [11], считаем, что критерием достаточности числа итераций, приводящих с достаточной точностью к решению, служит выражение

$$\overline{\Delta N} = \left[\sum (N_{i+1} - N_i)^2 \right]^{1/2},$$

когда $\overline{\Delta N}$ становится соизмеримой с точностью записи спектра. Обычно число итераций не превышает 20. (Программа расчета неуширенной оже-линии была составлена на языке программирования «Паскаль»).

При анализе соединений $A^{II}B^V$ в оже-процесс, возбужденный электронным ударом, вовлечены M -электронные слои атомов цинка, мышьяка и фосфора, в соединениях кадмия — N -электронные слои кадмия.

Электронные состояния этих уровней, согласно работам [12, 13], принимают участие в образовании валентных зон.

В ZnP_2 нижняя часть валентной зоны сформирована из $3p$ -состояний фосфора с примесью $4s$ -состояний цинка, остальная часть валентной зоны образована $3s$ -состояниями фосфора и $3d$ -состояниями цинка. В фосфидах кадмия валентная зона, согласно работе [12], сформирована из $4d$ -состояний Cd и $3s$ -состояний фосфора.

Информации о формировании валентной зоны диарсенида цинка в литературе нет, тем не менее можно предположить, что аналогично рассмотренным материалам $3d$ -состояния цинка и мышьяка участвуют в формировании валентной зоны.

По данным работ [12, 13] и экспериментальным спектрам в области $E > E_p$ [14, 15], общая ширина валентной зоны каждого из перечисленных материалов лежит в пределах 10—20 эВ. Учитывая это обстоятельство, можно предположить, что энергия взаимодействия двух дырок в конечном состоянии меньше, чем удвоенная ширина валентной полосы, и, согласно [1-3, 9], оже-линия является зоноподобной и определяется распределением в валентной зоне плотности занятых состояний.

При проведении исследований кристалл через шлюзовое устройство помещался в сверхвысоковакуумную камеру. Снимался оже-спектр исходной поверхности. Затем поверхность кристалла подвергалась очистке путем бомбардировки ее ионами аргона и последующим прогревом. Контроль за процессом очистки проводился по уменьшению оже-пика углерода. Прогрев кристалла проводился в стороне от анализатора с тем, чтобы избежать случайного напыления на его электроды, электроды электронной пушки атомов или молекул исследуемого кристалла. После прогрева кристалл вновь устанавливался перед анализатором энергии и производилась запись оже-спектров в тех диапазонах энергии, которые содержат оже-пики элементов исследуемого кристалла. На рис. 1, б показаны два участка оже-спектра $ZnAs_2$ — относительно низковольтный и высоковольтный. Каждый из этих участков сформирован оже-переходами Zn и As. Для анализа выбраны пики цинка и мышьяка, так как они имеют зоноподобный характер, с учетом режима работы электронной пушки (при этих энергиях нет трудностей с получением аппаратной функции оже-спектрометра).

На рис. 1, в показан проинтегрированный участок оже-спектра $ZnAs_2$, содержащий все высоковольтные пики Zn и As.

Наиболее интенсивный пик цинка $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ — при энергии 989 эВ и пик мышьяка $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ — при энергии 1228 эВ. По спектру определялись границы расположения оже-пиков. После этого в установленных границах вновь записывались выбранные для анализа оже-пики. На рис. 2, а, б показаны оже-линии Zn и As, записанные в оперативную память ЭВМ с накоплением при десятикратной записи. Эта процедура позволяет существенно улучшить соотношение сигнал—шум. Полученный оже-спектр записан в архив на гибкий магнитный диск и использовался в дальнейшем при математической обработке. На рис. 2, в, г представлены оже-линии $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ цинка и мышьяка после интегрирования и вычитания фона. Интегрирование спектра производится методом трапеций, вычитание фона основано на методе, предусматривающем многократное сглаживание спектра и вычитания из исходного.

Интегрированные оже-линии цинка и мышьяка в $ZnAs_2$ имеют каждая по два максимума: Zn — при энергиях 971 и 989.7 эВ, As — при энергиях 1210 и 1226.7 эВ. Эти линии содержат в себе аппаратное уширение, от которого при анализе оже-линии прежде всего необходимо избавиться. Восстановление «истинной» формы оже-линии производится с использованием метода обратной свертки. При этом в качестве аппаратной функции (или функции уширения) используется интегрированный пик упруго отраженных электронов, записанный при энергии исследуемого пика, с той же величиной модуляции отклоняющего потенциала.

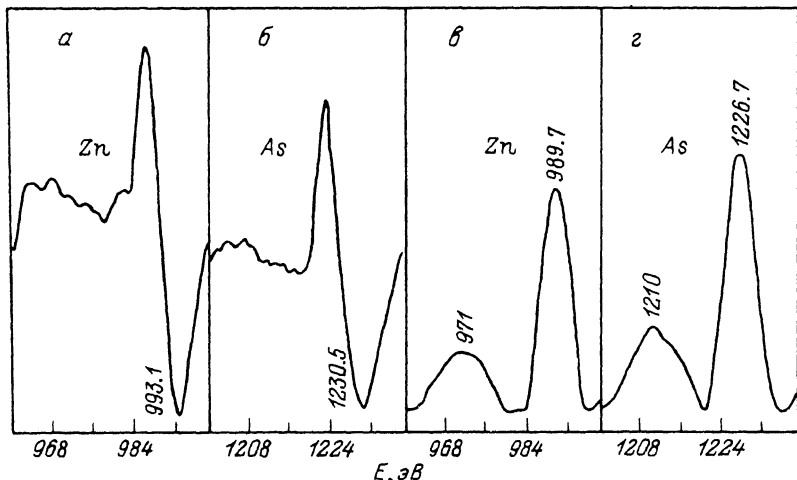


Рис. 2. Оже-линии Zn (993 эВ) и As (1230 эВ), записанные в оперативную память ЭВМ с 10-кратным накоплением (а, б), оже-линии Zn и As после интегрирования и вычитания фона (в, г).

На рис. 3 представлена картина, которая выводится на экран дисплея ЭВМ в процессе проведения расчета. В левом верхнем углу картины строится номограмма, отражающая сходимость решения. По ней определяется, достаточно ли число выбранных итераций для получения решения с заданной точностью. В левой нижней части изображена функция спектрометра, рядом с ней — необработанная оже-линия, над ней изображается восстановленная оже-линия после каждой итерации. Восстановленная оже-линия может быть либо записана на гибкий магнитный диск и использована в дальнейшем, например, при сравнении с восстановленными оже-пиками этих же элементов в других соединениях, либо выведена на графопостроитель в необходимом масштабе.

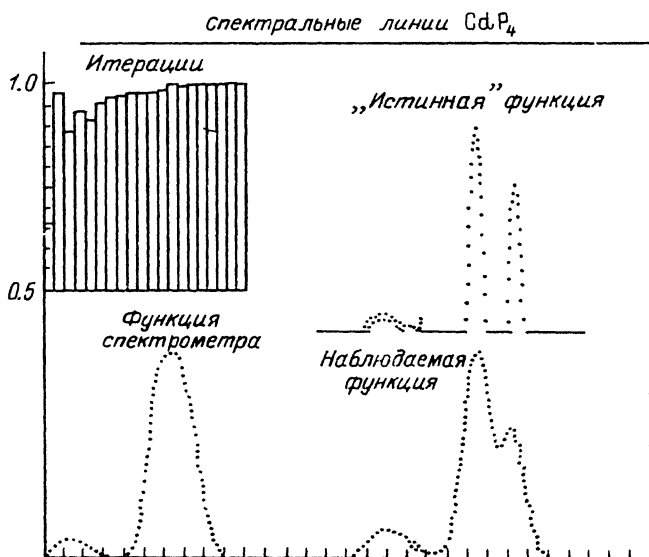


Рис. 3. Картина изменения функции оже-линий на экране дисплея ЭВМ в процессе проведения расчета.

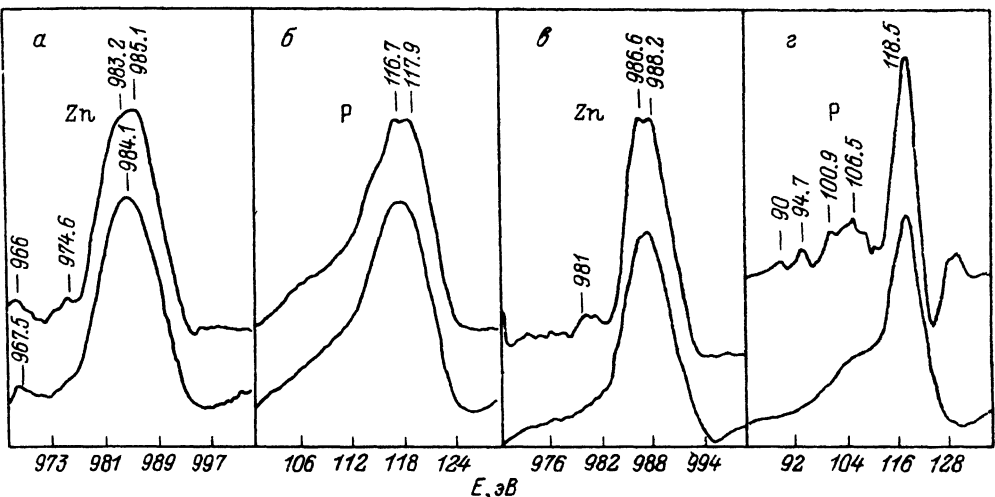


Рис. 4. Исходные и восстановленные оже-линии элементов в соединениях $ZnP_2(D_4^8)$ (а, б) и $ZnP_2(C_5^b)$ (в, г).

На рис. 4—6 изображены восстановленные оже-линии элементов кристаллов $ZnP_2(C_5^b)$, $ZnP_2(D_4^8)$, CdP_2 , CdP_4 и $ZnAs_2$, там же для сравнения изображены необработанные оже-линии. Обработка приводит к сужению пиков и выявлению особенностей, которые в измеренных кривых проявлялись очень слабо из-за аппаратного уширения. Поскольку, как отмечалось выше, оже-линии являются зоноподобными, их контур определяется энергетической структурной валентной зоны.

Если вероятность оже-перехода не зависит от конечного состояния с двумя дырками, эмитированным электроном в валентной зоне и от плотности конечных состояний на том основании, что энергия оже-электрона достаточно велика, и

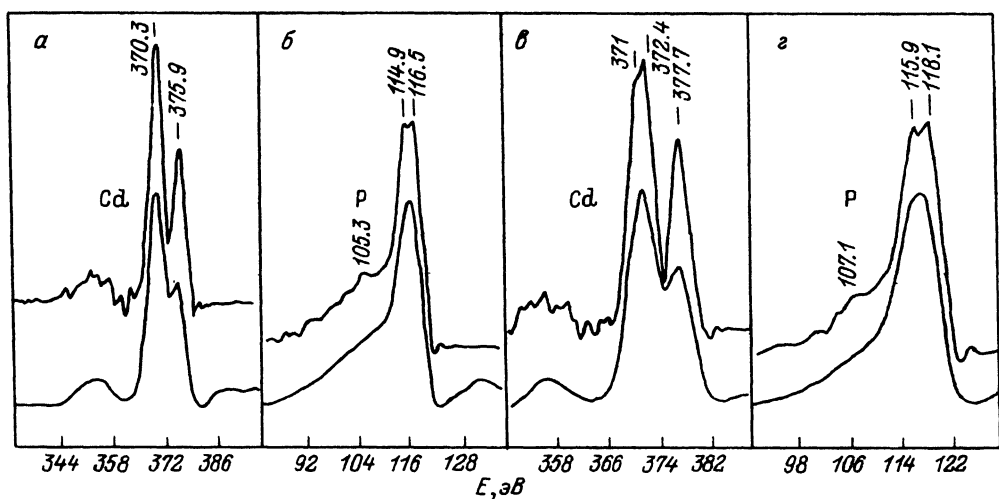


Рис. 5. Исходные и восстановленные оже-линии элементов в соединениях CdP_2 (а, б) и CdP_4 (в, г).

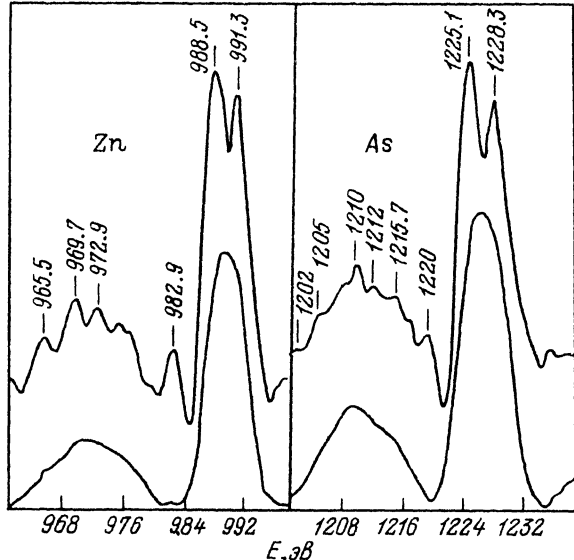


Рис. 6. Исходные и восстановленные оже-линии элементов в соединениях $ZnAs_2$.

если предположить, что матричный элемент перехода постоянен по всей зоне, то контур оже-линии представляет собой самосвертку плотности занятых состояний. Контур оже-линии в этом случае имеет удвоенную ширину валентной зоны. Обработанные оже-спектры мы сравниваем с рентгеновскими эмиссионными спектрами этих материалов. Эти спектры отражают зонную структуру материалов и по ним выделяется вклад определенных электронных состояний в формирование валентной зоны.

В элементарной ячейке ZnP_2 (D_4^8) содержится 24 атома, валентная полоса, состоящая из 48 энергетических зон, имеет сложное строение [14-17]. Это приводит к сложной структуре рентгеновских и оже-спектров. На рис. 7, А представлены результаты расчета зон ZnP_2 (D_4^8) методом псевдопотенциала и рентгеновские спектры, полученные в работе [18]. Было установлено, что основное влияние на зонный спектр оказывает псевдопотенциал фосфора. Вычисление энергетических зон проведено в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна Γ (000), Z ($00 \frac{\pi}{c}$)

A ($\frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a}$) и др. Полная ширина валентной полосы их рентгеновских спектров равна (15.6 ± 0.4) эВ. Расчеты зонной структуры, рентгеновские спектры и оже-спектры (рис. 7) хорошо согласуются. Характерной особенностью полученных результатов является то, что зонный спектр содержит весьма близко расположенные энергетические уровни в актуальных точках зоны Бриллюэна. Такое «сгущение» энергетических зон приводит к появлению особенностей в плотности состояний, которые обнаруживаются в экспериментальных оже- и рентгеновских спектрах.

Сопоставление оже-спектров с рентгеновскими подтверждает, что валентная полоса имеет особенности плотности состояний, проявляющиеся в виде двух групп оже-пиков: 966 (967.5) и 983.2 (985.1) эВ атомов цинка и 116.7 (117.9) эВ атомов фосфора (рис. 4 и 7). Низкоэнергетические особенности обусловлены S -состояниями фосфора и P -состояниями цинка. Верхняя часть валентной полосы образована P - и S -состояниями фосфора и значительной долей S -состояний цинка. Следовательно, верхние группы валентных зон $V_a - V_b$ расщеплены на

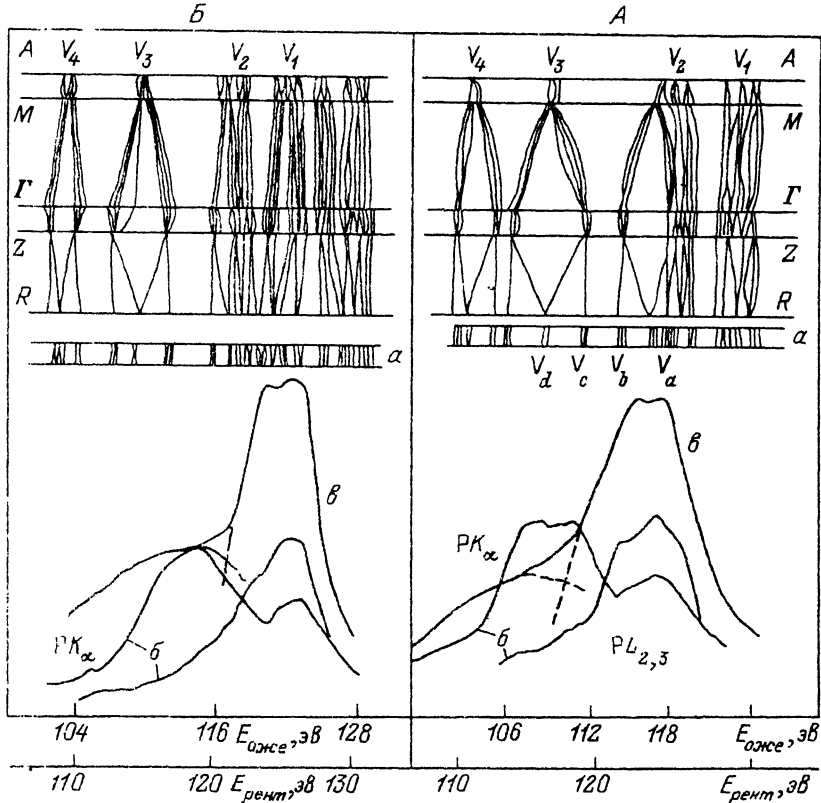


Рис. 7. Структура энергетических зон $\text{ZnP}_2(D_4^8)$ (А) и CdP_2 (Б), рассчитанная методом псевдопотенциала [13,17], рентгеновские K_α - и $L_{2,3}$ -линии фосфора (β) [16] и восстановленная $L_{2,3}$ VV оже-линия фосфора в $\text{ZnP}_2(D_4^8)$ и CdP_2 (δ).

1.2—1.9 эВ, т. е. на среднюю величину P -, S -состояний фосфора и S -состояний цинка. В более широком энергетическом интервале расположена группа зон V_c и V_b , энергетические интервалы V_b-V_c и V_c-V_d равны 8.6 эВ.

Результаты расчетов энергетической зонной структуры тетрагонального CdP_2 представлены в работе [17]. Кристаллический псевдопотенциал конструировался как сумма по решетке атомных псевдопотенциалов, при этом псевдопотенциал Cd задавался таким же, как в CdTe . Псевдопотенциал фосфора определялся так же, как в $\text{ZnP}_2(D_4^8)$ [16].

Вычисление энергетических уровней проводилось в тех же точках зоны Бриллюэна, что и для $\text{ZnP}_2(D_4^8)$. Зонная структура приведена на рис. 7, Б. Валентная полоса состоит из 4 разрешенных групп полос, сгруппированных 48 подзонами, особенно наглядно это видно в точке А зоны Бриллюэна. Полная ширина рассчитанной валентной зоны составляет 19.72 эВ. Величины разрешенных подзон: $E_1 = 3.07$, $E_2 = 3.55$, $E_3 = 3.88$, $E_4 = 2.48$ эВ; запрещенных зон внутри валентной зоны: $E_1^3 = 1.25$, $E_2^3 = 2.48$, $E_3^3 = 2.75$ эВ. Сложный характер валентной полосы CdP_2 также приводит к сложному распределению плотности состояний в валентной полосе и появлению структуры в рентгеновских и оже-спектрах.

На рис. 7, Б показаны совмещенные рентгеновские и оже-спектры фосфора в CdP_2 (использовать для этих целей линии кадмия сложно, так как трудно разделить наложенные друг на друга линии M_4VV и M_5VV). В оже-линиях

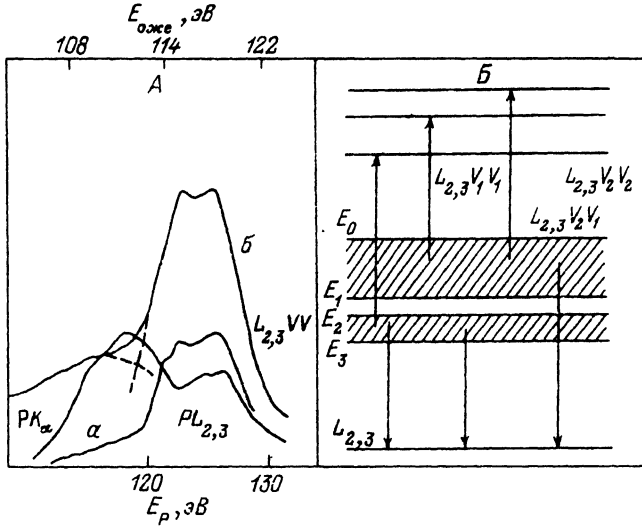


Рис. 8.

А — рентгеновские K_{α} - и $L_{2,3}$ - полосы фосфора в CdP_4 (а) [18], восстановленная $L_{2,3}VV$ оже-линия фосфора в CdP_4 (б); Б — схема оже-процесса при формировании $L_{2,3}VV$ -линии фосфора в соединениях $ZnP_2(D_3^3)$, CdP_2 или CdP_4 .

фосфора они проявляются в виде пиков, сформированных с участием валентных электронов при 105.3, 114.9, 116.5 эВ.

Ширина основного оже-пика фосфора по основанию равна ~ 12 эВ. Полную ширину оже-линии трудно оценить с приемлемой точностью из-за уширения низковольтного, слабого по интенсивности, оже-пика. Максимумы основных оже-пиков фосфора отстоят друг от друга на ~ 11.6 эВ, что хорошо согласуется с рентгеновскими эмиссионными линиями и с рассчитанными энергетическими зазорами между зонами E_1 , E_2 , E_3 .

Величина расщепления группы зон ($V_1 - V_2$) ($E_1^3 - E_2^3$) равна 1.23 [17], а по данным оже-линий — 1.6 эВ (рис. 5). Энергетическое расстояние зон ($V_2 - V_3$) ($E_2^3 - E_3^3$) по данным [17] равно 12.3, а по нашим результатам — 11.6 эВ.

Расчеты зонной структуры для CdP_4 , аналогичных тем, что сделаны для CdP_2 , $ZnP_2(D_3^3)$ или Zn_3P_2 , до сих пор не проведено. Рентгеновские эмиссионные линии для CdP_4 приведены в работе [18] и показаны на рис. 5 и 8 вместе с оже-линиями фосфора ($L_{2,3}VV$).

Характер рентгеновских эмиссионных линий PK_{α} и $L_{2,3}$ у CdP_4 весьма близок к соответствующим линиям CdP_2 , хотя и имеются небольшие отличия в интенсивностях отдельных особенностей. Оже-линия фосфора $L_{2,3}VV$ в CdP_4 также мало отличается от соответствующей линии в CdP_2 . Это указывает на то, что структура валентной зоны CdP_4 близка к структуре валентной зоны CdP_2 .

Верхняя валентная полоса CdP_4 расщеплена на 22.3 ($V_1 - V_2$), а группы зон $V_2 - V_3$ расщеплены на 6.7—8.8 эВ (рис. 5).

Количественные расчеты энергетических зон для моноклинных $ZnP_2(C_{2h}^5)$ и $ZnAs_2$ не выполнены, рентгеновские эмиссионные спектры также не известны. Сравнение оже-линий фосфора $L_{2,3}VV$ и оже-линии цинка $L_{2,3}VV$ в $ZnP_2(C_{2h}^5)$ (рис. 4) с соответствующими линиями в $ZnP_2(D_3^3)$ обнаруживает их меньшую энергетическую ширину. Ширина основных пиков цинка и фосфора в $ZnP_2(C_{2h}^5)$ по основанию составляет ~ 10 эВ. Так как формирование этих линий происходит с участием электронов верхней подзоны валентной зоны, можно ожидать, что энергетическая ширина этой подзоны не более 10 эВ.

В формировании «слабых» пиков по интенсивности и широким по энергетическому интервалу оже-пиков Zn и P при более низких энергиях участвуют электроны более глубоких подзон валентной зоны. Энергетические положения максимумов оже-линий показаны на рис. 4. Они определяют относительное расположение максимумов плотностей состояний в валентной зоне.

Верхняя валентная полоса ZnP_2 (C_{2h}^5) расщеплена на две группы зон $V_1 - V_2$ с энергетическим расстоянием 1.6 эВ. Кроме того, могут быть энергетические группы зон V_3, V_4 с расстояниями 5.6 ($V_2 - V_3$) и 12.0 эВ ($V_1 - V_3$) (рис. 4).

Оже-линии Zn и As для $ZnAs_2$ приведены на рис. 6. В формировании этих линий участвуют электроны уровня L_3Zn и As и электроны валентной зоны (переход $L_{2,3}VV$). По форме, энергетическому расстоянию между особенностями оже-линии цинка и мышьяка весьма близки. Валентная полоса $ZnAs_2$, по-видимому, состоит не менее чем из двух подзон, максимумы плотностей занятых состояний которых разделены энергетическим промежутком ~ 17 эВ. Верхняя часть валентной полосы имеет два максимума ($V_1 - V_2$), различающихся по энергетическому положению на 3 эВ. Они, возможно, обусловлены отличием в положении максимума плотности занятых состояний сформированного уровня цинка от максимума плотности занятых состояний формируемого уровня мышьяка.

Как отмечалось выше, в оже-спектрах фосфора $L_{2,3}VV$ в ZnP_2 (D_4^8), CdP_2 и CdP_4 проявляются два пика с различными амплитудами. Низковольтный пик оже-линии фосфора имеет небольшую по сравнению с основным пиком амплитуду и более размыт, чем соответствующий пик в рентгеновском спектре. Близость значений ширины более интенсивного оже-пика фосфора с эмиссионными рентгеновскими спектрами нельзя объяснить в рамках простой модели LVV -переходов (когда оже-линия является самосверткой плотности состояний в валентной зоне, не имеющей подзон, и имеет ширину, дважды превышающую ширину валентной зоны), и при объяснении полученной формы оже-пика необходимо принять иную модель оже-процесса.

Объяснить особенности оже-линии фосфора можно, если предположить следующее.

1. Валентная зона исследуемых кристаллов состоит из двух основных подзон: «верхней» V_1 и «нижней» V_2 .

2. Вероятность переходов на внутренние уровни $L_{2,3}$ фосфора больше у электронов, находящихся в нижней подзоне V_2 , сформированной главным образом $3S$ -состояниями фосфора. Существование подзон в валентной зоне ZnP_2 , CdP_2 , Zn_3P_2 предсказывается расчетами зонной структуры [12, 13, 17]. При этих предположениях контур оже-линии может быть записан в следующем виде:

$$N(E) = \begin{cases} N_1(E) & \text{при } E_3 \leq E \leq E_2, \\ N_2(E) + N_3(E) & \text{при } E_0 \leq E \leq E_1, \end{cases}$$

где $N_1(E)$ сформировано участием в оже-процессе лишь электронов подзоны V_1 ; $N_3(E)$ сформировано участием в оже-процессе лишь электронов подзоны V_2 ; $N_2(E)$ сформировано переходами $L_{2,3}VV$.

На рис. 8 представлены оже-процессы при формировании указанных линий.

Если предположить, что в пределах каждой подзоны выполняются условия простой модели LVV -переходов, то $N_1(E)$ представляет собой самосвертку распределения плотности состояний в нижней подзоне V_2 и имеет ширину, дважды превышающую ширину подзоны. $N_2(E)$ в этом случае — свертка распределения плотности состояний в верхней подзоне V_1 с распределением плотности состояний в нижней подзоне V_2 , и в случае, когда ширина нижней подзоны много меньше ширины верхней подзоны, контур оже-линии и ее ширина близки к распределению плотности состояний в верхней подзоне.

Используя приведенную модель, можно объяснить существование двух максимумов на оже-линии фосфора у всех исследованных фосфидов наличием в валентной зоне двух, разделенных энергетическим промежутком, подзон. Более интенсивный пик представляет верхнюю подзону, менее интенсивный — нижнюю. «Размытость» второго пика обусловлена самосверткой плотности состояний, а его ширина соответствует удвоенной ширине нижней подзоны. Интенсивный пик вызван $L_{2,3}V_1V_2$ -переходом и является сверткой функции распределения плотности состояний в V_1 с функцией распределения плотности состояний в V_2 .

Удовлетворительное согласие контуров оже-линии фосфора с рентгеновскими эмиссионными линиями фосфора (кроме энергетического края, где сказывается размытость оже-линии) означает, что оже-пик, связанный с верхней подзоной, имеет незначительное уширение. Это возможно в силу того, что нижняя подзона имеет значительно меньшую ширину, чем верхняя. Такой вывод согласуется с расчетами зонных схем, приведенных в работах [12-17].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Из анализа формы и энергетического положения особенностей оже-линий фосфора в соединениях ZnP_2 (D_4^8), CdP_2 , CdP_4 выявлено, что они согласуются с особенностями рентгеновских эмиссионных линий фосфора в этих соединениях с рассчитанными зонными схемами тетрагональных ZnP_2 и CdP_2 .

2. Анализ оже-линий фосфора и кадмия в CdP_4 , а также сравнение оже-линии фосфора с рентгеновскими эмиссионными линиями $PL_{2,3}$ и PK_α CdP_2 указывают на близость энергетической структуры валентной зоны CdP_4 к структуре валентной зоны CdP_2 .

3. В кристаллах ZnP_2 (C_{2h}^5) валентная зона имеет не менее двух подзон, максимумы плотностей занятых состояний в которых разделены ~ 1.6 эВ. Верхняя подзона имеет ширину не более 10 эВ.

4. Оже-линии цинка и мышьяка в $ZnAs_2$ по форме, энергетическому состоянию между особенностями совпадают друг с другом. Валентная зона $ZnAs_2$ также имеет не менее двух подзон, максимумы плотностей занятых состояний в которых разделены энергетическим промежутком ~ 17 эВ. В верхней подзоне имеются два максимума плотности состояний, различающиеся по энергетическому положению на ~ 3 эВ, что может быть объяснено отличием в положении максимума плотности состояний, сформированного уровнями цинка, от максимума плотности состояний, сформированного уровнями мышьяка.

5. Близость энергетической ширины основной оже-линии фосфора в соединениях ZnP_2 , CdP_2 , CdP_4 к ширине рентгеновских эмиссионных спектров фосфора объясняется в рамках предположенной модели оже-процесса с участием электронов не менее чем из двух энергетических подзон валентной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Соболева Н. А. // УФН. 1973. Т. 8. В. 2. С. 331—353.
- [2] Кондратов В. Е. // Оптика фотокатодов. М., 1976. С. 86—101.
- [3] Белл Р. Эмиттеры с отрицательным электронным средством. М., 1978. 300 с.
- [4] Weber R. E., Jonson A. L. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40 N 1. P. 314—318.
- [5] Dearnaley G. // Ion implantation, «VIDE». 1974. V. 29. N 174. P. 401—406.
- [6] Shimizu R., Ishimizu S. // Tojata Fondation Research Report. Osaka, 1981. V. 1-006. N 76. P. 175—181.
- [7] Ichimizu S., Shimizu R // Surf. Sci. 1981. V. 13. N 112. P. 386—389.
- [8] Mularic W. M., Peric W. I. // Surf. Sci. 1971. V. 3. N 26. P. 125—141.
- [9] Ауслендер В. Л., Минченков Г. В. // ЖТФ. 1966. Т. 34. В. 11. С. 2064—2069.
- [10] Van Cittertu P. H. // Z. Phys. 1931. V. 7. N 69. P. 298—301.
- [11] Кардона М. Модуляционная спектроскопия / Под ред. А. А. Каплянского. М., 1972. 416 с.
- [12] Домашевская Э. П., Угай Я. А., Гуков О. Я. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 6. С. 1652—1655.
- [13] Бунины М. А., Гусатицкий А. И., Минин В. И., Польгалов Ю. И., Поплавной А. С., Тупицын В. Е. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 8. С. 1617—1618.
- [14] Сырбу Н. Н. Оптикоэлектронные свойства соединений группы $A^{II}B^V$. Кишинев, 1983. 154 с.

- [15] Гринберг Я. Х., Соболев В. В., Лазарев В. Б., Шевченко В. Я. Полупроводниковые соединения группы A^2B^5 . М., 1978. 255 с.
- [16] Nefedov V. I., Saliu Ya. A., Domashevskaja E. P., Ugai Ya. A., Terenkhev V. A. // I. Electron. Spectr. 1976 N 6. P. 231—138.
- [17] Тупицын В. Е., Польшгалов Ю. И., Поплавной А. С., Ратнер А. М. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 12. С. 2414—2416.
- [18] Domanshevskaja E. P., Terenkhev V. A., Ugai Ya. A. // Proc. I Int. Symp. Phys. a. Chem. II—V Comp. 1980. Mogilany. Poland, P. 225—234.

Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо

Получена 18.10.1991
Принята к печати 31.10.1991
