

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ CdS, InP, InPS₄, CuGaS₂, AgGaS₂

© А.А.Лаврентьев, И.Я.Никифоров, А.Б.Колпачев, Б.В.Габрельян

Донской государственный технический университет,
344010 Ростов-на-Дону, Россия
(Поступила в Редакцию 5 апреля 1995 г.
В окончательной редакции 6 марта 1996 г.)

Экспериментально, методом рентгеновской спектроскопии, и теоретически, с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала, исследовано электронно-энергетическое строение алмазоподобных полупроводников CdS, InP, InPS₄, CuGaS₂ и AgGaS₂. Найдено распределение по энергии валентных электронных состояний и предложено объяснение некоторых особенностей химической связи в этих соединениях. В верхней части валентной полосы CdS, InPS₄, CuGaS₂ и AgGaS₂ велика доля *p*-состояний S, а в InP — *p*-состояний P, взаимодействующих с валентными состояниями соответствующих партнеров этих элементов по соединению. Сделан вывод о преобладании ковалентной составляющей в химической связи In-P в InP, в то время как в связи Cd-S в CdS и, особенно, в связи P-S в InPS₄ наряду с ковалентной имеется также значительная доля ионной составляющей. В верхней части валентной полосы CuGaS₂ и AgGaS₂ обнаружено значительное смешивание (гибридизация) заполненных *d*-состояний благородного металла (Cu, Ag) и делокализованных *p*-состояний серы, что, несомненно, связано с ковалентным характером химической связи атома S и атома благородного металла. Вместе с тем, трехгорбое расщепление по энергии *p*-состояний S и *d*-состояний благородного металла указывает на резонансный характер их взаимодействия.

Настоящая работа продолжает цикл работ по экспериментальному и теоретическому исследованию алмазоподобных полупроводников. Ранее были исследованы хорошо известные с точки зрения электронно-энергетической структуры (ЭЭС) алмаз (см., например, монографию [1]) и соединение BN с решеткой типа сфалерита [2,3]. В этой работе исследуются бинарные, хорошо изученные [1] соединения со структурой сфалерита CdS и InP, а также тройное соединение InPS₄, имеющее структуру дефектного халькопирита [4] и почти не изученное с точки зрения ЭЭС. Исследованы также соединения типа A^{IV}B^{III}C₂^{VI} со структурой халькопирита (который является сверхрешеткой сфалерита [1,4]): AgGaS₂ [5,6] и CuGaS₂ [7-9]. Несмотря на то, что эти соединения известны уже давно, строение их электронно-энергетических полос и особенности химической связи исследованы недостаточно, и требуется совместное применение экспериментальных и теоретических методов для изучения этой проблемы.

Важнейшие физические свойства многих соединений определяются характером взаимодействия состояний их электронной подсистемы [1]. К особенно интересным результатам приводит взаимодействие локализованных состояний с делокализованными валентными состояниями (ширина их электронно-энергетических полос обычно существенно отличаются), вызывающее их гибридизацию и возмущение структуры электронно-энергетических полос [10,11]. При перекрывании по энергии таких полос взаимодействие состояний в некоторой области зоны Бриллюэна носит резонансный характер. Это явление, названное $d-s$, p -резонансом в твердом теле, имеет достаточно общий характер и хорошо наблюдается на рентгеновских спектрах серы, особенно в сульфидах меди и серебра [12,13]. С ним, в частности, связано резкое уменьшение ширины запрещенной полосы E_g в соединениях типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$, содержащих атомы благородных элементов, по сравнению с их бинарными аналогами [13,14].

Выбранный для расчета ЭЭС теоретический метод — кластерная версия приближения локального когерентного потенциала, — предложенный Джорджи [15], ранее с успехом применялся для расчета ЭЭС сплавов (структура A15) [16] и карбидов (структура NaCl) [17], а также для алмазоподобных полупроводников [2,3], имеющих более рыхлую кристаллическую структуру. Во всех этих случаях применение приближения muffin-tin (MT) при построении кристаллического потенциала оказалось вполне достаточным для получения теоретических локальных плотностей состояний, хорошо коррелирующих с результатами экспериментальных рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров.

В этой работе рассчитанные кривые плотности состояний исследуемых соединений сравниваются с рентгеновскими спектрами, полученными также в настоящей работе и взятыми из литературы рентгеноэлектронными спектрами (РЭС). Получено подтверждение пригодности метода расчета для алмазоподобных полупроводников с непростой по сравнению с алмазом и VN электронной подсистемой, что особенно важно для $CuGaS_2$ и $AgGaS_2$, когда заполненные $Cu 3d$ - и $Ag 4d$ -оболочки образуют состояния у вершины валентной полосы и сложным образом взаимодействуют с p -состояниями аниона.

1. Метод расчета

Приближение локального когерентного потенциала [15] основано на формализме метода функций Грина и является обобщением этого метода на случай неупорядоченных систем.

В настоящей работе для расчета локальных плотностей электронных состояний (ЛПЭС) исследуемых соединений в MT-приближении, так же как и в методе функций Грина, использовалось разложение одноузельных T -матриц и функции Грина свободного электрона по сферическим гармоникам $Y(r)$ внутри MT-сфер каждого атома.

Для нахождения полной T -матрицы, которая вычислялась каждый раз, когда в центре кластера помещался атом конкретного типа, необходимо учесть многократное рассеяние электронной волны на узлах кристаллической решетки и найти величины T^{nn} , которые в свою оче-

редь выражаются через одноэлементные матрицы рассеяния $t_l^n(E)$. Величина $t_l^n(E)$ имеет смысл l -го компонента матрицы рассеяния электрона на потенциале, находящемся в n -м узле кристаллической решетки, и связана с фазой рассеяния на соответствующем узле. Фазу рассеяния можно найти, зная потенциал, который создает атом конкретного типа, выступающий в роли рассеивателя.

Кристаллический потенциал строился на основе MT -приближения для кристаллической решетки с базисом [18]. Детали расчета можно найти также в наших работах [2,3,16,17]. Внутри MT -сфер потенциал вычислялся как сумма кулоновского, обменного (по Слэтеру), и потенциала Маделунга, которые усреднялись сферически-симметричным образом, при этом учитывались вклады от соседних атомов до шестнадцатой координационной сферы включительно. При нахождении обменной части кристаллического потенциала по Слэтеру параметр брался равным 0.67.

В области между MT -сферами кристаллическая электронная плотность и потенциал усредняются объемным образом и определяются из условия электронейтральности элементарной ячейки.

Использовались следующие критерии для выбора конкретных значений радиусов атомных сфер: 1) MT -сферы различных атомов не должны перекрываться; 2) скачок потенциала на границах MT -сфер должен быть минимальным.

Для вычисления ЛПЭС достаточно рассчитать диагональные по номеру узла элементы $T_{lm}^{00,A}$, где $n = 0$ показывает, что рассматривается рассеяние на центральном узле кластера.

Тогда плотность электронных состояний равна

$$n_l^A(E) = -\frac{\sqrt{E}}{\pi} \int_0^{r_{ws}} \left\{ R_l^A(E, r) \right\}^2 dr \frac{\text{Im} T_r T_{lm}^{00,A}}{\text{Im} t_l^A(E)},$$

где l — орбитальное квантовое число, $R_l^A(E, r)$ — радиальная волновая функция атома A , $T_{lm}^{00,A}(E)$ — матричный элемент оператора рассеяния, r_{ws} — радиус ячейки Вигнера-Зейтца.

2. Эксперимент

В соединениях CdS, InP, InPS₄, CuGaS₂ и AgGaS₂ на спектрографе ДРС-2 с фоторегистрацией получены рентгеновские флуоресцентные K -полосы и K -спектры поглощения серы (S) и фосфора (P) с разрешением 0.2 eV. Первичные $L_{2,3}$ -полосы P и S в соединениях InPS₄, CuGaS₂ получены с разрешением около 0.4 eV на спектрометре РСМ-500 с безмасляной системой откачки.

Спектры K - и L -серий S и P совмещались в единой энергетической шкале по энергии $K\alpha_1$ -линии соответственно S или P. Для совмещения рентгеновских спектров S и P в InPS₄ на рентгеноэлектронном спектрометре были определены энергии внутренних $2p$ -уровней S и P в этом соединении. Рентгеновские K -спектры S и P исправлялись также на ширину внутреннего K -уровня и аппаратное искажение, чтобы затем по пересечению прямой, аппроксимирующей коротковолновый

спад исправленной SK -полосы, с осью абсцисс определить верхнюю валентной полосы E_v , выбранную за нуль шкалы энергии. На рис. 1-5, однако, приведены неисправленные рентгеновские спектры S и P , чтобы исключить связь полученных на них элементов тонкой структуры с указанным выше исправлением.

В целом K -полоса серы отражает распределение по энергии парциальных p -состояний серы [19], и поэтому ее основной максимум A (рис. 1-5) для всех исследуемых соединений определяет энергетическое положение основной части этих состояний в валентной полосе. Остальные элементы структуры SK -полосы можно связать с примесью Sp -состояний к парциальным состояниям других атомов-партнеров серы в соединении, что является проявлением гибридизации электронных состояний, обусловленной взаимодействием атомов в химическом соединении (такое объяснение успешно сделано, например, для других сульфидов в нашей работе [20]). Аналогичную информацию несет K -полоса фосфора.

В свою очередь $L_{2,3}$ -полосы фосфора и серы отражают распределение по энергии парциальных s -состояний соответственно S и P [19].

3. Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1, в его нижней части, приведены рентгеновские K -полосы серы (SK -полоса) и K -спектр поглощения (SK -край) в CdS , а также РЭС, взятый из работы [21]. В верхней части рис. 1 приведены локальные парциальные плотности электронных состояний, полученные нами из теоретического расчета. Из сравнительного анализа видно, что верхнюю часть валентной полосы в CdS формируют p -состояния S , на что указывает максимум A всех этих кривых. В области энергий около 5eV от E_v еще имеется значительная доля p -состояний (это видно по наплыву B на SK -полосе и по максимуму B на Sp -плотности состояний), вместе с тем здесь же находятся s -состояния Cd (максимумы B и B' на кривой Cds -плотности состояний указывают на это). Дополнительные элементы структуры A и B на кривых Cdp - Cdd -плотности состояний образованы в результате гибридизации электронных состояний и являются примесями к вышеуказанным основным состояниям в этой области энергий. Отметим достаточно хорошее согласие по энергии элементов структуры экспериментальных и теоретических кривых в верхней части валентной полосы CdS (см. рис. 1, а также табл. 1).

Дно зоны проводимости формируют гибридизованные s - и p -состояния S , а также s -состояния Cd , на что указывает близость по энергии (табл. 1) элементов структуры a и b экспериментального SK -спектра поглощения и теоретических Sp -, Ss -, Cds -плотностей состояний.

При расчете плотности состояний CdS , когда в качестве центрального атома брался атом S , были рассмотрены кластеры, состоящие из различного числа рассеивателей. Хорошее согласие с экспериментом достигается для семнадцатиатомного кластера, имеющего в первой координационной сфере (KC) четыре атома Cd и во второй KC двенадцать атомов S , т.е. кластер (1-4-12). При учете только первой KC (т.е. центральный атом S и четыре атома Cd) получена одна нерасщепленная p -подобная зона S , что не согласуется с экспериментом. Вместе с тем результаты расчета плотности состояний при учете

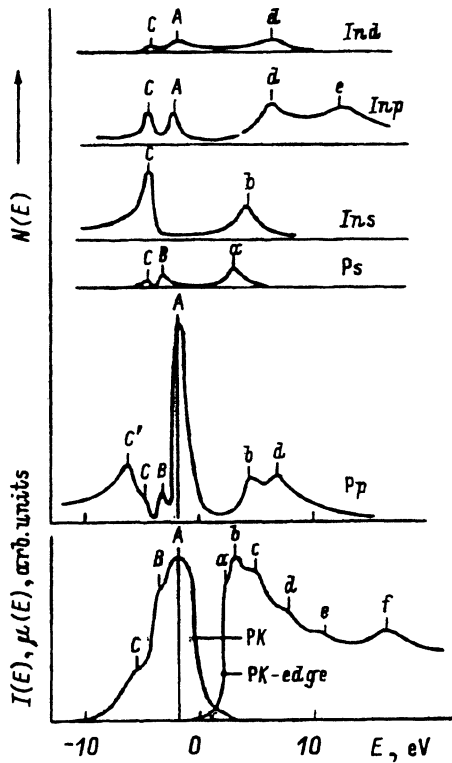
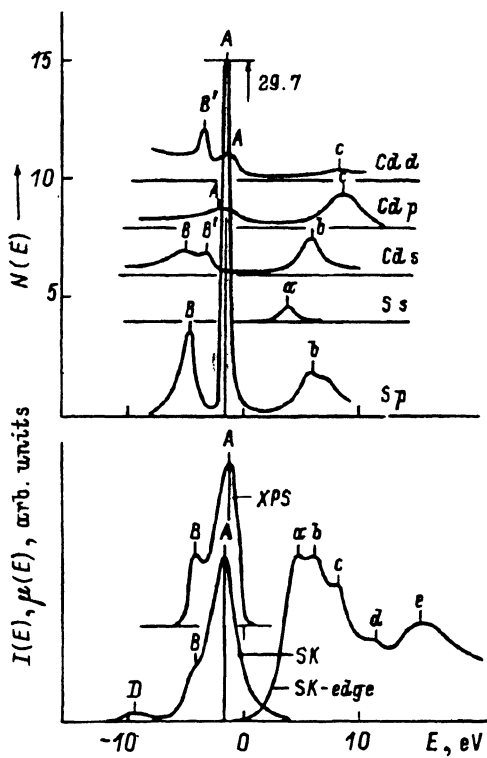


Рис. 1. Результаты экспериментального и теоретического исследования соединения CdS.

Приведены рентгеновские флуоресцентная K-полоса серы (SK), K-край поглощения серы, рентгеноэлектронный спектр (XPS) и расчетные кривые локальных плотностей состояний. Нуль шкалы соответствует E_v .

Рис. 2. Результаты экспериментального и теоретического исследования соединения InP.

Приведены рентгеновские флуоресцентная K-полоса фосфора (PK), K-край поглощения фосфора и расчетные кривые локальных плотностей состояний. Нуль шкалы соответствует E_v .

рассеяния на третьей и четвертой КС, кластер (1-4-12-12-6), показали практически неизменность формы кривой Sp -плотности состояний по отношению к семнадцатиатомному кластеру (1-4-12). Это свидетельствует в пользу того, что основные особенности плотности электронных состояний в валентной полосе CdS формируются не взаимодействием атома S с ближайшими атомами Cd, а взаимодействием атома S с ближайшими атомами S, расположенными на второй КС. Исходя из этого можно предположить, что связь Cd-S в CdS достаточно сильно поляризована, т.е. наряду с ковалентностью имеется и значительная доля ионной составляющей в этой связи.

Экстраполяция прямыми линиями, пересекающимися с осью энергии, позволила оценить ширину запрещенной зоны E_g в CdS: она равна примерно 2.8 eV.

Исследование ЭЭС в InP, имеющем, как и CdS, кристаллическую решетку типа сфалерита, показало, что для воспроизведения основных особенностей плотности электронных состояний в InP с точки зрения сравнения с экспериментальными кривыми рентгеновских спектров (рис. 2) оказалось достаточным учитывать в теоретическом рас-

Энергии основных максимумов верхней части валентной полосы и дна полосы проводимости соединения CdS (eV)

Пик	A	B	B'	a	b	c
SK	-1.8	-4.2	-	-	-	-
SK-край	-	-	-	4.6	6.0	8.2
PЭС [21]	-1.4	-4.3	-	-	-	-
Sp	-1.7	-4.8	-	-	5.8	-
Ss	-	-	-	3.6	-	-
Cds	-	-5.2	-3.6	-	5.6	-
Cdp	-2.2	-	-	-	-	8.4
Cdd	-1.8	-	-3.6	-	-	8.0

Таблица 2

Энергии основных максимумов верхней части валентной полосы и дна полосы проводимости соединения InP (eV)

Пик	A	B	C	C'	a	b	c	d	e
SK	-1.8	-3.4	-5.6	-	-	-	-	-	-
SK-край	-	-	-	-	2.2	2.2	4.9	7.8	7.8
Pp	-1.8	-3.2	-4.8	-6.2	-	-	4.4	6.8	-
Ps	-	-3.2	-4.5	-	3.0	-	-	-	-
Ins	-	-	-4.5	-	-	-	4.2	-	-
Inp	-2.1	-	-4.4	-	-	-	-	6.2	12.2
Ind	-1.9	-	-4.2	-	-	-	-	6.2	-

чете рассеяние на атомах только первой КС. По-видимому, это связано с сильным ковалентным характером химической связи In-P. Однако некоторые детали все же появляются при учете второй КС, например максимум *B* на кривой Pp-плотности состояний, близкий по энергии к наплыву *B* на рентгеновской РК-полосе (см. рис. 2 и табл. 2).

Анализ экспериментальных и теоретических кривых на рис. 2 показывает, что вершина валентной полосы в InP формируется *p*-состояниями P (максимум *A* таких кривых указывает на это), ниже по энергии находятся *s*- и *p*-состояния In, но здесь значительна также доля *p*-состояний P, гибридинизированных с этими состояниями, и элементы структуры *B* и *C* приведенных на рис. 2 кривых появились по этой причине.

Соответствие по энергии элементов структуры экспериментальных и теоретических кривых в InP на рис. 2 (табл. 2), несомненно, указывает на взаимодействие между атомами In и P. Вклад *s*-состояний P, а также состояний *d*-симметрии In в гибридинизацию состояний в верхней части валентной полосы незначителен, поскольку имеются лишь небольшие максимумы *B* и *C* на кривой Ps-плотности состояний и максимумы *A* и *C* на кривой Ind-плотности состояний в этой области энергий.

Значения электроотрицательностей (χ_0) элементов, входящих в исследуемые соединения [22]

Элемент	S	P	Cd	In
χ_0	2.44	2.06	1.6	1.49

Анализ кривых РК-спектра поглощения и расчетных кривых плотности состояний показывает, что дно зоны проводимости формируют гибридные s - и p -состояния P, а также s -состояния In. Вместе с тем следует отметить, что согласие по энергии элементов структуры в этой области (табл. 2) несколько хуже, чем в валентной полосе.

Ширина запрещенной полосы E_g в InP по результатам настоящего расчета составляет 1.8 eV.

Отметим, что необходимость учета второй КС в CdS при сравнительном анализе электронной энергетической структуры и возможности учета только первой КС в InP, по-видимому, связана с тем, что связь Cd-S значительно более поляризована, чем связь InP.

Объяснение этому можно найти в большей электроотрицательности атома S по сравнению с электроотрицательностью атома P (табл. 3) примерно одинаковой χ_0 атомов Cd и In. Основные особенности плотности состояний в валентной полосе CdS формируются взаимодействием атома S не только с ближайшими атомами Cd, расположенными на первой КС, но и с атомами S на второй КС.

Экспериментально и теоретически впервые в настоящей работе исследована ЭЭС InPS₄. Кристаллическая структура InPS₄ (структурный тип S_4^2) родственна структуре халькопирита (структурный тип D_{2d}^{12}). Обе они имеют почти плотно упакованную кубическую подрешетку атомов аниона. Но в отличие от халькопирита, у которого каждый анион тетраэдрически окружен четырьмя катионами (по два каждого сорта), в InPS₄ ближайшими соседями каждого аниона являются два катиона (по одному каждого сорта). Вторая половина узлов решетки, занятых в структуре халькопирита катионами, в InPS₄ содержит упорядоченные вакансии.

При расчете ЭЭС в InPS₄ были сделаны следующие приближения: в качестве элементарной ячейки выбиралась ячейка сфалерита (исходная для халькопирита) и использовалось частичное усреднение в подрешетке атомов металла сфалерита, где атомы In или P помещались только в центральный узел кластера, а остальная подрешетка моделировалась эффективной средой

$$t_i^{\text{eff}}(E) = 0.25t_i^{\text{In}}(E) + 0.25t_i^{\text{P}}(E) + 0.5t_i^{\text{vac}}(E),$$

где $t_i^{\text{In}}(E)$, $t_i^{\text{P}}(E)$, $t_i^{\text{vac}}(E)$ — одноузельные матрицы рассеяния In, P и вакантных узлов металлической подрешетки соответственно.

При рассмотрении кластеров, центрированных на атомах S, P, In и содержащих различное число КС, было установлено, что учет рассеяния на двух ближайших КС достаточен для обеспечения хорошего согласия с экспериментальными кривыми в InPS₄ (рис. 3). Расчетом

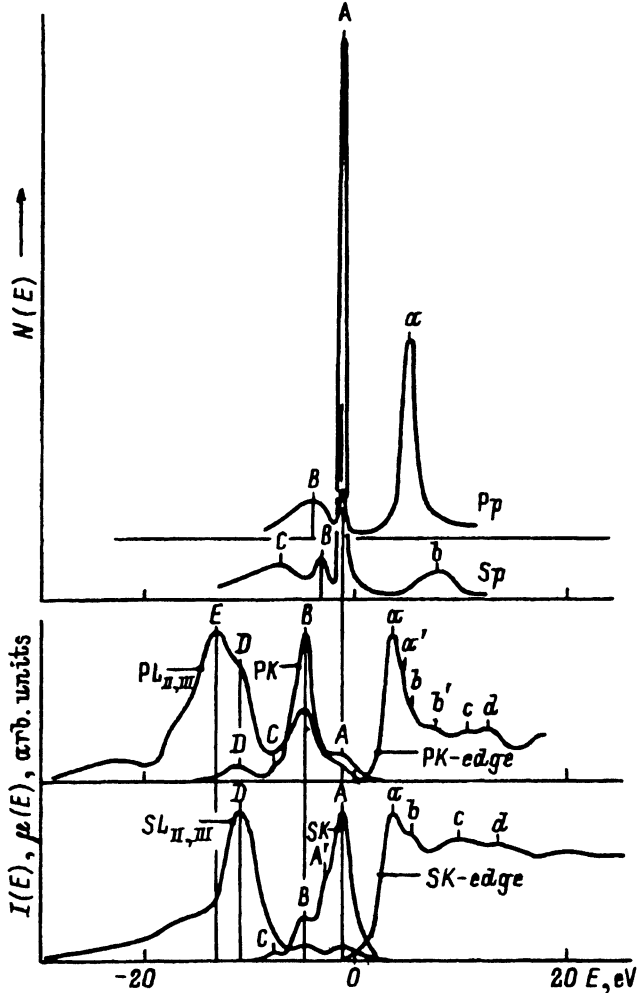


Рис. 3. Результаты экспериментального и теоретического исследования соединения InPS_4 .

Приведены рентгеновские первичные $L_{2,3}$ -полосы серы ($SL_{2,3}$) и фосфора ($PL_{2,3}$), флуоресцентные K -полосы серы (SK) и фосфора (PK), K -края поглощения серы и фосфора, а также расчетные кривые локальных плотностей состояний. Нуль шкалы соответствует E_v .

показано, что в соединении InPS_4 взаимодействие атомов P между собой практически отсутствует, что связано с их малой концентрацией в соединении, а также с наличием более электроотрицательных ближайших соседей (атомов S), взаимодействие с которыми определяет особенности кривой плотности p -состояний P.

На рис. 3 представлены полученные впервые рентгеновские SK -, PK -, $SL_{2,3}$ -, $PL_{2,3}$ -полосы и K -спектры поглощения P и S, а также в верхней части рисунка результаты теоретического расчета локальных парциальных плотностей состояний S и P в соединении InPS_4 . Парциальные плотности состояний In не приведены ввиду их чрезвычайной малости. Положение максимумов экспериментальных и теоретических кривых дается в табл. 4.

Энергия основных максимумов верхней части валентной полосы и дна полосы проводимости соединения InPS_4 (eV)

Пик	A	B	C	D	a	a'	b	b'
SK	-1.2	-4.8	-7.6	-	-	-	-	-
SK-край	-	-	-	-	3.4	-	5.2	-
PK	-1.2	-4.8	-7.6	-11.2	-	-	-	-
PK-край	-	-	-	-	3.4	4.6	5.2	7.6
Sp	-1.2	-3.2	-7.0	-	-	-	7.8	-
Pp	-1.2	-4.0	-	-	4.8	-	-	-

Анализ рентгеновских спектров и теоретических плотностей состояний серы и фосфора показывают, что верхнюю часть валентной полосы InPS_4 формируют p -состояния S (максимум A SK-полосы и Sp-плотности состояний) и p -состояния P (максимум B на PK-полосе и Pp-плотности состояний), причем непосредственно вершину валентной полосы образуют в основном p -состояния S, а p -состояния P смещены в глубь валентной полосы приблизительно на 3.5 eV.

Нижняя часть валентной полосы в InPS_4 образована s -состояниями S (максимум D $SL_{2,3}$ -полосы) и P (максимум E $PL_{2,3}$ -полосы). Как и в случае p -состояний, s -состояния P лежат глубже (примерно на 2.5 eV), чем s -состояния S, и образуют дно валентной полосы.

Полученные закономерности относительного расположения отдельных энергетических подполос фосфора и серы в InPS_4 могут быть объяснены сохранением атомного генизиса этих подполос при учете эффективных зарядов на атомах в твердом теле. Так, большая электроотрицательность атомов S по сравнению с атомами P (табл. 3) приводит к меньшим энергиям связи s - и p -состояний у серы, что и определяет относительное расположение подполос S и P в валентной полосе InPS_4 .

Из сделанного выше предположения о причинах относительного расположения подполос P и S в валентной полосе InPS_4 непосредственно следует, что в химической связи P-S велика доля ионной составляющей.

Анализ тонкой структуры рентгеновских спектров и теоретических кривых Sp- и Pp-плотности состояний, несомненно, указывает на значительное примешивание p - и s -состояний P и S друг к другу и свидетельствует о сильно ковалентном характере химической связи атомов P и S в координационном тетраэдре $[\text{PS}_4]$ — структурной единице InPS_4 .

Дно зоны проводимости в InPS_4 , как это видно из сравнения на рис. 3 рентгеновских SK- и PK-спектров поглощения с теоретическими кривыми плотностей состояний, образовано гибридованными p -состояниями P и S.

Ширина запрещенной полосы E_g в InPS_4 по результатам настоящего исследования составляет около 3.5 eV.

Соединения AgGaS_2 и CuGaS_2 относятся к типу соединений $A^I B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}}$, у которых особенности строения электронно-энергетических полос определяют заполненные d -состояния атомов A^I , перекрывающиеся по энергии с делокализованными валентными состояниями p - или s -симметрии атомов C^{VI} в относительной близости к вершине валент-

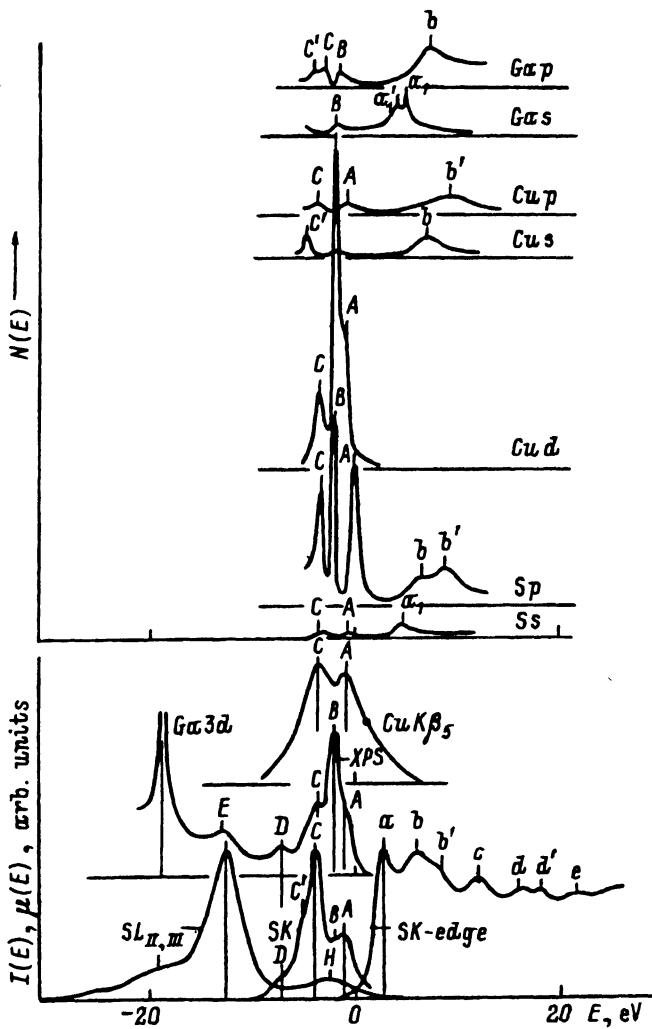


Рис. 4. Результаты экспериментального и теоретического исследования соединения CuGaS_2 .

Приведены рентгеновские первичная $L_{2,3}$ -полоса серы ($SL_{2,3}$), флуоресцентная K -полоса серы (SK), K -край поглощения серы, рентгеноэлектронный спектр (XPS), рентгеновская $\text{Cu } K\beta_5$ -полоса и расчетные кривые локальных плотностей состояний. Нуль шкалы соответствует E_v .

ной полосы. Взаимодействие p - или s -состояний с d -состояниями можно при этом описать, используя представления о гибридизационном резонансе, который связан с невозможностью пересечения дисперсионных кривых $E(k)$ для состояний, преобразующихся по одной и той же группе неприводимых представлений волнового вектора k [10,11].

На рис. 4, 5 приведены экспериментальные и теоретические кривые плотности состояний для CuGaS_2 и AgGaS_2 . В настоящем расчете считалось, что подрешетка из атомов серы остается неизменной, а в подрешетке из атомов металла в соединении AgGaS_2 половина узлов упорядоченно замещается атомами Ag , а другая половина — атомами Ga .

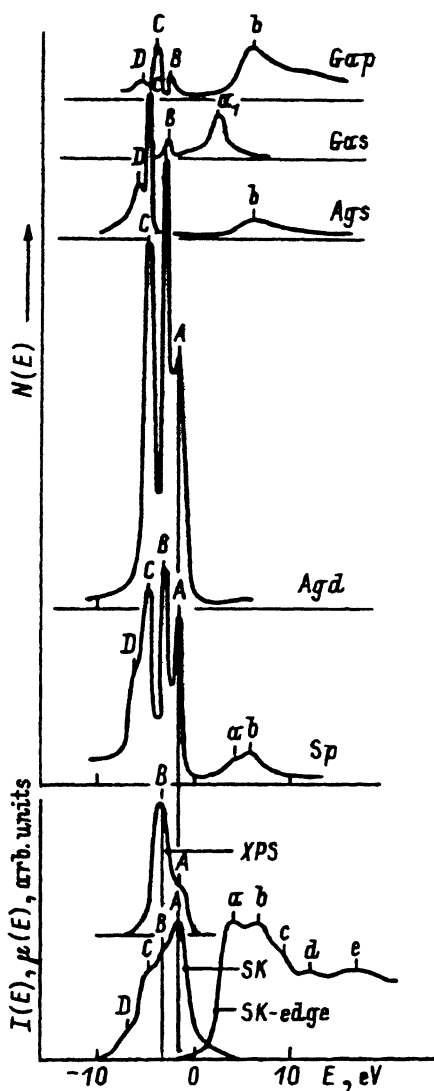


Рис. 5. Результаты экспериментального и теоретического исследования соединения AgGaS_2 .

Приведены рентгеновские флуоресцентная K-полоса серы (SK), K-край поглощения серы, рентгеноэлектронный спектр (XPS) и расчетные кривые локальных плотностей состояний. Ноль шкалы соответствует E_0 .

В каждый узел металлической подрешетки кроме центрального помещались эффективные рассеиватели вида

$$t_l^n(E) = t_l^{\text{Ag}(\text{Cu})}(E) + t_l^{\text{Ga}}(E).$$

Таким образом, электронная энергетическая структура AgGaS_2 исследовалась с помощью моделирующего «сплава» замещения $\text{Ag}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{S}$ (аналогично и для CuGaS_2 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}$).

Энергии основных максимумов верхней части валентной полосы и дна полосы проводимости соединения CuGaS_2 , отсчитанные от вершины валентной полосы (eV)

Пик	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>C'</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>a</i>	<i>a</i> ₁	<i>b</i>	<i>b'</i>
<i>SK</i> и <i>SL</i> _{2,3}	-1.2	-2.0	-4.0	-5.2	-7.2	-12.6	-	-	-	-
<i>SK</i> -край	-	-	-	-	-	-	2.7	-	6.0	8.4
РЭС [7]	-1.0	-2.1	-3.6	-	-7.1	-13.0	-	-	-	-
<i>CuKβ</i> ₅ [8]	-1.0	-	-3.7	-	-	-	-	-	-	-
<i>S</i> _s	-0.9	-	-3.7	-	-	-	-	4.5	-	-
<i>S</i> _p	-0.5	-2.0	-3.5	-	-	-	-	-	6.4	8.6
<i>Cud</i>	-1.0	-2.0	-3.6	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cus</i>	-	-2.0	-	-4.9	-	-	-	-	6.6	-
<i>Cup</i>	-1.0	-	-3.8	-	-	-	-	-	-	9.0
<i>Gas</i>	-	-2.0	-	-	-	-	-	4.6	-	-
<i>Gap</i>	-	-1.8	-3.3	-4.5	-	-	-	-	7.0	-

Из рис. 4 видно, что *SK*-полоса представляет собой два интенсивных пика с максимумами *A* и *C* (каждый из которых в свою очередь обладает тонкой структурой), т. е. *p*-состояния *S* в CuGaS_2 расщеплены на две подполосы *A* и *C*. Расстояние между расщепившимися максимумами подполос *A* и *C* на рентгеновском спектре составляет 2.8eV (табл. 5).

Интенсивный максимум *B* РЭС [7], отражающий главным образом *d*-состояния *Cu*, поскольку сечение фотоионизации 3*d*-состояний *Cu* примерно на порядок больше, чем 3*p*-состояний *S* [23], лежит близко к минимуму плотности *p*-состояний *S*. По данным настоящей работы, максимум *B* РЭС смещен в сторону меньших энергий связи от минимума плотности *p*-состояний *S* на величину порядка 0.3eV.

Одним из проявлений гибридизационного резонанса является «примешивание» состояний одного типа к состояниям другого типа. По-видимому, появление элемента структуры *B* на *SK*-полосе, соответствующего по энергии положению максимума *B* на РЭС, можно объяснить примесью *p*-состояний *S* к *d*-состояниям *Cu*, а наплыв *A* на кривой плотности *Cud*-состояний в CuGaS_2 (рис. 4), близкий по положению к максимуму *A*, — примесью *d*-состояний *Cu* к *p*-состояниям *S*.

Рентгеновская *SK*-полоса и РЭС в AgGaS_2 меняют свою форму при замене атомов *Cu* на атомы *Ag* (это видно из сравнения рис. 4 и 5). Главным максимумом *SK*-полосы у AgGaS_2 является наиболее коротковолновый максимум *A*, т. е. основному максимуму *p*-состояний *S* в этом соединении соответствует наименьшая энергия связи. Основным максимумом РЭС в AgGaS_2 , напротив, имеет на 2eV большую энергию связи, чем в CuGaS_2 . Положения максимумов плотности *p*- и *d*-состояний относительно *E_v*, при переходе от CuGaS_2 к AgGaS_2 меняются местами.

На кривой *SK* AgGaS_2 (рис. 5) в области, где она перекрывается по энергии с пиком *B* на кривой РЭС, наблюдаются наплывы *B* и *C*. В рамках модели гибридизационного резонанса их происхождение

Энергии основных максимумов верхней части валентной полосы и дна полосы проводимости соединения AgGaS_2 (eV)

Пик	A	B	C	D	a	b
SK	-1.6	-3.2	-4.8	-7.0	-	-
SK-край	-	-	-	-	-4.2	6.7
РЭС [5]	-1.3	-3.4	-	-	-	-
Sp	-1.6	-3.1	-4.7	-6.3	4.4	6.0
Agd	-1.8	-3.2	-4.8	-	-	-
Ags	-	-	-4.9	6.0	-	6.0
Gas	-	-3.0	-	-	2.2	-
Gap	-	-2.8	-4.3	-5.7	-	5.8

можно объяснить резонансным взаимодействием состояний широкой p -полосы и узкой d -полосы. Можно отметить, что SK-полоса в AgGaS_2 меньше возмущена p - d -взаимодействием, чем в CuGaS_2 .

Максимум B на кривой РЭС, описывающий распределение по энергии d -состояний Ag у AgGaS_2 , локализован в области наплыва B SK-полосы. В работе [5], по данным которой приведена кривая РЭС для AgGaS_2 , пик B не расщеплен. Однако для AgInS_2 (соединения того же типа, имеющего тот же тип кристаллической решетки) кривая РЭС, полученная в [7] с существенно бóльшим разрешением, обнаруживает расщепление главного максимума B .

В области валентной полосы AgGaS_2 и CuGaS_2 на рассчитанных нами кривых Sp -плотности состояний наблюдается структура, состоящая из трех пиков (A , B и C), которые по энергии близки к соответствующим элементам A , B и C на Agd -плотности состояний в AgGaS_2 (рис. 5) и Cud -плотности состояний в CuGaS_2 (рис. 4). Такая трехгорбая структура с близкой для каждого из этих соединений энергетикой (табл. 5, 6) на кривых плотности p -состояний S и d -состояний соответствующего благородного металла образована в результате значительного смешивания этих состояний и, несомненно, свидетельствует об их сильном ковалентном взаимодействии. Вместе с тем их расщепление по энергии указывает на резонансный характер этого взаимодействия.

Центр тяжести d -состояний благородного металла, как уже отмечалось выше, находится в области пика B РЭС в CuGaS_2 (рис. 4) и в AgGaS_2 (рис. 5), куда по результатам расчета попадает пик B кривых Sp -плотности состояний. Образование пика B на кривой Sp -плотности состояний можно объяснить за счет примеси p -состояний S к d -состояниям благородного металла. Однако на экспериментальной SK-полосе в CuGaS_2 и AgGaS_2 такая примесь выражена значительно слабее: имеются лишь небольшие наплывы B на SK-полосах в области максимума B соответствующих РЭС (рис. 4, 5). При таком сравнении экспериментальных и теоретических кривых, дающих информацию о распределении по энергии одних и тех же состояний, надо помнить, что рассчитанные теоретические кривые получены без учета вероятностей перехода и не размазаны на ширину внутреннего K -уровня S . Вместе с тем наличие трех элементов структуры (A , B

и C) на экспериментальной SK -полосе и соответствующей ей рассчитанной кривой Sp -плотности состояний с близким энергетическим положением (табл. 5, 6) указывает на то, что резонансное взаимодействие d -состояний благородного металла и p -состояний S приводит не только к расщеплению p -состояний S (на что указывалось ранее [9,12,13]), но и к появлению примеси этих состояний к d -состояниям благородного металла. Из нашего расчета непосредственно следует, что сами d -состояния благородного металла расщепляются на элементы структуры A , B и C (рис. 4, 5), сохраняя свое доминирующее положение в области основного максимума B .

Расчет для $CuGaS_2$ также показывает (рис. 4), что p -состояния Cu расщепляются на максимумы A и C , близкие по энергии к максимумам A и C экспериментальной $CuK\beta_5$ -полосы [8], дающей также информацию о p -состояниях Cu . Расщепляются также и p -состояния Ga на элементы B и C в $CuGaS_2$ (рис. 4) и $AgGaS_2$ (рис. 5), но расщепление этих состояний связано с другими причинами, чем расщепление p -состояний S и p -состояний Cu в $CuGaS_2$. По-видимому, появление пиков B и C на кривой плотности p -состояний Ga связано с примешиванием этих состояний к p -состояниям S , которые в области максимума B в свою очередь примешиваются к d -состояниям благородного металла, доминирующим в этой энергетической области. Элемент структуры D на Gap -плотности состояний в $AgGaS_2$ по энергии близок к максимуму D Ags -плотности состояний и наплыву D на SK -полосе (рис. 5). Отметим также, что элемент структуры C' на кривой Gap -плотности состояний в $CuGaS_2$ (рис. 4) близок по энергии к максимуму C' кривой Cus -плотности состояний и элементу структуры C' на SK -полосе. Указанная близость свидетельствует о значительном смешивании p -состояний S , p -состояний Ga и s -состояний благородного металла в исследуемых соединениях.

На кривой плотности Gas -состояний имеется максимум B , который по энергии совпадает с максимумом B d -состояний благородного металла. Поскольку в исследуемых соединениях атом Ga напрямую не связан с атомом A^I ($A^I = Cu, Ag$), можно предположить, что сера, являясь связующим звеном между этими химическими элементами, образует примесь своих p -состояний к d -состояниям благородного металла (как это обсуждалось выше), а вышеуказанный максимум B на плотности Gas -состояний появляется в результате примеси к p -состояниям S , а значит, и к d -состояниям благородного металла, доминирующим в этой области.

Единственной экспериментальной кривой в зоне проводимости исследуемых соединений является рентгеновский SK -край поглощения, несущий информацию о свободных p -состояниях S около порога. Вместе с тем вклад в первые максимумы a , b (и, возможно, c) этой кривой дают и другие состояния как самой серы, так и ее соседей. Такой вывод, в частности, следует из того, что максимумы a , b , b' теоретических кривых Ss , Sp , Cus , Cup , Gas , Gap для $CuGaS_2$ (рис. 4) и максимумы a , a_1 , b кривых Sp , Ags , Gas , Gap для $AgGaS_2$ (рис. 5) близки по энергии к соответствующим максимумам экспериментальных SK -краев поглощения, хотя такое согласие и нельзя назвать хорошим (табл. 5, 6). Исходя из таких соображений, можно объяснить вышеуказанные элементы структуры a , a_1 , b и b' как гибридизованные свободные состоя-

ния атомов, входящих в исследованные соединения CuGaS_2 (рис. 4) и AgGaS_2 (рис. 5). Экстраполяция прямыми линиями, пересекающимися с осью энергии, краев расчетных кривых (в области запрещенной полосы энергий) позволила оценить ширину запрещенной полосы E_g в CuGaS_2 и AgGaS_2 , которая составляет 2.4 и 2.5 eV соответственно.

Явление гибридизационного резонанса может быть не единственной причиной, приводящей к расщеплению полосы d -подобных состояний при локализации ее в области валентной полосы. Даже в изолированном атоме состояния одной симметрии, например d , расщеплены спин-орбитальным взаимодействием. В твердом теле кристаллический потенциал может дополнительно расщепить по энергии эти состояния на несколько групп. Что касается гибридизационного резонанса, то он возникает при взаимодействии каких-то двух перекрывающихся по энергии зон, причем эффект резко возрастает вблизи некоторого значения волнового вектора k .

Относительный вклад этих трех причин в расщепление p - и d -полос различен. Спин-орбитальное расщепление и расщепление кристаллическим полем валентных p -состояний рассматриваемых соединений типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ не превышают 0.2 eV [14], поэтому в данном случае этими причинами можно пренебречь.

Хотя оценить относительную долю влияния отдельных причин на расщепление d -состояний достаточно трудно, все же в случае рассматриваемых соединений CuGaS_2 и AgGaS_2 и в ряде других значительный вклад в расщепление d -состояний вносит, по-видимому, явление p - d -резонанса. Только этим можно объяснить корреляцию расщепления d - и p -полос в этих соединениях (рис. 4, 5), а также в рассмотренных нами ранее [24] соединениях CuInS_2 и AgInS_2 . Для тех же соединений, для которых рассчитаны плотности состояний d - и p -симметрии валентных полос, положения их минимумов и максимумов достаточно хорошо коррелируют друг с другом.

Могут быть сформулированы следующие выводы настоящей работы.

1) Экспериментально, методом рентгеновской спектроскопии, и теоретически, с использованием кластерной версии приближения локального когерентного потенциала, исследована ЭЭС алмазоподобных полупроводниковых соединений CdS , InP , InPS_4 , CuGaS_2 и AgGaS_2 . Рассмотренные особенности электронно-энергетического строения позволили определить распределение по энергии валентных электронных состояний, а также характер химической связи в этих соединениях.

2) Отличительной особенностью CdS , как и большинства сульфидов, является способность образовывать устойчивые химические связи между ближайшими атомами серы, в InP определяющим является взаимодействие атомов In и P , поскольку в CdS хорошего согласия с экспериментом расчет достигает только при учете двух КС, тогда как в InP достаточно одной КС, что указывает на значительную направленность химической связи In-P в InP по сравнению со связью Cd-S в CdS .

3) В верхней части валентной полосы (до 5 eV от вершины валентной полосы E_v) исследованных сульфидов велика доля p -состояний S, а в InP — p -состояний P, к которым примешиваются p -состояния In .

4) По экспериментальным данным, дно валентной полосы исследованных сульфидов формируют s -состояния S , дающие также примесь к валентным состояниям в верхней ее части.

5) Химическая связь $In-P$ в InP в основном ковалентная, тогда как в химической связи $Cd-S$ в CdS при общем ее ковалентном характере имеется значительная доля ионной составляющей, которая становится еще больше в химической связи $P-S$ в InP_3S_4 .

6) В верхней части валентной полосы в $CuGaS_2$ и $AgGaS_2$ происходит значительное смешивание (гибридизация) заполненных d -состояний благородного металла (Cu , Ag) и делокализованных p -состояний S , что, несомненно, связано с ковалентным характером химической связи атома серы и благородного металла.

7) Теоретические и экспериментальные результаты работы обнаружили расщепление p -состояний S и d -состояний благородного металла на три элемента структуры, что указывает на резонансный характер взаимодействия этих состояний.

8) Дно зоны проводимости исследованных соединений формируется сильно смешанными s - и p -состояниями S и P , а также других атомов — партнеров серы и фосфора в соединении.

Список литературы

- [1] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М. (1983). Т. 1. 381 с.
- [2] V.V. Ilyasov, I.Ya. Nikiforov, N.Yu. Safontseva. Phys. Stat. Sol. (b) **185**, 171 (1994).
- [3] В.В. Илясов, Н.Ю. Сафонцева, И.Я. Никифоров. ФТТ **36**, 6, 451 (1994).
- [4] Д.М. Берча, Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Сливка, И.Д. Туряница. Сложные халькогениды и халькогалогениды. Львов (1983). 191 с.
- [5] M.J. Luciano, C.J. Vesely. Appl. Phys. Lett. **23**, 2, 60 (1973).
- [6] S. Kono, M. Okusawa. J. Phys. Soc. Jap. **37**, 5, 1301 (1974).
- [7] J.C. Rife, R.N. Dexter, P.M. Brindenbaygh, B.W. Veal. Phys. Rev. **B6**, 10, 4491 (1977).
- [8] H. Sommer, G. Leonhardt, A. Meisel, D. Hirsch. Jap. Appl. Phys. **17**, Suppl. 17-2, 278 (1978).
- [9] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. **B28**, 10, 5822 (1983).
- [10] В. Хейне. В кн: Физика металлов. 1. Электроны / Под ред. Дж. Займана. М. (1972). С. 11-74.
- [11] У. Харрисон. Теория твердого тела. М. (1972). 616 с.
- [12] К.И. Нарбут. Изв. АН СССР. Сер. физ. **38**, 3, 548 (1974).
- [13] Е.Р. Domashevskaya, L.N. Marshakova, V.A. Terekhov, A.N. Lykin, Ya.A. Ugai, V.I. Nefedov, Ya.V. Salyn. Phys. Stat. Sol. (b) **106**, 429 (1981).
- [14] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. **B29**, 4, 1882 (1984).
- [15] B.L. Gyorffy. Phys. Rev. **B5**, 6, 2382 (1972).
- [16] А.Б. Колпачев, М.Н. Рабинович, И.Я. Никифоров. Деп. в ВИНТИ, рег. № 6352 В-86 (1986).
- [17] I.Ya. Nikiforov, A.B. Koltachev. Phys. Stat. Sol. (b) **148**, 205 (1988).
- [18] Г.В. Вольф, В.В. Дякин, В.П. Широковский. ФММ **38**, 5, 949 (1974).
- [19] A. Meisel, G. Leonhardt, R. Sargan. Röntgenspektren und chemische Bindung. Leipzig (1977).
- [20] A.A. Lavrentyev, A.N. Gusatinskii, I.Ya. Nikiforov, A.P. Popov, V.V. Ilyasov. J. Phys.: Cond. Matter **5**, 1447 (1993).
- [21] H. Ihara, H. Abe, S. Endo, T. Irie. Solid State Commun. **28**, 7, 563 (1978).
- [22] Ю.В. Ворошилов, Е.Е. Семрад. Неорган. материалы **19**, 6, 870 (1983).
- [23] J.H. Scofield. J. Electron Spectrosc. **8**, 129 (1976).
- [24] A.A. Lavrentyev, A.N. Gusatinskii, M.A. Blokhin, A.V. Soldatov, V.A. Letnev, I.V. Bodnar. J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 3445 (1987).