

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^V$ СИММЕТРИЙ D_4^8 И C_{2h}^5

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

Исследована методами оже-спектроскопии, масс-спектроскопии поверхность образцов $A^{II}B^V$ при различных видах воздействия. Разработана технология для получения атомарно чистых поверхностей. Исследовано спектральное распределение фотоэмиссии и λ -модулированной фотоэмиссии, спектры поглощения, отражения и λ -модулированного поглощения и фотоответа поверхностно-барьерных диодов. Проведено сравнение полученных данных между собой и с известными теоретическими расчетами. Анализирована структура энергетических зон соединений $A^{II}B^V$ в области минимума межзонного промежутка. Сделаны первые попытки создания фотозмиттеров с ОЭС на основе $ZnAs_2$ и CdP_4 . Показана возможность создания поляризационно-чувствительных и узкополосных фотозмиттеров.

В последнее десятилетие успешно развивается направление эмиссионной электроники, связанное с созданием фототворичных и холодных эмиттеров на основе явления отрицательного электронного сродства (ОЭС). ОЭС позволяет создавать на базе известных полупроводников (твердые растворы $A^{III}B^V$) эмиттеры для инфракрасного (ИК) диапазона (1.06 мкм). Перспективными для создания ИК ОЭС эмиттеров являются бинарные соединения, имеющие подходящую ширину запрещенной зоны. Параметры ОЭС эмиттеров зависят от объемных свойств полупроводника (оптических свойств материала, их зонной структуры, уровня легирования и совершенства кристаллической решетки) и от свойств его поверхности (возможности получения атомарно чистой поверхности, ее адсорбционных свойств) [1-4]. Для изучения свойств поверхности исключительно продуктивным является метод оже-спектроскопии. Изучение поверхности в условиях сверхвысокого вакуума после физико-химической обработки методом оже-спектроскопии позволит сформулировать условия создания атомно чистых поверхностей, пригодных для достижения отрицательного электронного сродства. Одновременно измерение спектрального распределения фотоэмиссии является классическим методом анализа свойств поверхности и зонной структуры в собственной области поглощения. Такие исследования представляют собой ценную информацию о квантовом выходе фотоэлектронов, возможности и перспективах применения исследуемого полупроводника в эмиссионной электронике. К настоящему времени наиболее полно исследованы соединения группы $A^{III}B^V$ и твердые растворы на их основе. Среди бинарных полупроводниковых материалов подходящими по параметрам являются также некоторые соединения группы $A^{II}B^V$: $ZnAs_2$, ZnP_2 [5]. В данной работе исследуются свойства поверхности соединений $A^{II}B^V$ и их зонная структура.

1. Свойства поверхности соединений $A^{II}B^V$

Физико-химические свойства поверхности кристаллов $A^{II}B^V$. При снижении работы выхода поверхности полупроводника важное значение имеют ее чистота и кристаллографическое совершенство. На рис. 1 представлены оже-спектры с поверхности исходных кристаллов $A^{II}B^V$, т. е. без предварительной очистки, записанные после шлюзования в высоковакуумную камеру. Спектры измерены при комнатной температуре в вакууме $(1-3) \cdot 10^{-7}$ Па. Во всех случаях состав

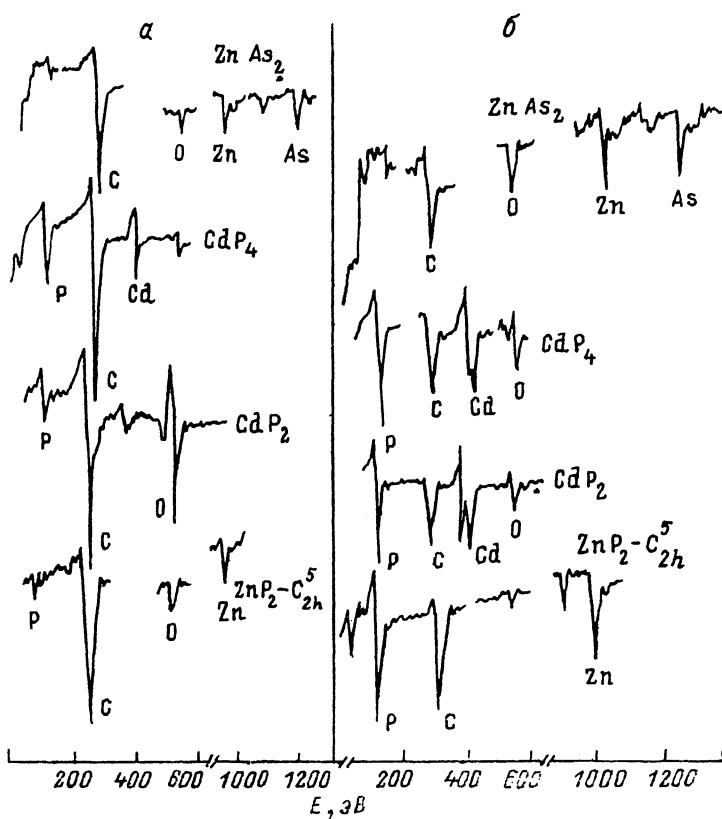


Рис. 1. Оже-спектры с поверхности необработанных кристаллов $A^{III}B^V$ (а) и после обработки в полирующих травителях (б).

поверхностных загрязнений одинаков: это углерод и кислород — обычные загрязнения образцов, побывавших в атмосфере. Пики основных элементов сильно ослаблены, а у некоторых образцов они отсутствуют. В качестве предварительной очистки поверхности полупроводников было опробовано химическое травление. Травление поверхности полупроводников должно обеспечивать полировку поверхности, сохранение ее элементного состава и не давать окисных пленок. В литературе имеются сведения по травителям для некоторых соединений $A^{III}B^V$. Например, ZnP_2 травят в «царской водке», Zn_3P_2 — в 5%-ном растворе Br в этаноле [6].

Рекомендованные в работе [6] травители были опробованы для исследуемых соединений с целью установления режимов очистки поверхностей кристаллов, пригодных для достижения отрицательного электронного сродства. Составы травителей, оказывающие полирующее действие на исследуемые полупроводники, приведены в табл. 1. Наилучшим полирующим травителем для всех кристаллов является раствор брома в этаноле, причем скорость травления сильно зависит от концентрации брома в этаноле и температуры раствора. Для кристаллов CdP_4 эффективным средством предварительной очистки оказалась промывка в деионизированной воде.

Кристаллы, прошедшие предварительную обработку в полирующих травителях, были сразу же через вакуумный шлюз введены в измерительную камеру, при этом стремились сократить до минимума время пребывания кристаллов в атмосфере. Вся операция перевода образца в высокий вакуум не превышала

Составы травителей для соединений $A^{IV}B^V$

№ п/п	Полупроводники	Состав травителя	Скорость травителя, мкм/мин	Примечание
1	$ZnAs_2$	$HCl : HNO_3 = 5 : 1$	11 ± 1	Проявляются ямки травления
2	$ZnP_2 (C_{2h}^5)$	$HCl : HNO_3 = 5 : 1$ 3% Br в этаноле	1.8 ± 0.3 15.1 ± 0.3	
3	$ZnP_2 (D_{2d}^8)$	$HCl : HNO_3 = 3 : 1$ 3% Br в этаноле	2.2 ± 0.3	
4	CdP_2	$HCl : HNO_3 = 3 : 1$ 3% Br в этаноле	5.4 ± 0.3	Проявляются ямки травления
5	CdP_4	Деионизированная вода	—	—

20 мин. После достижения вакуума $(1-3) \cdot 10^{-7}$ Па записывались оже-спектры. Из приведенных на рис. 1, б оже-спектров следует, что предварительная обработка кристаллов в полирующих травителях приводит к существенному уменьшению амплитуды пиков углерода и кислорода. В спектрах этих образцов присутствуют интенсивные пики основных компонентов материалов Zn, Cd, P, As. Присутствие в спектрах пиков кислорода и углерода указывает на то, что даже незначительное по длительности пребывание кристаллов в атмосфере приводит к адсорбции на поверхности углерода и кислорода. В качестве метода предварительной очистки поверхности кристаллов ZnP_2 , $ZnAs_2$, CdP_2 и CdP_4 была испытана распространенная в полупроводниковой технологии очистка поверхности в активной плазме на установке «Плазма-600». Результаты анализа оже-спектров показали, что обработка в плазме не приводит к желаемому результату, спектры поверхности всех образцов содержат интенсивные пики углерода и кислорода, более того, добавляются пики фтора, вынесенные на поверхность в результате обработки в активной плазме. Пики основных элементов сильно ослаблены или не наблюдаются вовсе. Прогрев кристаллов после обработки при температуре начала разложения ($CdP_2 - 470^\circ C$) не приводит к удалению внесенных загрязнений.

Таким образом, установлено, что образцы кристаллов $A^{IV}B^V$, хранившиеся в атмосферных условиях, содержат на поверхности атомы углерода и кислорода. Применение полирующих травителей непосредственно перед установкой образцов в высоковакуумную камеру или в отпаянную лампу позволяет снизить уровень поверхностного загрязнения углеродом и кислородом и облегчает задачу получения атомарно чистой поверхности кристаллов. Обработка кристаллов в активной плазме не позволяет очистить их поверхность от загрязнений.

Влияние температуры (термообработки) на свойства поверхности кристаллов $A^{IV}B^V$. Процесс очистки поверхности полупроводниковых соединений $A^{IV}B^V$ включал в себя и метод прогрева в вакууме при высоких температурах. При этом наряду с удалением поверхностных загрязнений можно было ожидать разложение соединений и неконгруэнтное испарение составляющих его компонентов. В результате возможно изменение не только стехиометрического состава приповерхностной области, но и ее физико-химических свойств, что в свою очередь может привести к изменениям в закономерностях процесса активирования и в эмиссионных характеристиках. Поэтому процесс термоочистки весьма критичен к температуре и продолжительности прогрева.

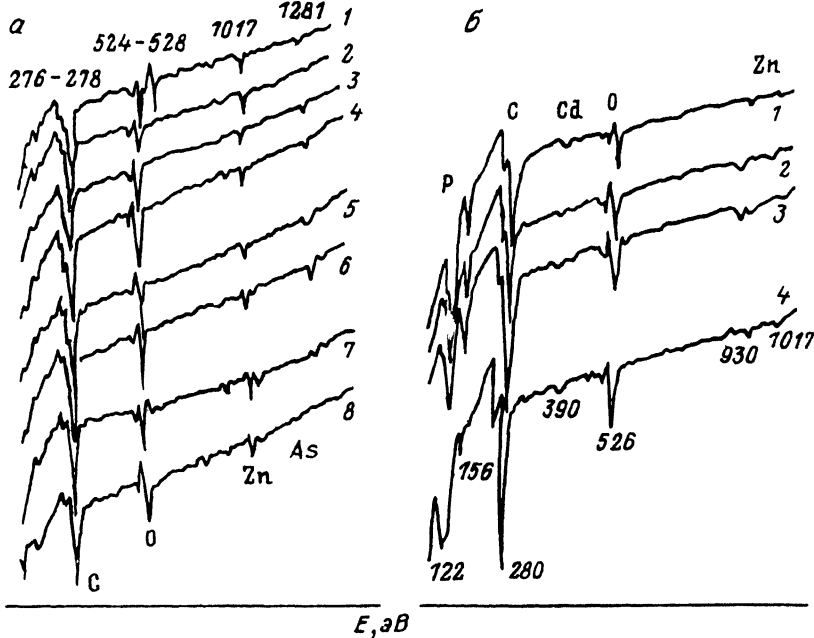


Рис. 2. Оже-спектры с поверхности $ZnAs_2$ (а) до прогрева (1) и после прогрева при температурах, °С 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350, 5 — 400, 6 — 450, 7 — 500 и 8 — 575; с поверхности ZnP_2 (C_{2h}^5) (б) до прогрева (1) и после прогрева при температурах, °С: 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400 в течение 20 мин при каждой температуре.

Для определения допустимого температурного прогрева проводился систематический контроль за амплитудой оже-пигов компонентов соединения на разных этапах термообработки.

На рис. 2, а и б представлены оже-спектры с поверхности кристаллов $ZnAs_2$ и ZnP_2 , записанные после прогрева при разных температурах. Запись производилась при охлаждении кристалла до комнатной температуры. Вакуум во время прогрева (пока еще не было разложения материала) был не хуже, чем $(6-7) \cdot 10^{-6}$, а во время записи оже-спектров — в пределах $(2-1) \cdot 10^{-7}$ Па. Термообработка кристаллов с целью удаления углерода и кислорода проводилась до температур сублимации или близких к ним: ZnP_2 (C_{2h}^5) — 400, $ZnAs_2$ — 575, CdP_3 — 475, CdP_2 — 450 °С.

Как следует из оже-спектров, термическим отжигом кристаллов не удается очистить поверхность от С и О. Очистить поверхности всех исследованных кристаллов от углерода не удастся даже при прогревах, при которых начинается диссоциация соединения. При температурах начала диссоциации на всех исследованных образцах появляются ямки термического травления, и поверхность образцов в поглощенных электронах выглядит существенно неоднородно. Процесс испарения компонент кристалла контролировался масс-спектрометрическими измерениями при помощи квадрупольного фильтра масс. Анализ масс-спектров при соответствующих температурах разложения кристаллов $ZnAs_2$, CdP_2 , CdP_4 и ZnP_2 свидетельствует, что в спектрах присутствуют пики ионов Zn^+ , Cd^+ , P^+ , As^+ . Процесс термической диссоциации соединений $A^{IV}B^V$ изучался в работе [7]. Количественная оценка по масс-спектрам, полученная в настоящей работе, показывает, что в динамических условиях при температурах сублимации эти соединения испаряются конгруэнтно. Этот вывод согласуется с результатами работы [7]. В области более низких температур процессы на поверхности развива-

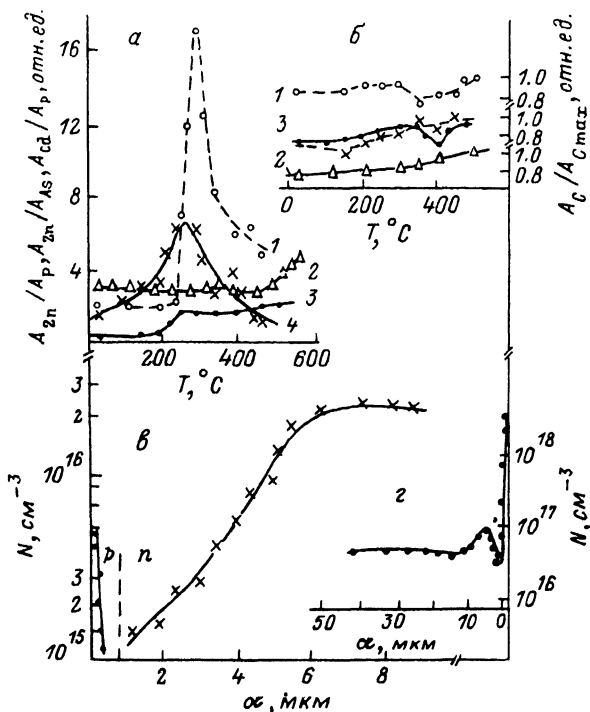
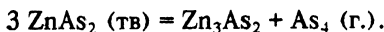


Рис. 3.

a — температурная зависимость отношений оже-пиков Zn (Cd) к As(P) для CdP_4 (1), $ZnAs_2$ (2), ZnP_2 (C_{2h}^5) (3) и CdP_2 (4); *б* — изменение относительного содержания углерода на поверхности кристаллов при их прогреве; *в*, *г* — распределение концентрации свободных носителей заряда по глубине образцов после отжига ZnP_2 (D_4^8) (*а*), ZnP_2 (C_{2h}^5) (*г*).

ются не столь однозначно. На рис. 3, *a* представлено изменение отношения интенсивностей оже-пиков Zn (990 эВ) и Cd (370 эВ) к оже-пикам P (120 эВ) и As (1128 эВ) для соединений ZnP_2 (C_{2h}^5), $ZnAs_2$, CdP_2 и CdP_4 в зависимости от температуры прогрева кристалла. Это отношение для каждого из перечисленных материалов начиная с некоторой температуры претерпевает заметные изменения. Для $ZnAs_2$ при температуре от 20 до 500 °C наблюдается лишь слабое падение отношения A_{Zn}/A_{As} , связанное с обогащением поверхности As из-за его диффузии из объема к поверхности и испарении. В температурном интервале от 500 до 575 °C наблюдается заметный рост A_{Zn}/A_{As} , связанный с увеличением относительной концентрации Zn в этой области из-за преимущественного испарения атомов мышьяка. Такой характер зависимости свидетельствует о конгруэнтности испарения до температур порядка 500 °C для $ZnAs_2$. Для ZnP_2 (C_{2h}^5) увеличение относительной концентрации атомов наблюдается в температурном интервале 200—250 и далее до 475 °C мало изменяется. Это, как в случае $ZnAs_2$, связано с началом термической диссоциации ZnP_2 , диффузией к поверхности и испарением P. Этот факт подтверждается масс-спектрометрическим изучением продуктов испарения этих соединений. Испарение мышьяка может быть объяснено с позиций работы [7]. Согласно диаграмме состояния системы $ZnAs_2$, реакция термической диссоциации имеет вид



Изотермы одного испарения навески $ZnAs_2$, полученные в работе [7], подтверждают именно такую схему испарения при температуре выше $500^\circ C$. В масс-спектре $ZnAs_2$ при таких температурах содержатся следующие пики (в скобках приведена относительная интенсивность): Zn^+ (0.70), As_2^+ (100), As_3^+ (10), As_2^+ (30), As^+ (12). CdP_2 и CdP_4 имеют более сложную температурную зависимость относительных концентраций. У CdP_4 наблюдаются резкий рост отношения A_{Cd}/A_P при температуре $250-300^\circ C$ и резкое уменьшение A_{Cd}/A_P в температурном интервале от 300 до $400^\circ C$ (рис. 3, а). После прогрева при $475^\circ C$ соотношение оже-пигов Cd и P в 2 раза выше первоначального значения. Поверхность имеет избыток атомов кадмия по сравнению с начальным состоянием. Масс-спектрометрический анализ состава пара над поверхностью позволяет объяснить полученную зависимость. Особенности процесса испарения CdP_4 связаны с тем, что первоначально интенсивно испаряется с поверхности фосфор, однако в парах при температуре $300-350^\circ C$ регистрируются и ионы кадмия. С увеличением температуры парциальное давление кадмия растет, а парциальное давление фосфора падает. Уменьшение парциального давления фосфора связано с тем, что приповерхностная область на большую глубину обедняется им, а скорость диффузии фосфора из объема соединения недостаточно велика. Коэффициент диффузии фосфора в CdP_4 , определенный авторами [7], составляет при $300^\circ C$ $1.4 \cdot 10^{-18}$ см²/с. Для CdP_2 из-за более жестких связей коэффициент диффузии имеет более низкое значение, поэтому обеднение приповерхностной области атомами фосфора происходит лишь в нескольких атомных слоях, что с учетом глубины выхода оже-электронов Cd (370 эВ) и P (120 эВ) объясняет меньшее значение кривой A_{Cd}/A_P в максимуме при температурах ($250-300$) $^\circ C$.

На рис. 3, б приведены кривые изменения приведенной амплитуды оже-пигов углерода в зависимости от температуры для тех же образцов. Из графиков видно, что очистить поверхность от углерода прогревом до указанных температур не удастся. Для всех кристаллов наблюдается даже некоторый общий рост содержания углерода на поверхности. Это объясняется адсорбцией CO из остаточной атмосферы на поверхности кристалла и протеканием под действием электронного пучка реакции $2CO \xrightarrow{e} CO_2 + C \downarrow$. Необходимо отметить практически одинаковую температурную зависимость изменения содержания углерода на поверхности кристаллов ZnP_2 (C_{2h}^5) и CdP_2 . Особенности на этой кривой практически совпадают с особенностями на кривых температурного изменения A_{Zn}/A_P и A_{Cd}/A_P . Такой корреляции у кристаллов $ZnAs_2$ и CdP_4 не обнаружено.

Оже-спектры, записанные с разных участков поверхности, указывают на присутствие атомов углерода и кислорода практически на всех участках поверхности, но содержащих ямок термического травления. Оже-спектры, записанные с участков поверхности со множеством дефектов и ямок термического травления, содержат лишь пики элементов кристаллов (Zn и P), т. е. атомы углерода и кислорода могут быть удалены с поверхности кристаллов лишь при термическом разложении и испарении материала.

Интересно отметить, что температурный отжиг кристаллов приводит к изменению их электрофизических свойств на поверхности. На рис. 3, в показаны профили распределения концентрации свободных носителей заряда по глубине образца. Последовательный отжиг в вакууме ZnP_2 (C_{2h}^5) [$T = (200-450)^\circ C$] приводит к росту поверхностной концентрации носителей заряда. Отжиг в парах фосфора не приводит к изменению типа проводимости и концентрации носителей заряда. Увеличение концентрации свободных носителей в образцах p-типа при отжиге в вакууме связано с увеличением вакансий фосфора в поверхностной области кристалла.

Отжиг кристаллов ZnP_2 (D_2^5) (рис. 3, в) электронного типа проводимости при температурах $<350^\circ C$ не приводил к изменению свойств кристаллов. При

большим температурах происходило изменение типа проводимости с электронного на дырочный с $P \sim 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Послойное травление кристаллов показало, что инверсия типа проводимости происходит на глубине, не превышающей 1.25 мкм. Аналогичные результаты получены на CdP_2 .

Таким образом, термический прогрев кристаллов ZnAs_2 , ZnP_2 , CdP_2 и CdP_4 до температуры сублимации материала не может служить методом очистки поверхности от углерода и кислорода. Для получения атомарно чистой поверхности исследуемых кристаллов необходимо использовать иные методы очистки поверхности. Высокотемпературный прогрев приводит к изменению электрофизических свойств приповерхностного слоя кристалла.

Влияние ионной бомбардировки на свойства поверхности $A''B^V$. Ионному травлению подвергались поверхности кристаллов $\text{ZnP}_2 (D_4^8)$, $\text{ZnP}_2 (C_{2h}^5)$, Zn_3P_2 , ZnAs_2 , CdP_2 и CdP_4 . Ионы аргона (Ar^+) с энергией 3 кэВ (ток в пучке 2 мкА) направлялись под углом 30° к плоскости образцов.

В процессе ионной бомбардировки с целью контроля процесса очистки фиксировалось изменение во времени амплитуды оже-пика углерода (наиболее стойкого поверхностного загрязнения).

На рис. 4, а—в и 5, б, в представлены оже-спектры с поверхности кристаллов после ионного травления. Энергетическое положение и формы полученных оже-линий сравнивались со справочными оже-спектрами Zn, Cd и спектрами GaP, InP [8]. Оже-линии отдельных элементов исследуемых материалов имеют тот же характер, что и оже-линии для чистых материалов Zn, Cd, P и т. д., за исключением небольших отличий в форме и положении оже-линий одного и того же элемента в разных соединениях. Эти отличия обусловлены химическими связями, в которых находятся атомы в каждом из рассматриваемых соединений. Энергии оже-электронов определены экспериментально при записи оже-спектров. На рис. 4 и 5 приведены энергии и типы оже-переходов для исследованных образцов. Оже-переходы указаны в обозначениях, принятых в рентгеновской спектроскопии. Тип оже-перехода определяется по данным, приведенным в работе [9].

Для каждого соединения на рис. 4, а—в и 5, б, в приведено изменение интенсивности оже-пика углерода в процессе ионного травления как функция времени травления (см. вставки). Очистка поверхности от атомов углерода для всех кристаллов проходит за время менее 10 мин. Небольшие пики O (272 эВ), O (504—512 эВ) и As (215 эВ), которые можно наблюдать на некоторых образцах после ионной бомбардировки, можно объяснить эффектом «вбивания». Этот эффект наблюдается на многих материалах, подвергавшихся ионной бомбардировке [8]. При ионной бомбардировке могут происходить изменения элементного состава поверхности или химического состояния атомов исследуемого образца.

Изменение элементного состава поверхности обуславливается различием в коэффициентах распыления. В материале, состоящем из двух или более элементов, как правило, происходит преимущественное распыление одного из них, имеющего более высокий коэффициент распыления. Уменьшение концентрации этого элемента при ионной бомбардировке продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесного состояния, при котором относительная концентрация элементов на поверхности определяется относительной скоростью распыления.

В работе [9] приведены коэффициенты распыления элементов в зависимости от их номера в Периодической таблице. Zn и Cd имеют более высокие значения коэффициентов распыления, чем P и As, что приводит к обеднению приповерхностных слоев исследуемых кристаллов атомами Zn и Cd. Для CdP_2 , CdP_4 и $\text{ZnP}_2 (C_{2h}^5)$ на рис. 5, а приведены отношения оже-пиков Zn и Cd к оже-пикам P в процессе ионной бомбардировки. После удаления с поверхности углерода устанавливается соотношение $A_{\text{Me}}/A_{\text{P}}$, которое в дальнейшем не меняется. С

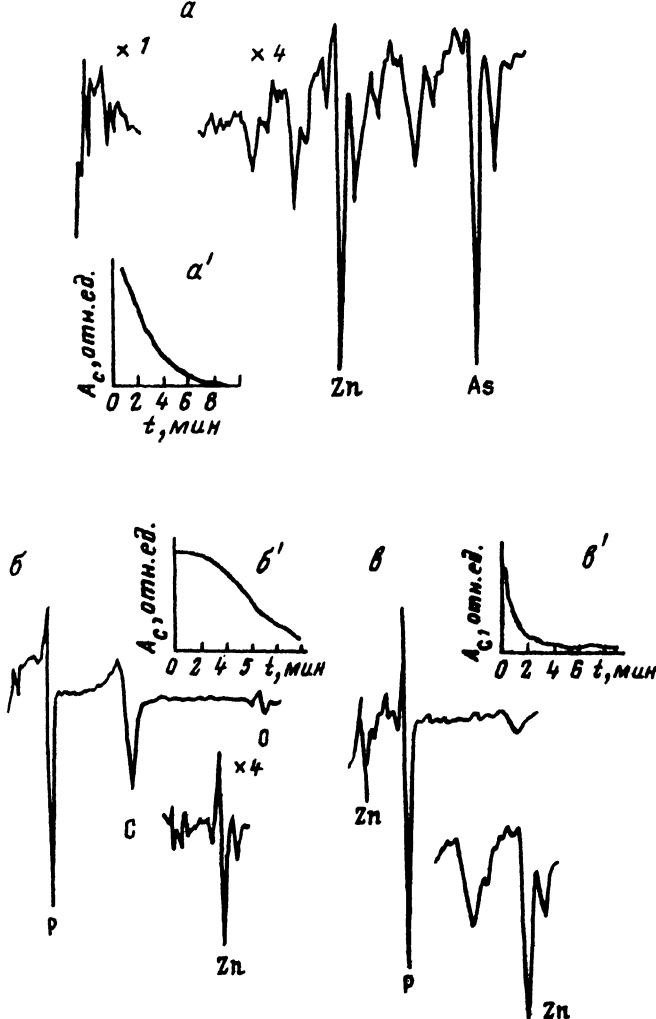


Рис. 4. Оже-спектры с поверхности кристаллов $ZnAs_2$ (а), ZnP_2 (D_2^8) (б), $ZnP_2-C_2h^5$ (в) после очистки ионной Ar^+ бомбардировкой.

$E = 3$ кВ, $I_p = 2$ мкА, $\varphi = 30^\circ$ и изменение величины пика углерода в зависимости от времени травления поверхности ($a'-e'$).

учетом более высокого коэффициента распыления атомов металла поверхность обогащается атомами фосфора. Последующий подъем температуры образца приводит к преимущественному испарению атомов фосфора в соответствии с результатами термообработки и смещению отношения A_{Me}/A_P в сторону обогащения поверхности металлом.

Таким образом, при подборе соответствующего режима температурного отжига кристалла можно сформировать элементный состав поверхности, близкий к стехиометрическому. Следовательно, температура отжига для каждого из рассматриваемых кристаллов должна равняться той, при которой начинаются испарение фосфора (мышьяка) и обогащение поверхности атомами цинка (кадмия). Суммируя вышеизложенное, можно рекомендовать следующий режим очистки поверхности от загрязнения:

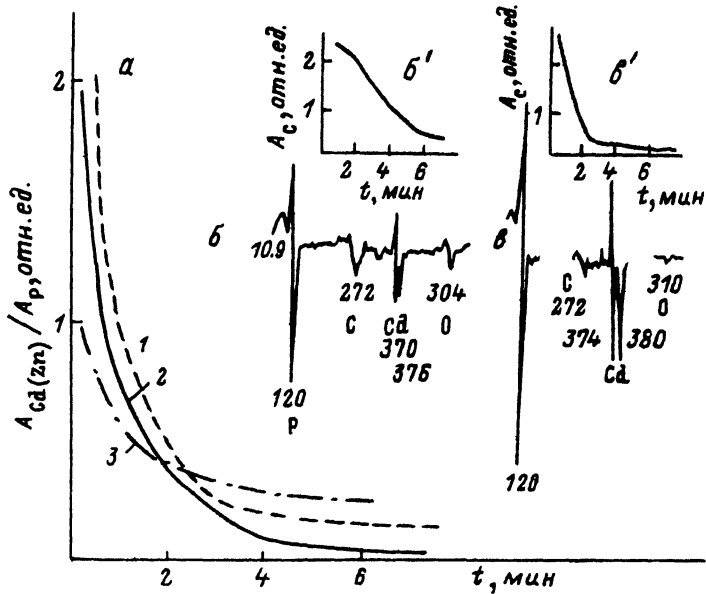


Рис. 5.

a — изменение оптошений оже-пиков Zn и Cd к P и As в процессе ионного травления Ag^+ кристаллов $ZnP_2 (C_{2h}^5)$ (1), CdP_2 (2), CdP_4 (3); оже-спектры с поверхности CdP_2 (б) и CdP_4 (в) после очистки ионной (Ag^+) бомбардировкой, изменение пика углерода в зависимости от времени травления CdP_2 (б'), CdP_4 (в').

— травление поверхности ионами аргона с энергией 1 кэВ при нормальном к поверхности падении ионов и токе в пучке 20 мкА в течение 10 мин;
 — температурный отжиг кристаллов в течение 20—30 мин при температурах 475—500 ($ZnAs_2$), 230—250 ($ZnP_2 (C_{2h}^5)$), 230—250 (CdP_4), 200 °C (CdP_2).

2. Фотоэмиссионные свойства активированных поверхностей кристаллов симметрий C_{2h}^5 и D_2^8

Рассматривая поток фотонов, падающий на кристалл, с коэффициентом поглощения K , коэффициентом отражения R , ограниченный плоскостью $X=0$, интенсивность генерации электронно-дырочных пар в полупроводнике на расстоянии x от поверхности, можно описать выражением $[1-3]$

$$G(x) dx = \beta N (1 - R) e^{-Kx} dx,$$

где β/K определяет количество генерируемых электронов, участвующих в эмиссии. В большинстве полупроводников III—V это отношение близко к единице. Поток электронов в плоскости $X=0$ определяется соотношением

$$j(0) = D \frac{dn(0)}{dx} = \frac{\beta NS (1 - R)}{S + D/L} \int_0^{\infty} e^{-Kx} e^{-x/L} dx,$$

где S — скорость поверхностной рекомбинации в плоскости $X=0$, D и L — коэффициент диффузии и диффузионная длина неосновных носителей. Число эмиттированных электронов на один падающий фотон Y определяется:

$$Y = \frac{\beta P(1-R)SL}{(1+KL)(S+D/L)},$$

где P — площадь эмиттера. В полупроводниках III—V скорость поверхностной рекомбинации обычно намного превышает скорость диффузии D/L , поэтому

$$Y = \frac{\beta}{K} \frac{P(1-R)L}{1+KL}.$$

Из последнего выражения видно, что KL является важным параметром, определяющим величину Y фотоэмиттера с ОЭС. Коэффициент поглощения у большинства прямозонных полупроводников составляет величину порядка 10^4 см^{-1} , диффузионные длины изменяются в пределах нескольких микрон.

Граница длинноволновой чувствительности фотоэмиттера определяется шириной запрещенной зоны и величиной барьера на границе раздела полупроводник—активирующее покрытие.

Диарсенид цинка. Наиболее интересным материалом группы $A^{III}B^V$ для создания фотокатодов для ближней инфракрасной области, обладающим необходимыми для этого параметрами, является $ZnAs_2$. Ширина запрещенной зоны этого материала $E_g = 0.9 \text{ эВ}$ подходит для регистрации излучения неодимового лазера с $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ [5]. Кроме того, дырочный тип проводимости и высокий уровень концентрации носителей ($10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) обеспечивают узкую область изгиба зон у поверхности полупроводника и положение уровня Ферми вблизи потолка валентной зоны. Высокая величина коэффициента поглощения $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, обусловленная прямыми переходами при возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости, и большие диффузионные длины (0.1—10 мкм) неосновных носителей благоприятствуют достижению высоких значений квантового выхода.

Монокристаллы $ZnAs_2$ после размещения в вакуумном объеме — лампе или камере — и достижения вакуума $(1 - 2) \cdot 10^{-7} \text{ Па}$ подвергались очистке ионами аргона и отжигались при 300°C в течение 10—15 мин либо одним прогревом при 350°C в течение 15 мин в отпаянных лампах. Во время отжига кристалла вакуум в системе поддерживался не хуже, чем $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ Па}$.

После прогрева кристалла и снижения его температуры до комнатной на поверхность наносится цезий до достижения максимума тока фотоэмиссии. После прекращения нанесения цезия в течение нескольких минут происходят небольшой спад тока фотоэмиссии и его стабилизация. Оже-спектры с поверхности $ZnAs_2$ снимались до нанесения цезия и после достижения максимума фотоэмиссии (рис. 6, а и б). Сравнивая спектры а и б (рис. 6), можно заключить, что цезий адсорбируется на атомах цинка. В спектре цезированной поверхности отсутствует низковольтный пик цинка (59 эВ), в то время как пик мышьяка (95 эВ) мало изменился.

Прогрев активированного кристалла до 350°C приводит к незначительному снижению пика цезия. Более того, прогрев до 550°C также не приводит к полной десорбции нанесенного на поверхность цезия. Это является свидетельством прочности связи цезия с поверхностью через атомы цинка. Спектральное распределение квантового выхода фотоэмиссии для четырех прогретых при разных температурах цезированных образцов $ZnAs_2$ представлено на рис. 6, а.

В отличие от процесса активирования соединений $A^{III}B^V$ [1-3, 9], где для достижения максимума фотоэмиссионного тока требуется многократное нанесение цезия с промежуточными прогревами, активирование $ZnAs_2$ цезием происходит за один цикл [10, 11]. Последующий прогрев кристалла до 350°C и повторное нанесение цезия приводят к первоначально достигнутому уровню фотоэмиссии. Цезий на поверхности $ZnAs_2$ снижает работу выхода, однако отрицательное электронное сродство при этом не достигается, так как работа выхода снижена недостаточно. Именно этим обусловлена слабая фотоэмиссия в области энергий

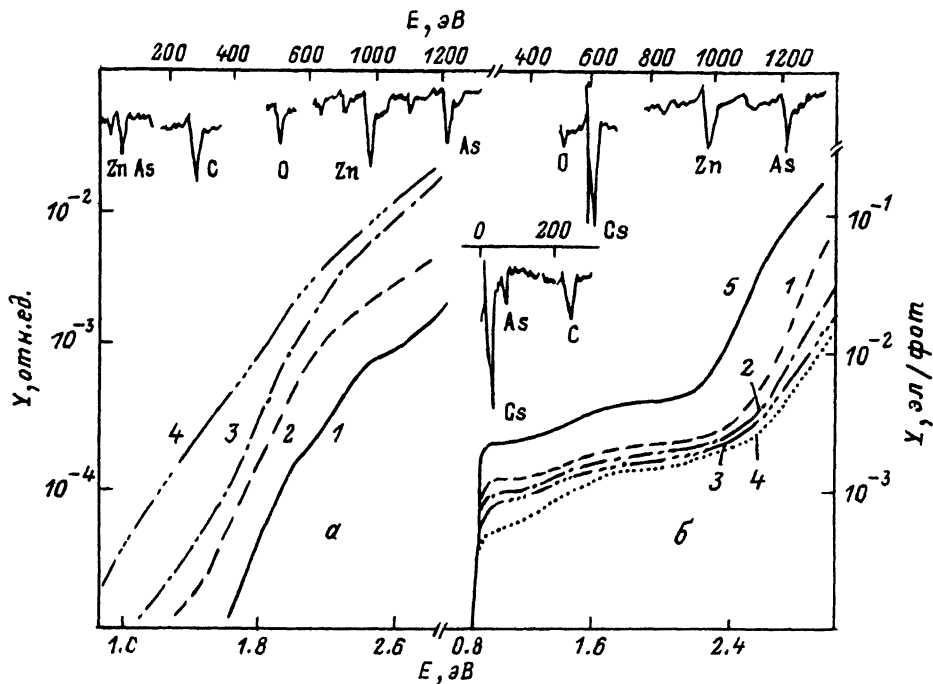


Рис. 6. Спектральное распределение квантового выхода $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs}$.

a — четыре образца, прогретых перед активированием при разных температурах, °C: 1 — 90, 2 — 180, 3 — 250, 4 — 350. Спектральное распределение квантового выхода: *б* — $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs}-\text{O}$ до (1) и после прогрева образца при температурах, °C: 2 — 90, 3 — 180, 4 — 250 и после прогрева при 350 °C и нанесения $\text{Cs}-\text{O}$ (5). Оже-спектры с поверхности ZnAs_2 до (*a*) и после (*б*) нанесения Cs до достижения максимума фотоэмиссии.

квантов света (0.9—1.5) эВ. Увеличение фотоэмиссии при больших энергиях квантов связано с увеличением коэффициента поглощения и приближением к поверхности области поглощения возбуждающего излучения. При этом происходит эмиссия в вакуум лишь «горячих» электронов. Такой же характер имеет фотоэмиссия из GaAs , InP , Si при активировании цезием [1⁻⁴, 10⁻¹²].

Длительная выдержка в лампе цезированной поверхности ZnAs_2 (24 ч) приводит к некоторому росту квантового выхода и сдвигу порога фотоэмиссии в область меньших энергий. Этот эффект может быть обусловлен кислородом, который входит в состав остаточной атмосферы лампы. При взаимодействии этого кислорода с цезием на поверхности кристалла происходят дальнейшее снижение его работы выхода и продвижение порога фотоэмиссии в длинноволновую часть спектра.

Состояние отрицательного электронного сродства на поверхности ZnAs_2 получено при активировании поверхности цезием и кислородом. Для нанесения цезия в вакуумной камере проводилась очистка поверхности посредством ионной (Ag^+) бомбардировки и отжига при температуре 475 °C в течение 20 мин. Была выбрана следующая методика активирования. Цезий наносился на поверхность до получения максимума тока фотоэмиссии при освещении поверхности образца светом с длиной волны 0.6 мкм. Для максимального продвижения спектральной характеристики квантового выхода в длинноволновую область спектра во время обработки поверхности кислородом длина волны возбуждения фотоэмиссии устанавливалась равной 1.2 мкм. Спектральная зависимость квантового выхода активированной поверхности $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs}-\text{O}$ представлена на рисунке 6, б. Спада фотоэмиссии во всех этапах измерений не наблюдалось. Частичная десорбция

цезия и кислорода при прогреве до $\sim 350^\circ\text{C}$ и повторное активирование приводило к некоторому росту квантового выхода. Однако такого заметного роста, как для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ при многоцикловом и многостадийном активировании не наблюдалось [9–11]. Возможно, это связано с несовершенством поверхности кристаллов ZnAs_2 и иными параметрами взаимодействия цезия и кислорода с поверхностью, в частности, как отмечалось выше, более прочной связью адсорбированного цезия с поверхностью кристалла. Прогрев кристалла активированного Cs и O до температуры 250°C (рис. 6, б) не приводил к изменению порога фотоэмиссии, а происходил лишь спад эмиссионного тока. При повторном активировании уровень фототока восстанавливался (кривая 5). На спектральных зависимостях квантового выхода фотоэмиссии $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs}$ и $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs}-\text{O}$ наблюдается ряд слабых особенностей, которые связаны с особенностями зонной структуры.

Дифосфид кадмия. Соединение CdP_2 представляет интерес с точки зрения его использования в качестве эффективного фотоэмиттера на коротковолновую часть видимой области спектра ($\lambda \sim 0.67$ мкм), а также в качестве вторично-эмиссионного или «холодного» эмиттера электронов. Ширина запрещенной зоны CdP_2 ($E \cong 2.0$ эВ) позволяет рассчитывать на достижение ОЭС состояния (на материале p -типа) при активировании одним Cs [5, 10, 11].

В исследованиях фотоэмиссионных свойств использовались монокристаллы CdP_2 p - и n -типа проводимости. Образцы располагались в отглаженных стеклянных лампах. До нанесения цезия кристалл прогревался при 200°C в течение 20–25 мин.

Снижение работы выхода производилось нанесением цезия до получения максимума фотоэмиссии. На рис. 7 показаны спектры фотоэмиссии с поверхности n - CdP_2 . Кривая 1 (рис. 7, а) соответствует спектральному распределению фотоэмиссии после первого активирования цезием. Ток фотоэмиссии появляется при энергиях, больших 2.3 эВ. В области энергий $h\nu \geq 2.8$ эВ наблюдаются перегиб на спектральной характеристике и дальнейший рост квантового выхода. После прогрева при 70 и 150°C квантовый выход уменьшается и порог сдвигается в область более высоких энергий (спектральные характеристики 2, 3). Кривая 4 показывает спектр фотоэмиссии после прогрева образца до 350°C (1–2 мин) и повторного активирования. Наблюдаются тенденция к сдвигу порога фотоэмиссии в область меньших энергий и некоторый рост квантового выхода. Большой порог фотоэмиссии обусловлен электронным типом проводимости исходного кристалла.

Длительный прогрев образца — 2 ч — при температуре 350°C и последующее активирование приводят к появлению максимума при энергии 1.95 эВ и сдвигу порога фотоэмиссии в область еще меньших значений. На рис. 7, б показаны спектры квантового выхода после прогрева кристалла до температуры 370°C и нанесения цезия (кривая 4) и Cs-O (кривая 5).

Последовательный сдвиг края фотоэмиссии с $\text{CdP}_2 : \text{Cs}$ связан с изменением типа проводимости материала с электронного на дырочный в приповерхностной области, вызванного обеднением поверхности фосфором при указанной температуре. Это подтверждается изменением концентраций носителей заряда, определенным по вольт-емкостным характеристикам. Измерения проводились с помощью ртутного зонда после отжига кристалла при различных температурах. Спектр, представленный кривой 4 (рис. 7, б), можно условно разбить на две области: 1) $h\nu = (1.7-1.95)$ эВ, 2) $h\nu > 1.95$ эВ. Коэффициент поглощения в области 1 не превышает нескольких десятков обратных сантиметров. Зависимость $Y^{1/2} = f(h\nu)$ в этой области представлена на рис. 7, в. Кривая зависимости квантового выхода содержит два квадратичных участка с характерными пороговыми энергиями 1.65 и 1.75 эВ. Так как величины этих энергий расположены в области примесного поглощения и достаточно удалены от края фундаментального поглощения, можно предположить, что ответственными за фотоэлектронную эмиссию здесь являются поверхностные состояния полупроводника и ад-

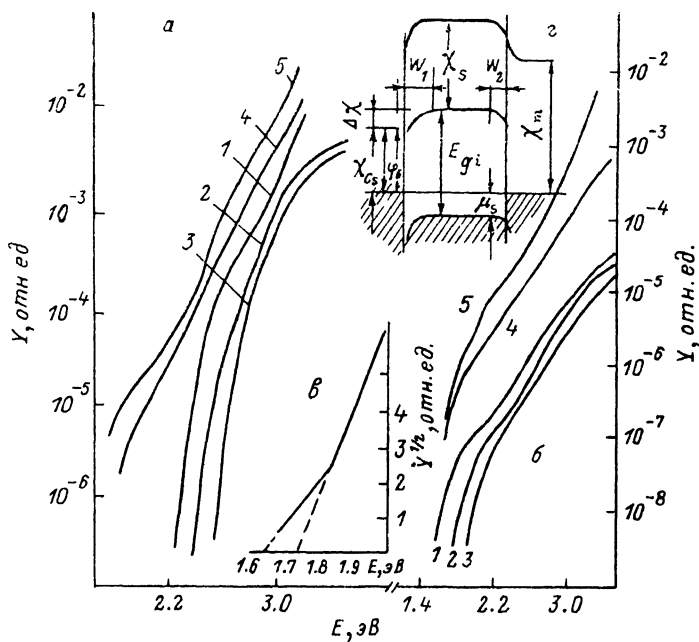


Рис. 7.

a — спектральное распределение квантового выхода с поверхности $\text{CdP}_2:\text{Cs}$ после первой активизации (1), после прогрева при 70 (2) и 150°C (3), после прогрева при 350°C (1—2 мин), повторного нанесения Cs (4) и Cs—O (5); *b* — спектральное распределение квантового выхода с поверхности $\text{CsP}_2:\text{Cs}$ после длительного (1—2 ч) прогрева при 350°C и активирования (1), после прогрева при 90 (2) и 190°C (3), после прогрева при 370°C , нанесения Cs (4) и Cs—O (5); *в* — зависимость квантового выхода $Y^{1/2}$ от E . z — зонная диаграмма активированной поверхности CdP_2 .

сорбированный цезий. При энергиях квантов $h\nu > 2.0$ эВ эмиссионный ток обусловлен как прямыми, так и непрямыми переходами между валентной зоной и зоной проводимости. В случае прямозонных переходов теория фотоэмиссии определяет спектральную кривую фототока как прямопропорциональную зависимость:

$$Y(h\nu) \sim (h\nu - E_g).$$

В непосредственной близости от порога эмиссии, определяемого началом межзонных переходов, на указанную линейную зависимость накладываются более сложные зависимости, которые можно описать с помощью степенных соотношений типа

$$Y(h\nu) \sim (h\nu - E_g)^n,$$

где $3/2 < n < 3$.

Для выяснения механизма эмиссии проведены исследования температурной зависимости фотоэмиссионного тока и влияния температуры на спектральную характеристику тока эмиссии.

Повышение температуры приводило к уменьшению тока фотоэмиссии. После установления тока эмиссии охлаждение кристалла до температуры процесса активирования не изменяло величины тока. В связи с этим можно предположить, что повышение температуры приводит к частичной десорбции адсорбированных атомов или разрушению диполей Cs—O . Энергия этого процесса определялась по температурному гашению тока фотоэмиссии и составляла $0.2\text{—}0.3$ эВ. Многократные процессы десорбции — нанесение цезия — были воспроизводимы, одна-

что со значительным разбросом величин, что может указывать на необратимые процессы, происходящие на поверхности катода, т. е. на химическое взаимодействие или диффузионные процессы. Можно считать, что они малы только при температурах $T < (400-500)$ К.

Для выявления влияния температуры методика измерений была изменена. Температура кристалла, при которой на поверхность наносился цезий, повышалась, а измерение фотоэмиссионного тока проводилось при меньших температурах. На рис. 7, б показаны зависимости Y при этих процессах. Повышение температуры приводило к незначительному понижению эмиссионного тока. Это указывает на малую роль изменения уровня Ферми в зоне и уменьшения величины изгиба зон на поверхности. Можно считать, что вклад в эмиссионный ток этих эффектов компенсируется или механизм возбуждения электронов в вакуум имеет преимущественно поверхностный характер. В этом случае максимум уровня электронейтральности поверхностных состояний на энергетической диаграмме локализован, как показано на рис. 7, г. Можно также предположить, что фиксация уровня Ферми на поверхности происходит после первой термообработки поверхности при $T = 643$ К и нанесения на поверхность Cs.

Дифосфид цинка и тетрафосфид кадмия. Для изучения фотоэмиссионных характеристик ZnP_2 использовались грани естественного роста монокристаллов тетрагональной (D_4^2) и моноклинной (C_{2h}^2) модификаций. Концентрация носителей в монокристаллах (C_{2h}^2) $\sim 10^{17}$, в (D_4^2) $\sim 10^{18}$ см³.

Образцы размещались как в вакуумной камере, так и в отпаянных лампах. В вакуумной камере очистка образцов производилась аргонной бомбардировкой и отжигом по описанной выше методике. Нанесение на поверхность Cs проводилось с контролем фотоэмиссии. Максимум фотоэмиссии достигался за один цикл нанесения цезия. Взаимодействие цезия с поверхностью контролировалось по оже-спектрам.

Спектральное распределение фотоэмиссии с поверхности ZnP_2 (C_{2h}^2), покрытой пленкой Cs, представлено на рис. 8, в. Из спектральной зависимости следует, что фотоэмиссия начинается при величине энергий квантов, меньших ширины запрещенной зоны $E_g = 1.60$ эВ (77 К). Характер изменения квантового выхода в этой области энергий аппроксимируется выражением $Y \sim (h\nu - 1.1)^{5/2}$, что характерно для эмиссии с поверхностных состояний. На кривой спектрального распределения фототока наблюдается ряд перегибов при энергиях 1.8—1.9 и 2.4 эВ, однако связывать их с какими-либо переходами сложно, так как в этой области энергий проявляются переходы при 1.6, 1.7, 1.9, 2.03, 2.4 эВ и т. д. Наблюдаемая кривая является результирующей от вклада всех составляющих.

Не менее сложный характер поведения тока фотоэмиссии с монокристаллов ZnP_2 (D_4^2), покрытых пленкой цезия (рис. 8, кривая D_4^2). Как видно из рисунка, фотоэмиссия появляется при энергиях квантов света, намного меньших E_g (2.14 эВ). Переходы с примесных уровней могут проявляться при энергиях 1.2, 1.8, 2.06, 2.14 эВ, близких к особенностям в спектральной зависимости квантового выхода.

На рис. 8, г показаны спектры фотоэмиссии с монокристаллов CdP_4 ($P \approx 10^{18}$ см³), активированных цезием (1) и Cs—O (2) при освещении неполяризованным светом. Кривые 1' и 2' соответствуют спектральному распределению квантового выхода для поляризаций $E \perp c$ и $E \parallel c$ после полного установления фотоэмиссии. Край фотоэмиссии для кривых 1' и 2' сдвинут в сторону меньших энергий и соответствует пороговой энергии (0.9—1.0) эВ. Анизотропия квантового выхода составляет величину от 20 до 80 мэВ в области 1.0 эВ. Это обстоятельство указывает на то, что в данной области энергий происходит эмиссия электронов, возбужденных из валентной зоны. Валентные зоны расщелены из-за кристаллического поля, что определяет и анизотропию краевого поглощения [5].

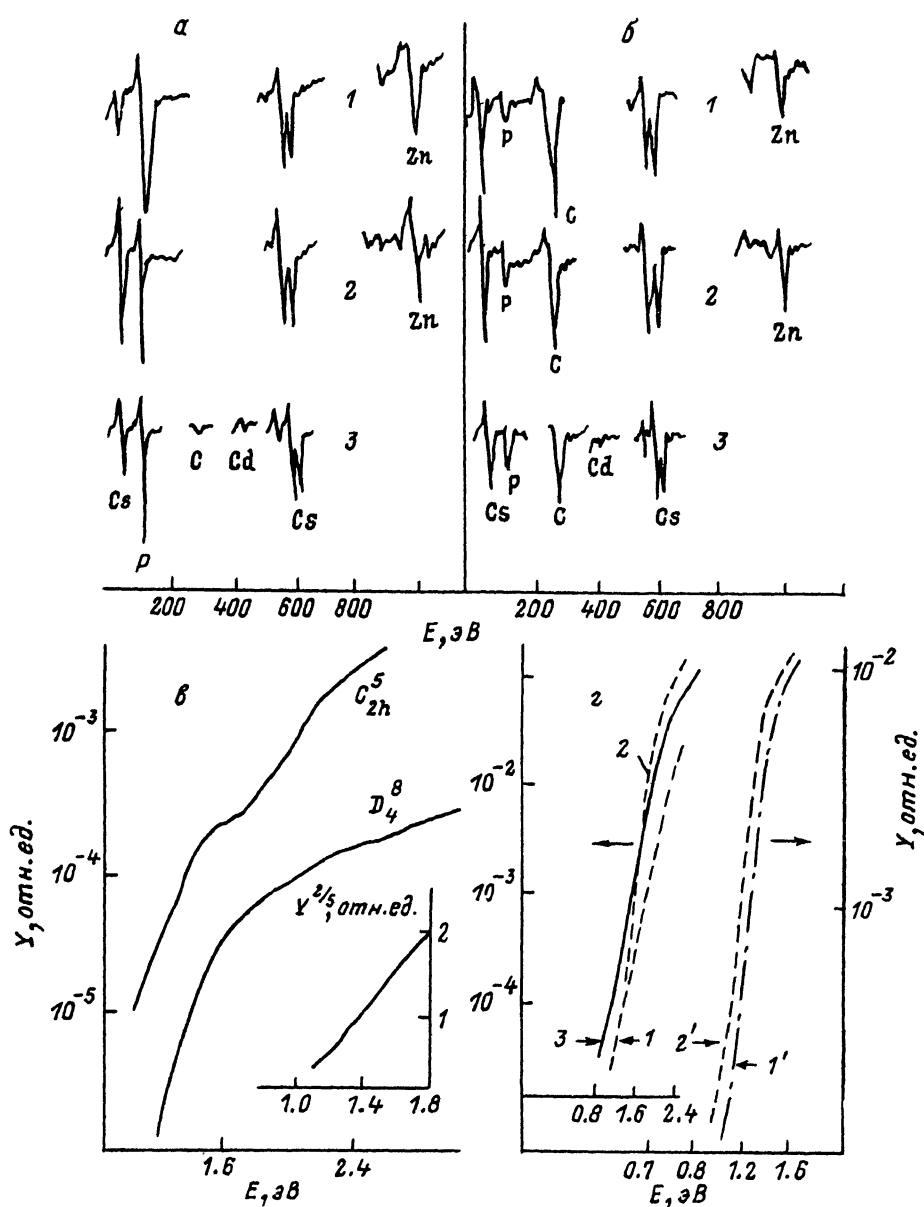


Рис. 8.

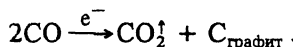
a — оже-спектры с поверхности кристаллов ZnP₂-C_{2h} (1), ZnP₂ (2) и CdP₄ (3) активированных цезием; б — оже-спектры поверхностей кристаллов ZnP₂-C_{2h} (1), ZnP₂-D₄ (2) и CdP₄ (3) после выдержки в вакууме 10⁻⁴ Па; в — спектральная и степенная ($\gamma^{2/5}$) зависимости квантового выхода эмиссии ZnP₂; г — спектральное распределение фотоэмиссии ZnAs₂:Cs-O в поляризации E ⊥ c (1) и E || c (2); CdP₄-O в поляризации E ⊥ c (1'), E || c (2'), неполяризованный свет (3).

Порог эмиссии для поляризации E ⊥ c меньше, чем для поляризации E || c. Следовательно, эмиссионные характеристики чувствительны к поляризации падающего излучения, что согласуется с анизотропией краевого поглощения в этих кристаллах. Так же как и в случае ZnAs₂, резкий рост тока фотоэмиссии и

щегощего излучения, что согласуется с анизотропией краевого поглощения в эти кристаллах. Так же как и в случае $ZnAs_2$, резкий рост тока фотоэмиссии и начало порога эмиссии при $E \gtrsim E_g$ указывают на зона-зонный характер переходов и реализацию отрицательного электронного сродства в кристаллах CdP_4 .

Состав поверхности исследуемых кристаллов после Ag^+ — очистки и отжига — контролировался по оже-спектрам. Спектры были типичными для каждого из соединений и содержали интенсивные пики элементов, составляющих кристалл. После нанесения на поверхность кристаллов пленки цезия до максимума фотоэмиссионной чувствительности измерялись оже-спектры. На рис. 8, а представлены оже-спектры с поверхностями $CdP_4 : Cs$, $ZnP_2 (C_{2h}^5) : Cs$, $ZnP_2 (D_4^2) : Cs$. Главной особенностью всех представленных оже-спектров является то, что в них сильно подавлены пики Zn и Cd , в то время как пик фосфора (120 эВ) по величине мало меняется. Это можно объяснить тем, что атомы цезия при адсорбции на поверхности в малых концентрациях располагаются над атомами металла Zn и Cd , экранируя выход его оже-электронов. Выдержка кристаллов с пленкой цезия в относительно невысоком ($\sim 10^{-4}$ Па) вакууме в течение 10 мин приводит к появлению в оже-спектрах пика углерода. При этом с увеличением пика углерода уменьшается пик фосфора, в то время как пик цезия мало меняется (рис. 8, б).

Появление углерода на поверхности можно объяснить адсорбцией CO на поверхности кристалла из остаточной атмосферы. Под действием электронного пучка на поверхности образца происходит реакция



Атомы углерода на поверхности располагаются над атомами фосфора, ослабляя выход его оже-электронов. Вторая причина ослабления оже-пигов фосфора при выдержке чистой поверхности кристалла в вакууме 10^{-4} Па может быть заключена во взаимодействии поверхностного фосфора с кислородом остаточной атмосферы с образованием летучих соединений. Подобный механизм обеднения поверхности фосфором наблюдался для InP [13].

3. λ -Модулированная фотоэмиссия, отражение, поглощение и зонная структура соединений A^IVB^V (симметрий D_4^2 и C_{2h}^5)

Фотоэмиссионная спектроскопия является универсальным методом исследования зонной структуры [1-3]. Зонные параметры определяются также измерением различных оптических спектров отражения, поглощения, люминесценции и т. д. Анализ спектров поглощения обычно используется для изучения электронных переходов в области энергий $E > E_g$. В области энергий за фундаментальным краем поглощения измерение поглощения, особенно в прямозонных полупроводниках, затруднено, так как для этого необходимы очень тонкие образцы (0.1—6) мкм. В связи с этим в области $E > E_g$ оптические параметры определяются по спектрам отражения, особенности которых в основном связаны с прямыми межзонными переходами. Исследовать прямые и непрямые оптические переходы в полосе собственного поглощения можно по спектрам фотоответа структур типа металл—полупроводник [5, 10, 11]. Результаты, получаемые всеми этими методами, определяются как объемными, так и поверхностными свойствами полупроводника.

Модулированная по длине волны фотоэмиссионная спектроскопия, примененная нами впервые, обладает высоким разрешением и позволяет обнаружить и исследовать тонкую структуру электронных переходов, формирующих уровень квантового выхода фотоэмиссии. Кроме того, модуляция длины волны облучающего света позволяет точнее проводить процесс снижения работы выхода поверхности. При нанесении цезия на поверхность полупроводника возможно образование сложного химического соединения Cs с полупроводником, которое

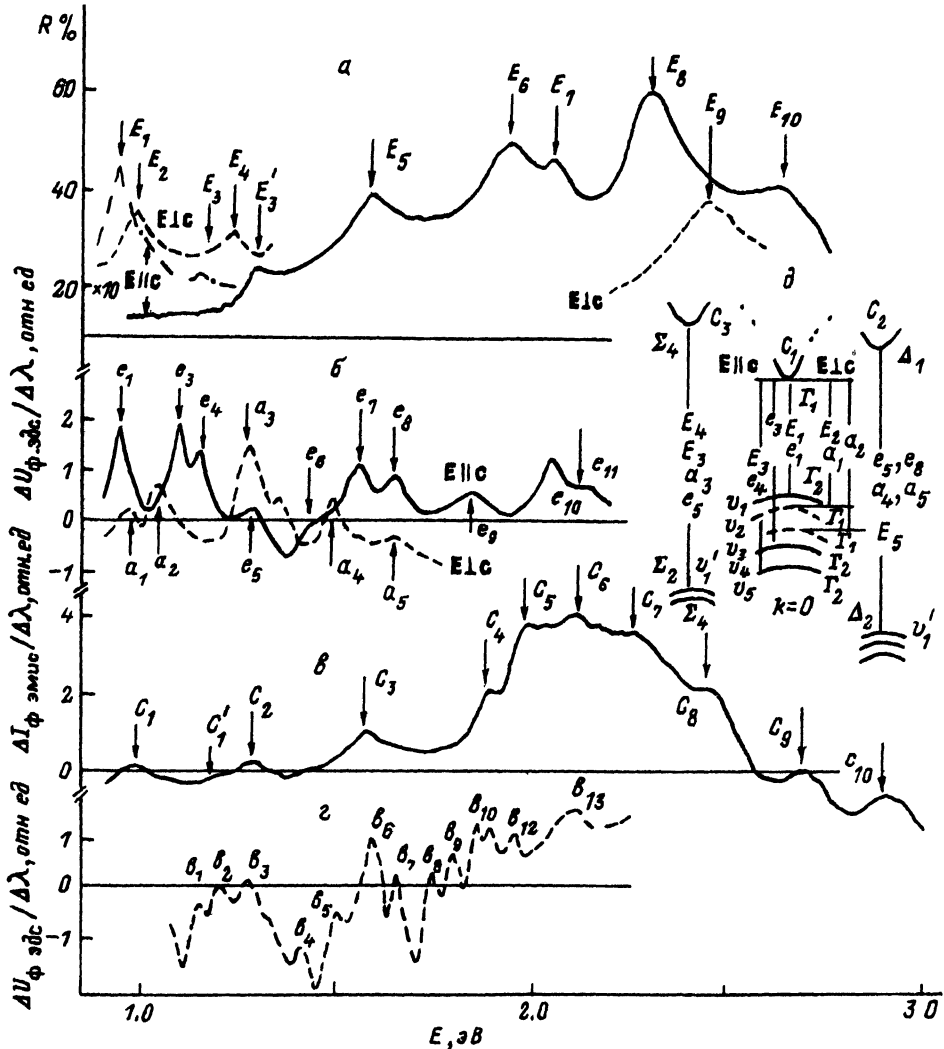


Рис 9 Спектры отражения R кристаллов $ZnAs_2$ (а) λ модулированные спектры фототовета диодов $H_2O-ZnAs_2$ (б) фотоэмиссии поверхности $ZnAs_2$ C_s-O (в) фототовета диодов $Au-ZnAs_2$ (г) и фрагмент структуры зон (д)

может значительно уменьшить выход фотоэмиссии. Если такое соединение не образуется, то λ -модулированные спектры фотоэмиссии должны совпадать со спектрами отражения λ модулированной фотопроводимости и поглощения структур металл-полупроводник и диодов H_2O -полупроводник [5 10 11]

Электронные переходы в диарсениде цинка Спектры отражения кристаллов $ZnAs_2$ в собственной области для разных поляризаций исследованы в [5 14-18], в работе [1] обнаружены дополнительные пики в области (5-11,5) эВ. Однако во всех исследованиях спектров отражения, в которых содержится большое количество максимумов, недостаточно информации в области минимума межзонного промежутка. Прямые и не прямые переходы с сингулярностью Ван-Хова типа M_0 в спектрах отражения не обнаруживаются. В кристаллах $ZnAs_2$ в области $E < 1.9$ эВ в [15] обнаружен один переход 1.38 эВ. На рис 9 представлены

Энергии пиков отражения в ЭВ кристаллов $ZnAs_2$, модулированных по длине волны фотоэмиссии $ZnAs_2$: Cs и фотоответа структур $Au-ZnAs_2$, $H_2O-ZnAs_2$

R		Фотоэдс структур $Au-ZnAs_2$, 77 К		Эмиссионный ток катода $ZnAs_2$: Cs		Фотоэдс структур $H_2O-ZnAs_2$, 300 К			
обозначение пиков	$E \parallel c$, эВ	$E \perp c$, эВ	обозначение пиков	неполяризованный свет	обозначение пиков	неполяризованный свет	обозначение пиков	$E \parallel c$	$E \perp c$
E_1	0.96	—	b_1	1.15	c_1	0.97	a_1	0.935	—
E_2	—	1.02	b_2	1.19	c_1	1.2	e_1	—	0.961
E_3	1.15	—	b_3	1.27	c_2	1.27	e_2	—	0.996
E_4	1.30	—	b_4	1.40	c_3	1.59	a_2	1.059	—
E_5	—	1.32	b_5	1.51	c_4	1.87	e_3	—	1.100
E_6	1.60	—	b_6	1.59	c_5	1.97	e_4	—	1.160
E_7	—	1.92	b_7	1.64	c_6	2.12	a_3	1.270	—
E_8	2.30	—	b_8	1.74	c_7	2.27	e_5	—	1.315
E_9	—	2.44	b_9	1.81	c_8	2.45	e_6	—	1.460
E_{10}	2.65	—	b_{10}	1.85	c_9	2.65	e_4	1.51	—
E_{11}	—	3.40	b_{11}	1.90	c_{10}	2.89	e_7	—	1.557
E_{12}	3.60	—	b_{12}	1.93	—	—	e_8	—	1.660
E_{13}	—	3.86	b_{13}	2.12	—	—	e_9	—	1.852
	—	4.80	—	—	—	—	e_{10}	—	2.063
							e_{11}	—	2.12

спектры отражения $ZnAs_2$ в $E \parallel c$ и фрагменты спектров отражения в поляризации $E \perp c$ в области $E < 3$ эВ. Энергии оптических переходов $E_1 - E_{10}$ представлены в табл. 2. В спектрах отражения в области начала краевого поглощения в $ZnAs_2$ обнаружены экситонные состояния, разрешенные в $E \parallel c$ ($n_1 = 1.0231$ эВ, постоянная Ридберга $R = 0.034$ эВ, $E_g = 1.057$ эВ при 77 К) [8, 11, 18]. При комнатной температуре экситонные пики отражения E_1 и E_2 слабо проявляются (рис. 9), одновременно обнаруживаются E_3 и E_4 , которые по интенсивности на порядок слабее, чем пики E_3 и E_5 . В спектрах фотоэмиссии также обнаруживаются некоторые особенности в собственной области. Для выделения структуры спектров фотоэмиссия кристаллов, активированных Cs—O, модулирована по длине волны. В спектрах фотоэмиссии $\Delta I_{\text{фз}}/\Delta \lambda$ обнаружена структура $C_1 - C_{10}$ (рис. 9, табл. 2). Сопоставляя спектры отражения и λ -модулированной фотоэмиссии, можно заметить, что структура $C_1 - C_{10}$ располагается практически при тех же энергиях, при которых обнаруживаются пики отражения. Максимумы C_1 , C'_1 , C_2 и C_3 являются слабыми, так как фотоэмиссия в этой области мала, более интенсивная фотоэмиссия обнаруживается в области $C_4 - C_8$. Максимум C_1 обусловлен электронными переходами, формирующими E_g : прямые переходы в $K = 0$. Особенности, обнаруженные в λ -модулированной фотоэмиссии, обнаруживаются и в λ -модулированных спектрах фотоответа $H_2O - ZnAs_2$ (рис. 9) [16]. В области (0.9—2.2) эВ выявлены одиннадцать оптических переходов $e_1 - e_{11}$ в поляризации $E \parallel c$ и пять оптических переходов в поляризации $E \perp c$ ($a_1 - a_5$). Модулированные спектры $H_2O - ZnAs_2$ содержат наиболее интенсивные особенности при тех же энергиях, при которых обнаружены фотоэмиссионные пики C_1 , C_2 и C_3 . Учитывая, что в спектрах краевого поглощения проявляются переходы в $K = 0$, а в спектрах отражения наиболее длинноволновый пик в большинстве полупроводников обусловлен переходами типа ν' (Δ_2) — C_2 (Δ_1), электронные переходы в $ZnAs_2$ в области минимума межзонного промежутка можно рассматривать в рамках модели, представленной на рис. 9. Прямые переходы E_1 (e_1 , C_1), e_3 и E_3 (e_4 , C'_1) происходят в $K = 0$ из зон ν_1 , ν_4 в C_1 в поляризации $E \parallel c$, а переходы E_2 (a_1) и a_2 происходят также в $K = 0$ из зон ν_2 и ν_3 в C_1 в поляризации $E \perp c$. Вторая группа особенностей E_5 (C_3 , $e_6 - e_8$, a_4 , a_5) обусловлена электронными переходами

из трех расщепленных зон в зону C_2 , Δ_2 (Δ_1) — Δ_1 . Третья группа электронных переходов E_4 , C_2 , E'_3 (a_3 , e_5) происходит из расщепленных валентных зон в зону проводимости C_3 Σ_3 (Σ_4) — Σ_4 (рис. 9, ∂ — фрагмент зонной диаграммы). В рассматриваемой модели зон бесспорно возможны и непрямые переходы из v_1 — v_5 в C_2 и C_3 , которые в модулированных спектрах поглощения и фотоответа могут присутствовать. При 77 К в спектрах $\Delta U_{\text{фэдс}}/\Delta\lambda$ диодов Au—ZnAs₂ обнаруживаются пики b_1 — b_{13} (рис. 9, табл. 2). Структура этих особенностей согласуется с обсужденными выше спектрами. Максимумы b_1 — b_3 с учетом температурного коэффициента смещения края поглощения вполне согласуются с пиками e_3 , e_4 , a_3 , а b_4 — с пиком e_6 . В модулированных спектрах Au—ZnAs₂, к сожалению, не удалось анализировать экситонные состояния, так как из-за большого количества переходов в узком интервале энергий невозможно выделить прямые и непрямые переходы в области энергий $E > E_g$. Таким образом, в ZnAs₂ в центре зоны Бриллюэна зоны v_1 — v_2 и v_3 — v_4 расщеплены из-за кристаллического поля на 0.04—0.06 эВ, а v_1 (v_2) — v_4 (v_3) расщеплены на 0.1—0.12 эВ из-за спин-орбитального взаимодействия. Энергетическое расстояние зон C_2 — C_1 меньше 0.5 эВ, а C_3 — C_1 меньше 0.3 эВ. Если предположить, что дисперсия ν -зон невелика [т. е. ν'_1 (Σ_2) располагается примерно на 0.1 эВ ниже зоны v_1 (Γ_2)], то интервал C_3 — C_1 равен 0.2 эВ.

Электронные переходы в тетрафосфиде кадмия. Структура края поглощения и спектры отражения CdP₄ изучались в [19], где обнаружены анизотропия края поглощения и поляризованные пики отражения в области (1—3) эВ. В спектрах отражения CdP₄ в собственной области обнаружены пики a_1 — a_{17} и e_1 — e_{14} в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ соответственно (рис. 10, табл. 3). Ширина запрещенной зоны CdP₄ обусловлена прямыми переходами в $K=0$ и равна 0.88 и 0.93 эВ для $E \parallel c$ и $E \perp c$. В области (0.8—3.0) эВ измерены спектры λ -модулированной фотоэмиссии CdP₄: Cs—O (рис. 10, б), которые содержат пики E_{01} , E_1 , E_4 , E_5 — E'_{10} (табл. 3). Для удобства сравнения и наглядности в одном энергетическом масштабе представлены фрагменты R в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ (рис. 10, г). Как видно из сравнения, спектры λ -модулированной фотоэмиссии и отражения согласуются в интервале энергий $E > E_4$. В спектрах $\Delta U_{\text{фэдс}}/\Delta\lambda$ диодов Au—CdP₄ в области (0.8—1.5) эВ обнаружены пики A_1 — A_5 и B_1 — B_4 в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ (рис. 10, в). Эти пики как модуляционные структуры обусловлены особенностями электронных переходов в минимуме межзонного промежутка CdP₄. Пики A_1 — A_2 и B_1 обусловлены прямыми переходами в центре зоны Бриллюэна из v_1 v_2 v_3 в зону C_1 [Γ_2 (Γ_1 , Γ_2) в Γ_1]. Валентные зоны v_1 — v_2 расщеплены из-за кристаллического поля на 0.05 эВ, а v_1 (v_2)— v_3 — из-за спин-орбитального взаимодействия на 0.06—0.08 эВ. Эти переходы в λ -модулированной фотоэмиссии проявляются как краевая фотоэмиссия — пик E_0 . Пик фотоэмиссии E_1 в спектрах отражения не проявляется, а в модулированных спектрах фотоответа присутствуют пики A_3 , B_3 . Учитывая, что в фотоэмиссии и в фотоответе могут проявляться непрямые переходы [1—5, 10, 11, 20], вполне возможно, что особенности E_1 , A_3 и B_3 обусловлены непрямыми переходами из v_1 — v_3 ($K=0$) в C_2 (рис. 10), т. е. Γ_2 (Γ_1 , Γ_2) — Σ_4 . При этом энергетический интервал C_2 — C_1 равен 0.27 эВ. Максимум λ -модулированной фотоэмиссии E_4 близок по энергии пикам отражения a_1 , a_2 и e_1 . Как длинноволновые пики отражения a_1 , a_2 и e_1 могут объясняться прямыми электронными переходами Σ_3 (Σ_1 , Σ_3)— Σ_4 , т. е. из v'_1 — v'_2 и v'_3 в C_2 , тогда расщепление v'_1 — v'_2 (Σ_3 — Σ_1) и v'_2 — v'_3 (Σ_1 — Σ_3) равно (0.06 ± 0.01 эВ). Наиболее интенсивные особенности λ -модулированной фотоэмиссии E_5 , E_6 и E_7 согласуются с пиками отражения e_2 , e_3 , e_4 и a_4 . Эти особенности обусловлены прямыми переходами из трех расщепленных ν -зон в C_3 (рис. 10), т. е. Δ_2 (Δ_1) — Δ_1 . Спектры λ -модулированной фотоэмиссии E_8 , E_9 и E_{10} полностью согласуются с пиками отражения a_6 , e_5 и a_7 соответственно. В λ -модулированной фотоэмиссии не обнаружен только пик отражения a_5 (2.169 эВ).

Таблица 3

Энергии пиков отражения CdP_4 , модулированной по длине волны фотоэмиссии CdP_4 : Cs—O и фотоответа структур Au— CdP_4 в эВ

R				Фотоответ структур Au— CdP_4			Фотоэмиссионный ток CdP_4 : Cs—O	
обозначение пиков	E c	обозначение пиков	E ⊥ c	обозначение пиков	E c	E ⊥ c	обозначение пиков	неполяризованный свет
a_1	1.362	e_1	1.419	A_1	0.88	—	E_0	0.90
a_2	1.425	e_2	1.674	B_1	—	0.93	E_1	1.15
a_3	1.488	e_3	1.859	A_2	0.99	—	E_4	1.48
a_4	1.835	e_4	2.026	A_3, B_3	1.15	1.15	E_5	1.74
a_5	2.169	e_5	2.665	B_3	—	1.24	E_6	1.88
a_6	2.355	e_6	2.938	A_5	1.40	—	E_7	2.03
a_7	2.729	e_7	3.186	—	—	—	E_8	2.42
a_8	3.322	e_8	3.347	—	—	—	E_9	2.57
a_9	3.409	e_9	3.592	—	—	—	E_{10}	2.90
a_{10}	3.657	e_{10}	4.029	—	—	—	—	—
a_{11}	4.642	e_{11}	4.215	—	—	—	—	—
a_{12}	4.896	e_{12}	4.339	—	—	—	—	—
a_{13}	5.207	e_{13}	3.083	—	—	—	—	—
a_{14}	5.392	e_{14}	5.390	—	—	—	—	—
a_{15}	5.616	—	—	—	—	—	—	—
a_{16}	5.830	—	—	—	—	—	—	—
a_{17}	6.090	—	—	—	—	—	—	—

щения и отражения отличаются [19, 21–26]. В данной работе обсуждаются спектры кристаллов симметрии C_{2h}^5 . В спектрах отражения в поляризации E || c обнаружены максимумы a_1 — a_9 , а в поляризации E ⊥ c — пики e_1 — e_{11} (пики e_{10} и e_{11} обнаружены в неполяризованном свете) (рис. 11, а). Самые длинноволновые пики отражения (исключая экситонные пики) проявляются при (1.9—2) эВ (табл. 4). В спектрах поглощения в собственной области в поляризации E ⊥ c (300 К) обнаруживается интенсивный максимум L_5 — 1.8 эВ [5, 6]. Спектры

Таблица 4

Энергии пиков отражения ZnP_2 — C_{2h}^5 , модифицированной по длине волны фотоэмиссии ZnP_2 : Cs—O и поглощения кристаллов ZnP_2 в эВ

R (77 К)				Поглощение (77 К)		$\Delta I_{\text{фз}}/\Delta I$ (300 К)	
обозначение пиков	E c	обозначение пиков	E ⊥ c	обозначение пиков	E ⊥ c	обозначение пиков	неполяризованный свет
a_1	1.983	e_1	2.008	K_1	1.609	b_1	1.59
a_2	2.479	e_1	2.107	K_2	1.618	b_2	1.70
a_3	3.173	e_2	2.492	K_3	1.639	b_3	1.81
a_4	3.731	e_2	2.665	L_2	1.690	b_4	2.10
a_5	3.993	e_3	2.9	L_3	1.718	b_5	2.30
a_6	4.289	e_4	3.285	L_4	1.798	—	—
a_7	4.661	e_5	3.903	L_5	1.832	—	—
		e_6	4.153	L_5	1.869	—	—
		e_7	4.624	L_6	2.055	—	—
		e_8	5.33	L_7	2.157	—	—
		e_9	5.950	L_8	2.293	—	—
		e_9	6.07	L_9	2.454	—	—
		e_{10}	8.02	L_9	2.529	—	—
		e_{11}	9.9	L_{10}	2.702	—	—

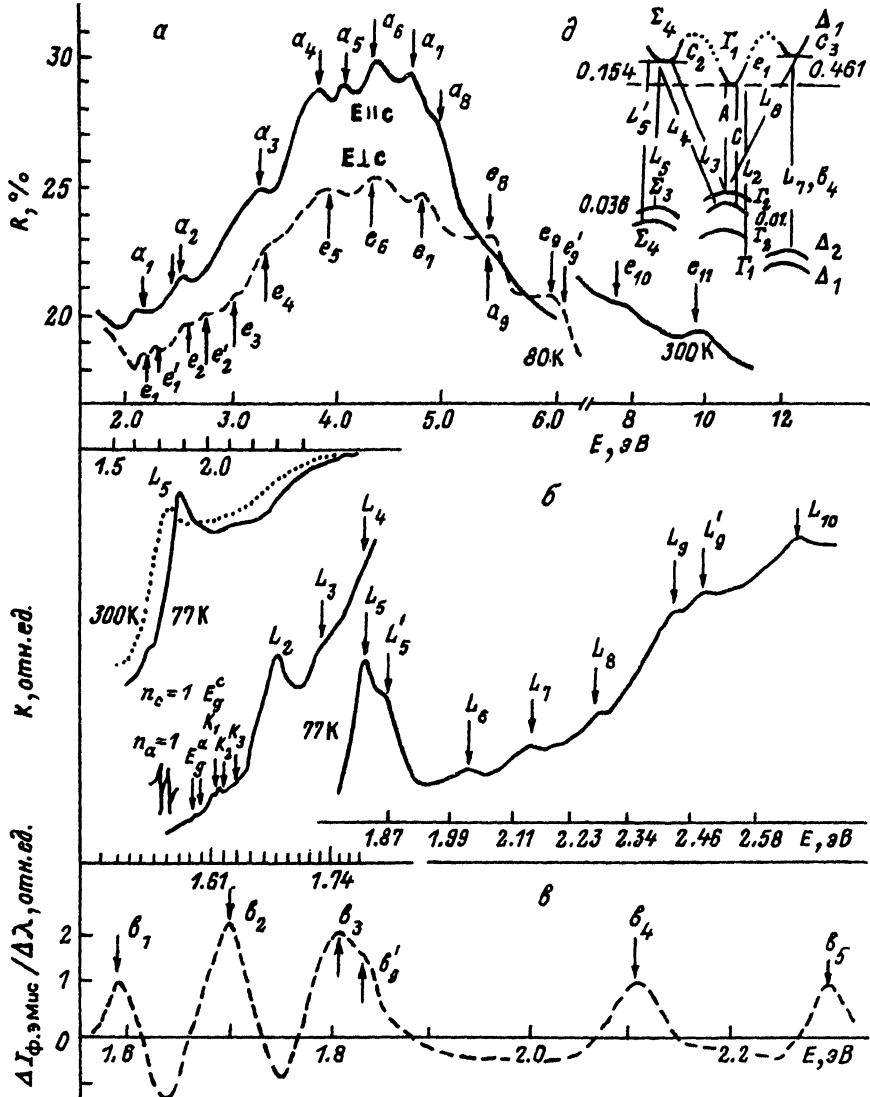


Рис. 11. Спектры отражения (а), поглощения пластин толщиной (0.5—2) мкм (б), λ -модулированной фотоэмиссии (в) и фрагмент зонной структуры ZnP_2 (C_{2h}^2) (д).

поглощения монокристаллов ZnP_2 — C_{2h}^2 малых толщин [$d \sim (0.5—0.8)$ мкм], полученных из газовой фазы, представлены на рис. 11, б. Начало краевого поглощения на данном рисунке не представлено, так как подробно обсуждено в [5, 19, 21—25]. В области континуума экситонных состояний обнаруживаются слабые особенности K_1 , K_2 и K_3 . Пики K_1 и K_2 отстоят от линии $n=1$ экситонов А и С на величину оптического фонона (41—28 мэВ), т. е. слабые пики K_1 и K_2 являются фононными повторениями $n=1$ экситонов А и С [26, 27].

Минимум межзонного промежутка формируется прямыми переходами Γ_2 — Γ_1 . Полоса K_3 , по-видимому, также является фононным повторением S-состояний экситонов. При этом процесс поглощения происходит с участием фонона энергией 57 мэВ [28—31]. В этой области энергий обнаруживаются не прямые переходы в

экситонную зону Γ_1 с участием высокоэнергетических фононов [29]. С высокоэнергетической стороны полос $K_1—K_3$ обнаружены максимум поглощения L_2 (1.690 эВ) и дублетный максимум L_5, L'_5 (1.832, 1.869 эВ). Эти максимумы отличаются тем, что L_2 является слабым, а дублетные пики L_5, L'_5 являются достаточно интенсивными. Оба этих перехода не обнаруживаются в спектрах отражения и заметно выделяются в спектрах λ -модулированной фотоэмиссии кристаллов ZnP_2 , активированных Cs—O (рис. 11, б). На основании вышеизложенного можно считать, что пик L_2 (b_2) обусловлен прямыми переходами в $K=0$ из v_3 в C_1 ($\Gamma_1—\Gamma_1$). С коротковолновой стороны максимума L_2 присутствуют слабые особенности L_3 (1.718 эВ) и L_4 (1.798 эВ). Маловероятно, чтобы эти слабые особенности были обусловлены фононными повторениями перехода L_2 (как не прямой переход из v_3 в C_1). Мы полагаем, что полосы L_3 и L_4 обусловлены непрямыми переходами v_1 (Γ_2) в C_2 (Σ_4) и v_2 (Γ_2) в C_2 (Σ_4) соответственно. Тогда разность энергий (1.798—1.718) = 8 мэВ близка к величине расщепления зон v_1 и v_2 , полученных из экситонных спектров [19, 21—27]. В такой модели зон энергетическое расстояние $C_2—C_1$ равно 0.154 эВ, расщепление зон v_1 (Γ_2) и v_2 (Γ_2) из-за кристаллического поля $\Delta_{\text{кр}}$ равно 0.01 эВ, из-за спин-орбитального взаимодействия v_1 (Γ_2)— v_3 (Γ_1) равно 0.086 эВ (рис. 11, в — фрагмент зонной диаграммы). Учитывая, что L_5 и L'_5 являются достаточно интенсивными переходами, мы считаем их прямыми разрешенными из расщепленных валентных зон Σ_3, Σ_4 в Σ_4 , тогда расщепление валентных зон $\Sigma_3—\Sigma_4$ равно 0.036 эВ. Это удовлетворительно согласуется с тем, что при переходе из точки Γ в L или X величина расщепления $\Delta_{\text{кр}}$ и $\Delta_{\text{со}}$ увеличивается для большинства полупроводников. Полосы поглощения, фотоэмиссии и отражения L_7, b_4 и e_1, e'_1 , а также пик отражения a_1 , возможно, обусловлены переходами из валентных зон Δ_2, Δ_1 в зону Δ_1 . Особенностью спектров поглощения и отражения является дублетный характер пиков. Они отмечены индексами и штрихами — e_1, e'_1, L_5, L'_5 и т. д. Обсужденные спектры показывают, что в λ -модулированной фотоэмиссии, также как и λ -модулированном поглощении, в области минимума межзонного промежутка обнаруживаются электронные переходы, которые не проявляются в спектрах отражения.

Электронные переходы в дифосфиде цинка тетрагональной модификации. Дифосфид цинка тетрагональной модификации — непрямозонный полупроводник [5, 6, 32—38]. При температуре 77 и 300 К в области не прямых переходов обнаруживается тонкая структура, обусловленная поглощением и эмиссией фононов. Спектры отражения λ -модулированного фотоответа диодов Au—ZnP_2 и фотоэмиссии $\text{ZnP}_2—\text{Cs—O}$ представлены на рис. 12, а—в. В дифосфиде цинка в спектрах отражения в собственной области обнаруживаются пики $E_1—E_{12}$ (табл. 5), которые обусловлены прямыми электронными переходами в актуальных точках зоны Бриллюэна. Самые длинноволновые пики E_1 и E_2 расположены при 2.653 и 2.938 эВ. Структура энергетических зон в области энергий $E < E_1$ содержит большое количество электронных переходов, которые обнаруживаются в спектрах поглощения, модулированных спектрах фотоэмиссии и фотоответа диодов Au—ZnP_2 [5, 10, 11]. Исследования краевого поглощения показали, что имеется два порога не прямых переходов $E_{g1}^{\text{H}} = 2.209$ и $E_{g2}^{\text{H}} = 2.30$ эВ (2 К), обусловленных переходами Γ_7 (Γ_6)— $Z_{3,4}$ и $\Gamma_6—Z_{3,4}$ соответственно [34, 35]. Валентные зоны v_1 (v_2)— v_3 [Γ_7 (Γ_6)— Γ_6] расщеплены по этим данным на 90 мэВ. Однако эта величина содержит неопределенность, так как зависит от уровня легирования, концентрации дырок и положения уровня Ферми в $p\text{-ZnP}_2$. В λ -модулированных спектрах фотоответа Au—ZnP_2 при 300 К в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$ обнаруживаются пики a_1 (2.100 эВ), a'_1 (2.170 эВ) и b_1 (2.110 эВ), b'_1 (2.180 эВ) соответственно (рис. 12, табл. 4). Величина расщепления этих переходов равна 70 мэВ. Энергетические интервалы, обусловленные прямыми

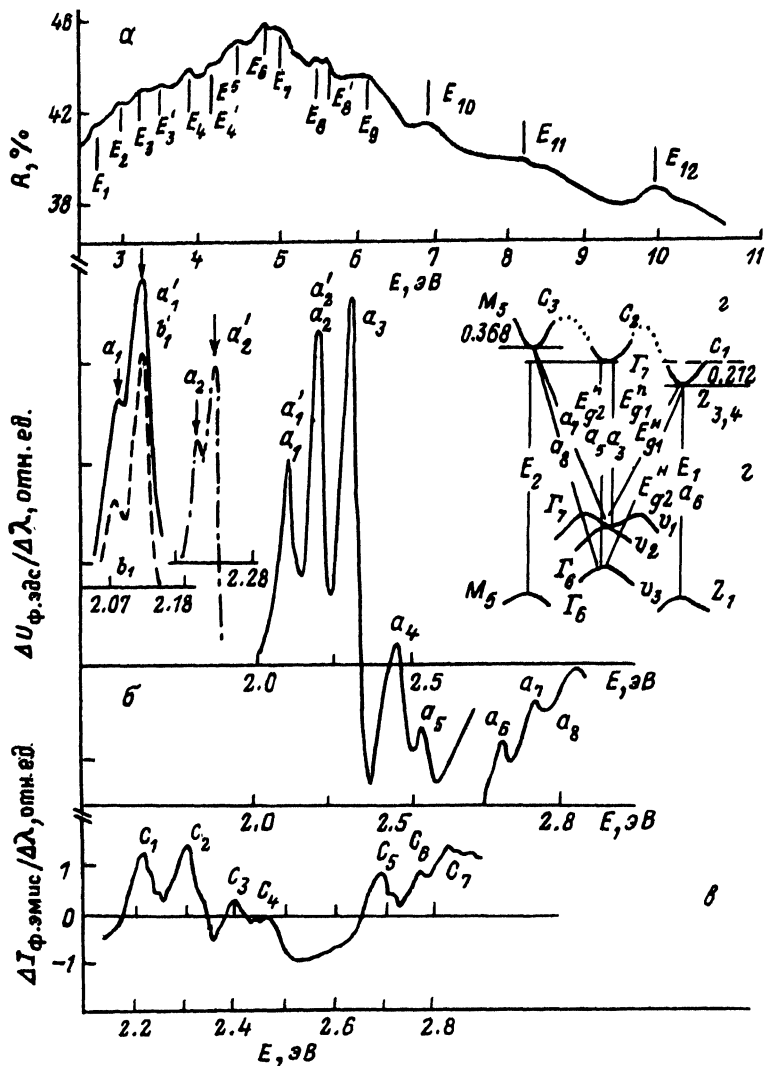


Рис. 12. Спектры отражения ZnP_2 (D_4^h) (а), λ -модулированной фотоэкс. $Au-ZnP_2$ (б), λ -модулированной фотоэмиссии ZnP_2 (D_4^h) (в); Cs—O (г) и зонной структуры ZnP_2 (D_4^h) (д).

переходами $\Gamma_7-\Gamma_7$ и $\Gamma_6-\Gamma_7$, определенные из исследований краевого поглощения на тонких образцах, равны $2.402 E_{g1}$ ($E \perp c$) и 2.455 эВ E_{g2} ($E \perp c$) соответственно. Из этих данных расщепление зон $\Gamma_6-\Gamma_6$ равно 53 мэВ. В спектрах λ -модулированного поглощения наблюдаются пики A_1 (2.3374 эВ) и A_2 (2.3886 эВ), которые расщеплены на 51.2 мэВ. В спектрах λ -модулированного фотоответа пики a_3 (2.290 эВ) и a_4 (2.408 эВ) при 300 К расщеплены на 78 мэВ. Величина расщепления, определенная из результатов различных экспериментов, содержит небольшую погрешность эксперимента и, кроме того, расщепление при 300 К несколько другое, чем при 77 К и 2 К. Обсужденные выше данные обусловлены существованием седлообразной валентной зоны в $K=0$ и изменением положения уровня Ферми с изменением температуры от 300 до 2 К.

Энергии пиков отражения $ZnP_2-D_4^8$ λ -модулированной фотоэмиссии
 ZnP_2 : Cs—O и λ -модулированного фотоответа диодов Au— ZnP_2 в ЭВ

R (300 K)		$\Delta U_{фэдс}/\Delta\lambda$ (300 K)				$\Delta U_{фэ}/\Delta\lambda$ (300 K)	
обозначение пиков	300 K	обозначение пиков	E ⊥ c	E c	неполяризованный свет	обозначение пиков	неполяризованный свет
E_1	2.653	a_1, b_1	2.10	2.11		C_1	2.22
E_2	2.938	a_1, b_1	2.17	2.18		C_2	2.33
E_3	3.248	a_2	2.21			C_3	2.405
E_3	3.347	a_2	2.23			C_4	2.445
E_4	3.830	a_3			2.33	C_5	2.68
E_4	4.091	a_4			2.408	C_6	2.78
E_5	4.512	a_5			2.453	C_7	2.83
E_6	4.935	a_6			2.69		
E_7	4.909	a_7			2.77		
E_8	5.479	a_8			2.84		
E_8	5.591						
E_9	6.074						
E_{10}	7.05						
E_{11}	8.2						
E_{12}	10.0						

В спектрах λ -модулированной фотоэмиссии обнаруживаются максимумы C_1 , C_2 и C_3 , которые обусловлены переходами Γ_7 (Γ_6) — $Z_{3,4}$, Γ_7 (Γ_6) — Γ_7 и Γ_6 — Γ_7 . Максимум C_4 (2.445 эВ) является аналогом пика a_5 (2.453 эВ) λ -модулированного фотоответа Au— ZnP_2 . Таким образом, учитывая, что в окрестности $K=0$ валентная зона v_1 образует седлообразную зону, а v_2 и v_3 имеют экстремумы строго в $K=0$, можно объяснить полосы a_3 и a_4 следующим образом: пик a_3 (2.33 эВ) обусловлен переходами из максимума седловидной зоны v_1 в зону C_2 (рис. 12, з), а максимум a_4 (2.408 эВ) обусловлен переходами Γ_6 (v_3) — Γ_7 (C_2). В такой модели энергетическое расстояние v_1 — v_2 при 2 K равно 12 мэВ, а при 300 K равно (15—20) мэВ. Тогда прямые переходы, происходящие строго в $K \neq 0$ (прямые переходы по краевому поглощению), расщеплены на меньшую величину \sim (15—20) мэВ, что и наблюдается на эксперименте. Расщепление краевого поглощения, обусловленное переходами при 2 K равно 53 мэВ ($E_{гпр}^2 - E_{гпр}^1 = 53$ мэВ), а не прямых переходов ($E_{г2}^H - E_{г1}^H$) = 90 мэВ, т. е. не прямые переходы происходят из v_1 в C_1 [Γ_7 — Z_3 (Z_4)], а прямые в $K=0$ — из v_2 и v_3 в C_2 (Γ_6 , Γ_6 — Γ_7). Энергетическое расстояние между минимумами C_1 и C_2 [Γ_7 — Z_3 (Z_4)] равно 0.212 эВ, а между C_2 и C_3 (M_5 — Γ_7) равно 0.368 эВ. Максимум отражения E_1 при 2.653 эВ при 300 K смещается в сторону больших энергий на 25 мэВ. Этот пик отражения имеет наибольший температурный коэффициент смещения, равный примерно смещению края поглощения. Это свидетельствует, что пик E_1 обусловлен прямыми переходами Z_1 (v_1) — $Z_{3,4}$ (C_1). Эти переходы обнаруживаются также в спектрах λ -модулированной фотоэмиссии — C_5 (2.68 эВ) и спектрах λ -модулированного фотоответа Au— ZnP_2 — a_6 (2.69 эВ). Особенности a_7 (2.77 эВ), a_8 (2.87 эВ) и C_6 (2.78 эВ), C_7 (2.8 эВ), по-видимому, обусловлены непрямыми переходами из v_1 (v_2) в C_3 , т. е. переходами Γ_7 (Γ_6) — M_5 и Γ_6 — M_5 соответственно. В последнем случае энергетическое расстояние C_3 — C_2 , т. е. между зонами M_5 и Γ_7 , равно 0.368 эВ. Пики a_7 , C_6 и a_8 , C_7 объясняются непрямыми переходами, так как они не обнаруживаются в спектрах отражения. Максимум отражения E_2 (2.938 эВ) образуется в результате переходов M_5 — M_5 (рис. 12, з). В этой модели энергетическое расстояние между переходами a_3 — a_4 равно 78 мэВ, а должно было бы быть 53—55 мэВ, если оба перехода прямые.

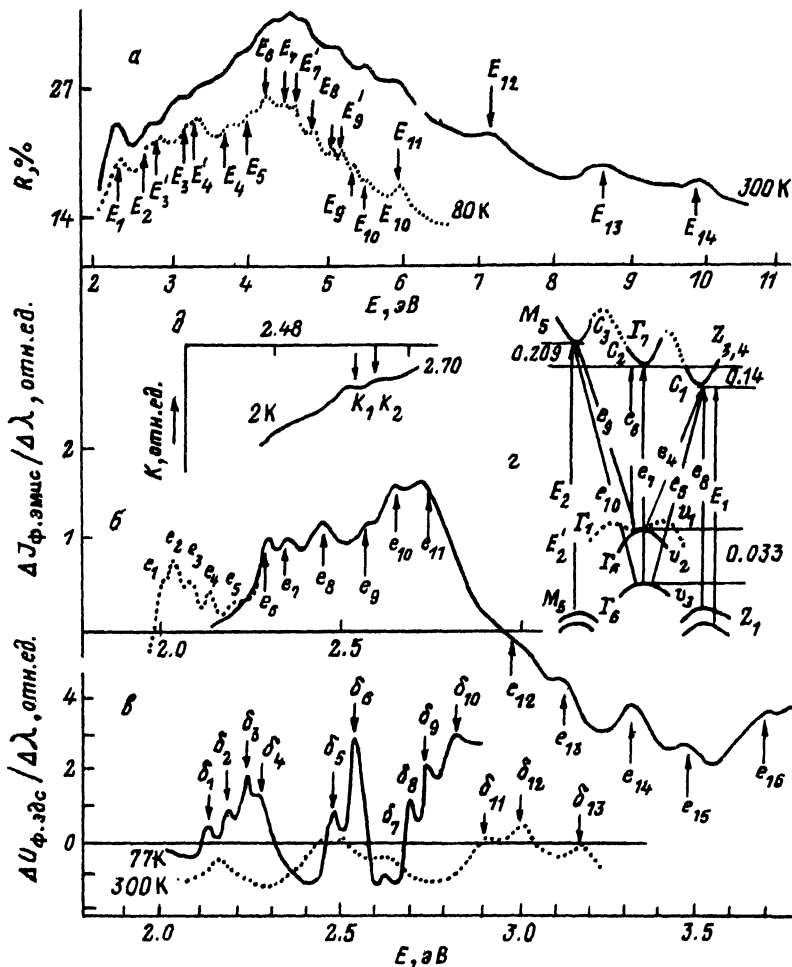


Рис. 13. Спектры отражения CdP_2 (а), λ -модулированной фотоэмиссии CdP_2 : $\text{Cs}-\text{O}$ (б), λ -модулированной фотоэмиссии $\text{Au}-\text{CdP}_2$ (в), поглощение при 2 К в интервале (2.4—2.7) эВ (д) и зональная диаграмма CdP_2 (е).

Не исключена возможность, что a_3 является непрямым переходом из максимума седловидной зоны C_1 симметрии Γ_7 в зону C_1 симметрии Γ_7 .

Электронные переходы в дифосфиде кадмия. Дифосфид кадмия — широкозонный полупроводник кристаллизуется в решетке с пространственной группой D_4^h . Электронные переходы в области минимума межзонного промежутка и в глубине полосы поглощения исследованы во многих работах [5, 6, 10, 20, 32—37]. Однако структура энергетических зон в области минимума межзонного промежутка определена неоднозначно [5, 35, 36]. На рис. 13, а представлены спектры отражения в области (2—11) эВ, в которых обнаружены максимумы $E_1—E_{11}$, обусловленные прямыми межзонами переходами (табл. 6). Самый длинноволновой пик отражения E_1 наблюдается при 2.405 (300 К) и 2.479 эВ (77 К). Электронные переходы в области энергий $E > E_1$ обнаруживаются также в λ -модулированных спектрах фотоэмиссии (рис. 13, б) и в спектрах λ -модулированного фотоответа диодов $\text{Au}-\text{ZnP}_2$ (рис. 13, в). В спектрах модулированной по длине волны фотоэмиссии в области 2.0—2.22 эВ выделяется группа максимумов $e_1—e_5$

Энергии пиков отражения кристаллов CdP_2 , модулированной по длине волны фотоэмиссии и фотоэдс в эВ

R			λ -модулированная фотоэмиссия $\text{CdP}_2\text{—Cs—O}$		λ -модулированный фотоответ Au—CdP_2		
обозначение пиков	300 К	90 К	обозначение пиков	300 К	обозначение пиков	77 К	300 К
E_1	2.405	2.479	e_3	2.10	δ_1	2.14	2.02
E_2	2.777	2.839	e_4	2.15	δ_2	2.17	2.16
E_2	2.950	2.963	e_5	2.22	δ_3	2.21	—
E_3	3.235	3.248	e_6	2.29	δ_4	2.26	—
E_3	—	3.347	e_8	2.47	δ_5	2.47	2.41
E_4	3.693	3.702	e_9	2.63	δ_6	2.52	2.49
E_5	—	4.078	e_{10}	2.66	δ_7	2.66	2.55
E_6	4.306	4.314	e_{11}	2.78	δ_8	2.685	—
E_7	4.537	4.562	e_{12}	3.00	δ_9	2.71	—
E_7	4.636	4.661	e_{13}	3.15	δ_{10}	2.82	—
E_8	4.785	4.959	e_{14}	3.32	δ_{11}	—	2.85
F_9	5.169	5.256	e_{15}	3.50	δ_{12}	—	3.0
F_9	5.281	5.380	e_{16}	3.7	δ_{13}	—	3.2
E_{10}	—	5.628					
E_{10}	5.702	5.777					
E_{11}	6.074	6.074					
E_{12}	7.50						
E_{13}	8.85						
E_{14}	9.9						

(табл. б), которая обусловлена непрямыми и прямыми переходами в минимуме межзонного промежутка. Эти пики обусловлены непрямыми переходами $\Gamma_7\text{—}Z_{3,4}$ и $\Gamma_6\text{—}Z_{3,4}$ с поглощением и эмиссией фононов [5, 20, 37]. Не исключена возможность, что валентные зоны ν_1 и ν_2 представляют собой энергетические поверхности седлообразной формы [37]. В спектрах λ -модулированного фотоэффекта Au—CdP_2 также обнаруживаются не прямые переходы Γ_7 , $\Gamma_6\text{—}Z_{3,4}$. В области $E > E_g$ ($\Gamma_7\text{—}Z_{3,4}$) в CdP_2 при 2 К обнаружены не прямые переходы с пороговой энергией $E_{g2} = 2.187$ эВ. По-видимому, структура $\delta_1\text{—}\delta_4$ обусловлена этими переходами. В центре зоны Бриллюэна происходят переходы Γ_7 (Γ_6)— Γ_7 и $\Gamma_6\text{—}\Gamma_7$, которые обнаруживаются в виде пиков e_6 и e_7 λ -модулированной фотоэмиссии. Расщепление ν_1 (ν_2)— ν_3 ($K=0$) равно 0.033 эВ. В спектрах λ -модулированного фотоответа обнаруживаются пики δ_5 и δ_6 , в спектрах λ -модулированной фотоэмиссии — пик e_8 . Эти максимумы, также как и пики поглощения K_1 и K_2 , обусловлены переходами $Z_1\text{—}Z_{3,4}$ и $Z'_1\text{—}Z'_3$; В этом случае валентные зоны $Z_1\text{—}Z'_1$ расщеплены на 0.05 эВ. Температурный коэффициент смещения длинноволнового пика отражения E_1 равен температурному коэффициенту смещения края поглощения. При изменении T от 300 до 77 К пик E_1 смещается на 74—90 мэВ. В спектрах λ -модулированной фотоэмиссии пики e_9 и e_{10} обусловлены непрямыми переходами Γ_7 ($\Gamma_6\text{—}M_5$), т. е. из ν_1 (ν_2) в c_3 и $\Gamma_6\text{—}M_5$ ($\nu_3\text{—}c_3$). В спектрах λ -модулированного фотоответа при 77 К эти переходы проявляются особенностями δ_7 (2.66 эВ) и δ_8 (2.680 эВ) (рис. 13, в). В последнем случае расщепление $\Gamma_7\text{—}M_5$ равно 0.209 эВ, а энергетическое расстояние $Z_{3,4}\text{—}\Gamma_7$ равно 0.14 эВ. Прямые оптические переходы $M_5\text{—}M_5$ из валентных зон ν_1 и ν_2 в c_3 , по-видимому, обуславливают пики отражения E_2 и E'_2 .

Таким образом, в прямозонных и непрямозонных полупроводниках исследования модулированной по длине волны фотоэмиссии и фотоответа диодных

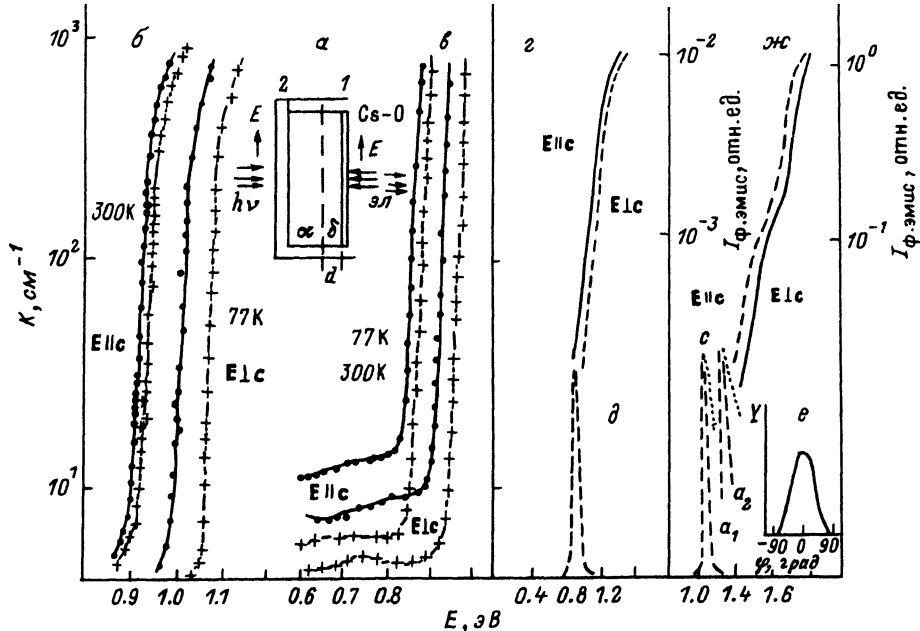


Рис. 14. Схема фотоэлектронного эмиттера (а); краевое поглощение CdP₄ (б); ZnAs₂ (в); краевая фотоэмиссия CdP₄+Cs—O (з); ZnAs₂+Cs—O (ж); спектральная характеристика чувствительности фотоэмиттера на просвет, изготовленного из CdP₄ (д); спектральная характеристика чувствительности эмиттера на просвет, выполненного из ZnAs₂+Cs—O (е); азимутальная зависимость квантового выхода эмиттера (е).

структур представляют собой дополнительную информацию об электронных переходах в области $E < E_1$ (E_1 — длинноволновой переход, проявляющийся в спектрах отражения).

4. Поляризационно-чувствительные фотоэлектронные эмиттеры

В ряде задач оптоэлектроники возникает необходимость использования узкополосных и поляризационно-чувствительных фотоэлектронных умножителей. Узкополосные фотоэлектронные умножители получили название детектора монохроматического излучения [39]. Фотоэлектронные умножители, имеющие избирательную чувствительность к поляризации излучения, практически отсутствуют. На рис. 14, а представлен фотоэмиттер, изготовленный из монокристалла типа ZnAs₂ или CdP₄. Толщина слоя эмиттера ~ (5—10) мкм. Диффузионная длина неосновных носителей заряда $l_D \approx 1-2$ мкм. Краевое поглощение монокристаллов CdP₄ при 300 или 77 К поляризовано (рис. 14, б). Поглощение увеличивается от 5 до 10^3 см⁻¹ в узком интервале энергий ~0.1 эВ. Наблюдаемая зависимость $K = f(h\nu)$ характерна для полупроводников, ширина запрещенной зоны которых формируется прямыми переходами. При 300 К величина E_g в поляризации $E \parallel c$ равна 0.90, а в $E \perp c$ — 0.99 эВ. Расщепление краев поглощения при 300 К равно 0.09, а при 77 К — 0.141 эВ. Разная величина расщепления является следствием различия коэффициентов смещения зон, ответственных за краевое поглощение, с температурой. Для поляризации $E \parallel c$ коэффициент температурного смещения края поглощения $\beta = 3.7 \cdot 10^{-4}$, для $E \perp c$ — $\beta = 2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/град. Анизотропия краевого поглощения обусловлена дублетным расщеплением валентной зоны в точке $K = 0$ за счет осевого кристаллического поля.

Краевое поглощение монокристаллов $ZnAs_2$ измерено при 77 и 293 К для поляризаций $E \parallel c$ и $E \perp c$ (рис. 14, в). Коэффициент поглощения K изменяется в пределах $1-400 \text{ см}^{-1}$ в области энергий 0.5—1.0 эВ. В области прозрачности $E < 0.8$ эВ поглощение для поляризации $E \parallel c$ больше, чем для поляризации $E \perp c$ примерно на порядок. В области энергий 0.78 эВ в поляризации $E \parallel c$ и в области 0.67 эВ в поляризации $E \perp c$ наблюдается слабая полоса поглощения, которая смещается с понижением температуры в коротковолновую сторону. Температурный коэффициент смещения этой полосы соответствует температурному коэффициенту смещения края поглощения в этой же поляризации.

Резкий рост поглощения при комнатной температуре начинается с энергий 0.84 в поляризации $E \parallel c$ и 0.85 эВ в поляризации $E \perp c$, а при 77 К — с энергий 0.91 и 0.95 эВ соответственно. Температурные коэффициенты смещения края поглощения $\beta = \Delta E / \Delta T$ различны для двух поляризаций: для $E \parallel c$ $\beta = -(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$, а для $E \perp c$ $\beta = (4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ эВ/град. Такое различие температурных коэффициентов смещения края поглощения в разных поляризациях наблюдалось и в других кристаллах $A^{IV}B^V$ — в ромбических кристаллах $ZnSb$, в тетрагональных кристаллах ZnP_2 и CdP_2 и т. д. Это связано с анизотропией коэффициента теплового расширения кристаллической решетки, которая приводит к разному вкладу в температурный коэффициент изменения энергетических зазоров для разных направлений. Спектральное распределение тока фотоэмиссии с поверхности кристаллов CdP_4 , активированных Cs—O в области начала краевого поглощения, представлено на рис. 14, з. Порог эмиссии зависит от поляризации излучения и начинается при энергиях 0.9—1.2 эВ. Спектральное распределение фотоэмиссии с поверхности $ZnAs_2$ активированных Cs—O также поляризовано (рис. 14, д) и согласуется с результатами краевого поглощения.

Поляризованное излучение, падающее на поверхность фотоэмиттера (рис. 14, а) со стороны входного окна 2, поглощается эмиттером селективно. Излучение для $E \parallel c$ поглощается в слое α . Диффузионная длина свободных носителей заряда l_D порядка ширины (толщины) слоя α . В последнем случае электроны, фотовозбужденные в слое α , не достигнут поверхности и, следовательно, не смогут эмиттировать в вакуум. Для поляризации $E \perp c$ излучение проникает на большую глубину и достигает слоя δ . Фотоэлектроны, генерированные в слое δ , достигают поверхности и эмиттируют в вакуум, так как поверхность активирована Cs—O. Спектральное распределение фотоэмиссии поляризовано, а спектральное распределение fotocувствительности фотоэмиттера для поляризации $E \perp c$ показано на рис. 14, д. Фотоэмиттер имеет узкую полосу чувствительности, полуширина которой примерно равна расщеплению края поглощения и фотоэмиссии. Рассматриваемый фотоэмиттер практически аналогичным образом работает и на отражении. Излучение поляризации $E \parallel c$, падающее со стороны Cs—O, поглощается в поверхностном слое δ , фотовозбуждает электроны, которые, попадая на эмиттирующую поверхность с отрицательным электронным сродством, выходят в вакуум. Полоса чувствительности для фотоэмиттеров $ZnAs_2$, активированных Cs—O, имеет аналогичный вид (рис. 14, е). Область чувствительности зависит от диффузионной длины неосновных носителей заряда. При уменьшении диффузионной длины и неосновных носителей заряда область чувствительности смещается в коротковолновую область. Спектральная чувствительность фотоэмиттеров с диффузионной длиной носителей (0.1—0.5) мкм показана на рис. 14, е, кривая a_2 , а с диффузионной длиной (2.5—3) мкм — на рис. 14, е, кривая a_1 . По мере приближения энергии к E_g увеличивается квантовый выход фотоэмиттированных электронов, так как увеличивается число перешедших электронов из валентной зоны в зону проводимости и возрастает величина поглощения. По мере роста коэффициента поглощения сужается область, в которой поглощается свет и генерируются носители. При попадании света с торца фотокатода, как отмечалось выше, световые кванты поглощаются в слое α , при этом фотоэмиссия мала. При падении световых квантов со стороны

десированного слоя (на отражение) в поляризации E_{II} с при $\hbar\nu > E_g$ происходит снижение квантового выхода фотоэмиссии за счет увеличения рекомбинации в приповерхностной области. Кривые спектральной чувствительности имеют несимметричный вид, как показано точками на кривых a_1 и a_2 рис. 14, *e*. На рис. 14, *e* представлено изменение полосы чувствительности фотоэмиттера на отражение при изменении ориентации вектора E излучения по отношению к оси с кристалла (угол меняется от 0 до 90°).

5. Расчет временных характеристик ОЭС фотоэмиттеров

В ОЭС фотоэмиттерах основной вклад в эмиссию вносят термолизованные электроны, глубина выхода которых может достигать десятка микрон. Это обстоятельство накладывает определенные ограничения на время отклика фотокатода.

В диффузионной модели процесс генерации неосновных носителей, их диффузия к поверхности с учетом конечного времени жизни неосновных носителей тока описываются диффузионным уравнением [1-4]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g - \frac{n}{\tau} + \nabla(\eta\mu E) + \nabla(D\nabla n).$$

Мы будем рассматривать одномерный случай диффузии к поверхности катода вдоль направления x . В этом случае диффузионное уравнение записывается в виде (E , μ , D полагаем постоянными)

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = g(x, t) - \frac{n(x, t)}{\tau} + \mu E \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2},$$

где $n(x, t)$ — средняя объемная плотность возбужденных электронов, $g(x, t)$ — функция генерации, τ — время жизни неосновных носителей, μ — подвижность неосновных носителей, E — внутреннее электрическое поле, D — коэффициент диффузии неосновных носителей. Толщину образца считаем конечной и равной L . Начальные условия выбираются с учетом того, что в отсутствие возбуждения концентрация неосновных носителей в объеме всюду равна нулю, т. е.

$$n(x, 0) = 0.$$

Граничные условия выбираются такими, что на тыльной стороне эмиттера градиент концентрации неосновных носителей равен нулю, т. е.

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial x} = 0.$$

На эмиттирующей поверхности полагаем бесконечную скорость рекомбинации, что дает

$$n(0, t) = 0.$$

Функцию генерации выбираем вида

$$g(x, t) = \beta N_0 \sin^2(\pi f t) (1 - R) e^{-\alpha x},$$

где β/α — доля актов поглощения сопровождающихся генерацией «полезных» электронов (у большинства ОЭС эмиттеров она равна ~ 1), N_0 — амплитуда светового потока на поверхность, f — частота возбуждающего светового потока, R — коэффициент отражения поверхности, α — коэффициент поглощения материала.

Электронный ток к поверхности определяется из выражения

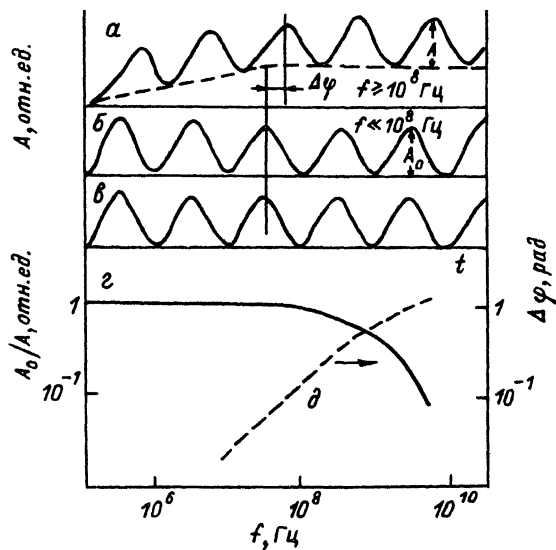


Рис. 15. Расчетные и экспериментально определенные значения тока фотоэмиссии к эмиттирующей поверхности (а, б) при синусоидальной модуляции возбуждающего светового потока (в), амплитудные (г) и фазовые (д) характеристики фотоэмиттера.

$$j(0, t) = n(0, t) e \mu E + e D \frac{\partial n(0, t)}{\partial x}.$$

Расчет фототока, приходящего к поверхности, проводился на ЭВМ.

На рис. 15, а—д представлены результаты расчета фототока в отсутствие внутреннего поля, приходящего к эмиттирующей поверхности: A — амплитуда фотовозбужденного тока, $\Delta\varphi$ — сдвиг фазы фотоотклика относительно возбуждающего сигнала. Как видно из рисунка, при высоких частотах происходит накопление неравновесных носителей заряда в объеме полупроводника, аналогичное известному емкостному накоплению. В качестве примера представлены рассчитанные фазовая и амплитудная характеристики фотоэмиттера. Параметры материала, входящие в исходное уравнение, взяты из арсенида галлия, так как для ZnAs_2 и CdP_4 они не все известны. Значения параметров соответствуют лучшим образцам, на которых получены высокие значения квантового выхода (высокая подвижность, большая диффузионная длина и длительное время жизни неосновных носителей). Длина волны возбуждающего света принята равной 0,8 мкм, при этом коэффициент поглощения достигает своего максимального значения $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из рис. 15, г, д, при использованных параметрах фазовая и амплитудная характеристики простираются до $\sim 800 \text{ мГц}$.

Продвижение в область более высоких частот при одновременном сохранении высоких значений квантового выхода возможно за счет введения внутреннего поля E , увеличения подвижности неосновных носителей или коэффициента поглощения материала. При высоких значениях коэффициента поглощения большая часть возбужденных фотоэлектронов находится в непосредственной близости к эмиттирующей поверхности.

Продвижение чувствительности фотоэмиттера в область высоких частот, согласно записанным выше уравнениям, может быть достигнуто также за счет уменьшения времени жизни неосновных носителей. Однако при этом происходит снижение квантовой эффективности фотоэмиттера.

Фотоэммиттеры с ОЭС, рассчитанные на детектирование излучения с длиной волны 1.06 мкм, интенсивно развиваются, как уже отмечалось, на основе тройных и четверных соединений группы $A^{III}B^V$. Фотоэммиттеры на этих материалах имеют высокие значения квантового выхода на длине волны 1.06 мкм. Но наряду с трудностями, связанными с выращиванием необходимых структур и с длительным сохранением эмиссионных свойств, существуют ограничения частотных характеристик fotocувствительности, связанные главным образом с невысокими значениями коэффициента поглощения в области 1.06 мкм.

Из соединений группы $A^{III}B^V$ для детектирования излучения 1.06 мкм по параметрам зонной структуры подходит $ZnAs_2$. Коэффициент поглощения этого материала в интересующей нас области достигает значений $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. При более коротких временах жизни неосновных носителей можно ожидать продвижения области чувствительности фотоэммиттеров на $ZnAs_2$ до 1 ГГц с сохранением приемлемой величины квантовой эффективности.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Поверхности исходных кристаллов $A^{III}B^V$ содержат адсорбированные атомы углерода и кислорода. Прогрев кристаллов до температур, близких к температуре сублимации каждого материала, не приводит к очистке поверхности от «загрязнения» углеродом и кислородом. Предварительная обработка поверхности образцов полирующими травителями позволяет снизить содержание на ней атомов углерода и кислорода. Обработка кристаллов в активной плазме состава 80% $CF_4 + 20\% O_2$ также не приводит к эффекту очистки. В результате обработки на поверхности кристаллов появляются атомы фтора.

При прогревах образцов до температур ниже температур сублимации проявляются процессы, связанные с началом термического разложения материалов, диффузией фосфора и мышьяка к поверхности и их испарением.

Исследования состава поверхности кристаллов в процессе ионного (Ar^+) травления показали, что после удаления с поверхности атомов углерода и кислорода устанавливается соотношение между концентрациями (Zn , Cd) и (As , P), которое при дальнейшем процессе распыления не меняется. При этом из-за более высоких коэффициентов распыления атомов фосфора и мышьяка установившееся соотношение концентраций сдвинуто в сторону обогащения поверхности (по отношению к объему) атомами металла. Последующий отжиг кристаллов при температурах начала разложения материала приводит к сдвигу состава поверхности к стехиометрическому из-за диффузии к поверхности атомов P и As .

Режимы технологической обработки кристаллов для получения чистой и близкой к стехиометрическому составу поверхности следующие:

— травление поверхности ионами аргона (Ar^+) с нормальной составляющей к поверхности энергией 1 кэВ и плотностью тока на поверхности образца 10 мкА/см^2 в течение 10 мин;

— отжиг кристалла в течение 20—30 мин при температурах $ZnAs_2$ — 475—500, CdP_4 и ZnP_2 (C_{2h}^5) — 230—250, CdP_2 — 200 °C;

— отжиг кристаллов ZnP_2 (C_{2h}^5), ZnP_2 (D_4^8) и CdP_2 приводит к изменению их электрофизических свойств в приповерхностной области. Прогрев ZnP_2 (D_4^8) при температурах 200—450 °C приводит в приповерхностной области к росту концентрации носителей (дырок), что связано с увеличением вакансий фосфора;

— прогрев ZnP_2 (D_4^8) n -типа проводимости при температурах, больших 350 °C, приводит к изменению типа проводимости в приповерхностной области с электронного на дырочный (с концентрацией $p \sim 10 \text{ см}^{-13}$) на глубину около 1 мкм.

Исследованиями спектральных зависимостей фотоэмиссии $ZnAs_2$, ZnP_2 (D_4^8), CdP_4 , ZnP_2 (C_{2h}^5): Cs , $Cs-O$ показано, что на p - CdP_2 и $ZnAs_2$: $Cs-O$ реализуется

условие $\Delta\lambda \leq 0$, и возможно получение квантового выхода фотоэмиссии в структуре $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs} - \text{O}$ 0,24% на длине волны 1,3 мкм. Исследованиями λ -модулированных спектров фотоэмиссии, с $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs}$, $\text{CdP}_4 : \text{Cs}$, $\text{ZnP}_2 : \text{Cs}$, $\text{CdP}_2 : \text{Cs} - \text{O}$, $\text{ZnAs}_2 : \text{Cs} - \text{O}$ установлено, что нанесение моноатомного слоя цезия не приводит к образованию на поверхности сложного тройного состава $\text{A}^{\text{II}} - \text{B}^{\text{V}} - \text{Cs}$. Поверхность после активации представляет собой структуру $\text{Me} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$. Тонкая структура модулированных по длине волны спектров фотоэмиссии с поверхности $\text{Cs} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ коррелирует со структурой спектров фотоответа поверхностно-барьерных диодов $\text{Me} - \text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ и спектров отражения чистых поверхностей кристаллов. λ -модулированные спектры фотоэмиссии представляют собой дополнительную информацию о зонной структуре кристаллов.

Фотоэлектронные узкополосные умножители с монокристаллическим эмиттером на отражение и на просвет имеют избирательную чувствительность к поляризации регистрируемого излучения. Полуширина полосы чувствительности ($\sim 3 - 5$ эВ) определяется расщеплением синглет-триплетных состояний экситонов, ответственных за начало краевого поглощения ZnAs_2 и ZnP_2 (C_{2h}^5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Белл Р. Эмиттеры с отрицательным электронным средством. М., 1978. 190 с.
- [2] Spicer W. E. // Appl. Phys. 1977. V. 12. P. 115—130.
- [3] Соболева Н. А. // УФН. 1973. Т. 3. В. 2. С. 331—353.
- [4] Кондрашов В. Е. // Оптика фотокатодов. М., 1976. С. 86—101.
- [5] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$. Кишинев, 1983. 155 с.
- [6] Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Грибберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$. М., 1978.
- [7] Маренкин С. Ф., Шевченко В. Я., Стеблевский А. В., Алиханен А. С., Горгараки В. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1980. Т. 16. В. 16. С. 1757—1761.
- [8] Gang C. Chuan // Surf. Sci. 1971. N 25. P. 53—79.
- [9] Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригса, И. П. Сих. М., 1987. С. 115.
- [10] Стамов И. Г. // Автореф. канд. дис. Кишинев, 1981.
- [11] Камерцель Н. Ю. // Автореф. канд. дис. Фрязино, 1989.
- [12] Sonnenberg H. // IEEE J. Sol. St. Circuits, 1970. V. 5. N 5. P. 272—275.
- [13] Камерцель А. Ю., Кудинцева Г. А., Стамов И. Г., Сырбу Н. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 1. С. 28—32.
- [14] Williams R. N., Mec-Covern // Surf. Sci. 1975. V. 51. P. 14—28.
- [15] Sobolev V. V., Syrbu N. N. // Phys. St. Sol. (b). 1972. V. 51. P. 863—872.
- [16] Соболев В. В., Козлов А. И., Кройтору С. Г., Маренкин С. Ф., Шевченко В. Я. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 8. С. 1428—1430.
- [17] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 9. С. 1734—1738.
- [18] Кудинцева А. Г., Камерцель А. М., Радауцан С. И., Стамов И. Г., Сырбу Н. Н. // ДАН СССР. 1978. Т. 241. В. 5. С. 1073—1075.
- [19] Соболев В. В., Козлов А. И. // ЖПС. 1984. Т. 41. В. 6. С. 1035—1036.
- [20] Radautsan S. I., Syrbu N. N., Tezlevan V. E., Chumak I. V. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 60. P. 415—426.
- [21] Сырбу Н. Н. Зонная структура и водородоподобные состояния в кристаллах A^2B^5 // Автореф. докт. дис. Кишинев, 1984.
- [22] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Радауцан С. И. // ДАН СССР. 1982. Т. 262. В. 5. С. 1138—1142.
- [23] Селькин А. В., Стамов И. Г., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 2. С. 51—53.
- [24] Певцов А. Б., Пермогоров С. А., Селькин А. В., Сырбу Н. Н., Уманец А. Г. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 1399—1404.
- [25] Сырбу Н. Н., Стамов И. Г., Радауцан С. И. // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. науки. 1981. № 1. С. 27—34.
- [26] Сырбу Н. Н., Мамаев В. М. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 4. С. 694—697.
- [27] Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б., Стратан Г. И., Пеев Л. Г. // ДАН СССР. 1990. Т. 311. В. 4. С. 866—869.
- [28] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б., Радауцан С. И. // ДАН СССР. 1986. Т. 286. В. 2. С. 345—347.
- [29] Сырбу Н. Н., Нойман Х., Пеев Л. Г., Собота Х., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1990. Т. 32. В. 4. С. 1260—1263.
- [30] Сырбу Н. Н., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1985. Т. 87. В. 9. С. 2687—2690.

- [30] Neuman H., Sobota H., Riede W., Syrbu N. N. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 115. P. K55—K58.
- [31] Сырбу Н. Н., Стратан Г. И., Заднипру И. Б., Хачатурова С. Б. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 5. С. 783—791.
- [32] Sobolev V. V., Syrbu N. N. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 43. P. K87—K89.
- [33] Sobolev V. V., Syrbu N. N., Sushkevich T. N. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 43. P. 73—85.
- [34] Syrbu N. N., Stamov I. G., Morozova V. I., Kiosev V. K., Peev L. G. // Proc. I Int. Symp. Phys. Chem. II—V Comp. Mogilany, 1980. P. 237—242.
- [35] Сырбу Н. Н., Морозова В. И., Стратан Г. И. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 10. С. 1771—1777.
- [36] Тупицын В. Е., Польшгалов Ю. Н., Поплавной А. С., Ратнер А. С. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 12. С. 2414—2416.
- [37] Горбань И. С., Губанов В. А., Чукичев М. В., Янчук З. З. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 7. С. 1312—1315.
- [38] Кудинцева Г. А., Камерцель А. Ю., Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Стамов И. Г. // Докл. III Всес. симп. по вторичной и фотоэлектр. эмиссии. М., 1978. С. 62—63.
- [39] Гиллер М. // Пат. США. 1978. № 3868503.

Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо

Получена 18.10.1991
Принята к печати 31.10.1991