

УДК 538.915

## МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В СПЕКТРАХ ФОТОЭМИССИИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2025 г. В. И. Гребенников<sup>a,\*</sup>, Т. В. Кузнецова<sup>a, b</sup>, Р. Г. Чумаков<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620137 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: vgrebennikov@list.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 22.10.2024 г.

Принята к публикации 22.10.2024 г.

Экспериментально изучены два типа многоэлектронных эффектов рентгеновской фотоэмиссии в халькогенидных полупроводниках  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{CuGaTe}_2$ . Первый — это межатомные оже-переходы с выбросом электронов с внутренних уровней атомов, окружающих медь (Sn, In, Ga), которые возникают в результате процесса распада фотодырки, образующейся на атомах меди при поглощении синхротронного излучения. И второй — характерные потери кинетической энергии в процессе прямой фотоэмиссии с внутренних уровней атомов олова за счет динамического кулоновского поля фотодырки, включение которого приводит к встрихиванию  $\text{Sn}4d$ -электронов в незанятые состояния. Причиной обоих эффектов является крайне неравновесный характер процесса фотоионизации атома, порождающий практически мгновенное включение кулоновского поля фотодырки на одном из внутренних уровней атома. Окружающие электроны подвергаются своего рода ударному воздействию и могут увеличить свою энергию на десятки электрон-вольт. Эксперименты показывают, что наиболее эффективно “встрихиваются” электроны  $4d$ -уровней. Во-первых, их много (десять штук на атом), и, во-вторых, за счет большого центробежного барьера эти электроны находятся на периферии атома, как и незанятые свободные состояния, в которые переходят при включении поля фотодырки.

**Ключевые слова:** межатомный оже-переход, встрихивание электронов фотодыркой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{CuGaTe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ .

DOI: 10.31857/S1028096025010142, EDN: ААHMQA

### ВВЕДЕНИЕ

Поглощение рентгеновского кванта в веществе приводит к выбросу фотоэлектрона с внутреннего уровня атома. Образующаяся при этом фотодырка с большой вероятностью заполняется электроном вышележащей оболочки атома с выбросом второго электрона за счет кулоновского взаимодействия при сохранении энергии (так называемый оже-переход). Распределение вылетевших из вещества электронов по кинетической энергии регистрирует детектор как рентгеновский фотоэлектронный спектр (РФЭС) или оже-спектр. Обычно весь процесс идет в пределах

одного центрального атома. Влияние соседних элементов сводится лишь к сдвигу энергии уровней поглощающего атома при переносе заряда валентных электронов между атомами за счет химической связи. В работе стоит задача получить ответ на фундаментальный вопрос: возможен ли фотоэффект с выбросом электронов с внутренних уровней соседних элементов, окружающих поглотивший квант атом? Есть определенные основания полагать, что такой межатомный фотоэффект существует и имеет значительную вероятность, особенно в соединениях с элементами, содержащими сильно локализованные  $4d$ -оболочки (энергия связи 15–50 эВ). Эти состояния испы-

тывают аномально сильное воздействие динамического поля фотодырки, в результате образуются долгоживущие возбужденные состояния.

Предыдущие РФЭС-эксперименты [1] показали, что в широко используемой в фотовольтаике системе Cu(InGa)Se<sub>2</sub> наблюдаются межатомные оже-переходы в рентгеновском диапазоне значений энергии. В этом случае конечное состояние содержит дырки на внутренних уровнях не одного, а двух соседних атомов меди и индия или галлия.

Межатомные переходы в конденсированном веществе обсуждали много лет назад [2, 3]. Однако теоретические расчеты матричных элементов таких переходов между глубокими уровнями дали весьма малую величину [4]. В результате эксперименты по их обнаружению свелись в основном к изучению спектров валентных состояний [5–8]. Исследователи пытались определить, в каком из двух валентных состояний образуется дырка на центральном атоме или на его соседе. Поскольку значения энергии валентных состояний элементов, образующих химическую связь, примерно одинаковы, различить эти состояния весьма трудно. Изменение заселенности состояний приводит только к изменению формы единой оже-линии, и требуется привлечение модельных расчетов для выделения двух вкладов из экспериментальной линии.

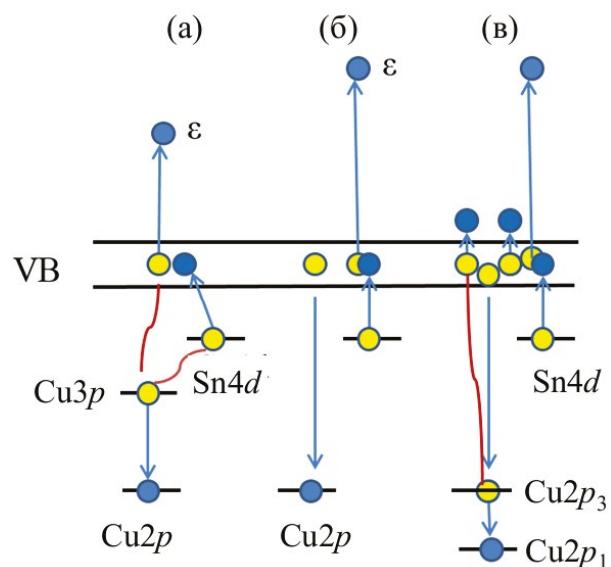
Предполагаем, что межатомные оже-переходы должны быть интенсивными в соединениях, атомы которых имеют внутренние уровни *d*-типа с энергией связи 15–30 эВ. Электроны способны достаточно легко переходить с этих уровней в валентную полосу при рождении фотодырки на соседнем атоме, создавая межатомные возбуждения.

В настоящей работе обнаружены обособленные межатомные оже-переходы в соединении Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> с участием Sn4*d*-электронов, энергия которых на два десятка электрон-вольт ниже энергии соответствующих внутриатомных оже-переходов в Cu. Аналогичные переходы обнаружены в соединении Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> и других. Также исследованы эффекты динамического поля фотодырки, приводящие к встрихиванию *d*-электронов внутренних уровней в валентные состояния с энергией перехода около 30 эВ.

На рис. 1 схематически показаны возможные механизмы межатомных переходов в соединении Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, которые были исследованы экспериментально. Процесс начинается с образования дырки на внутреннем 2*p*-уровне меди (энергия связи 933 эВ) при поглощении фотона. Рис. 1а показывает автоионизационный переход CuLMV с образованием двух дырок на Cu3*p*-уровне

(энергия связи 75 эВ) и в валентной полосе VB и выбросом фотоэлектрона с кинетической энергией  $\varepsilon$ . Если рассматривать описанное состояние как конечное состояние процесса автоионизации, то получим обычный внутриатомный оже-электронный спектр. Однако возможен сценарий, в котором электрон с Sn4*d*-уровня соседнего атома олова (энергия связи 24 эВ) заполняет валентное состояние, в результате формируется конечное состояние, соответствующее межатомному оже-переходу CuL–CuM–SnN. Кинетическая энергия выброшенного оже-электрона будет меньше энергии соответствующей внутриатомной линии примерно на энергию связи Sn4*d*-уровня. Причина возбуждения уровня Sn4*d* — действие кулоновского поля дырок, внезапно рождающихся в процессе фотоионизации уровня CuL<sub>3</sub> и при оже-переходе.

Рис. 1б показывает аналогичный межатомный переход CuL–SnN–V с финишными дырками на атоме олова и в валентной полосе VB. Для дырки, рожденной на более глубоком CuL<sub>2</sub>-уровне, возникает дополнительный канал возбуждения электронной системы, связанный с переходом Костера–Кронига L<sub>3</sub>→L<sub>2</sub>, усиливающий встрихивание в том числе Sn4*d*-электрона (рис. 1в).



**Рис. 1.** Схема электронных переходов с участием двух соседних атомов: а — автоионизационный переход CuLMV с образованием двух дырок на Cu3*p*- и Sn4*d*-уровнях и фотоэлектрона с кинетической энергией  $\varepsilon$ ; б — межатомный переход CuL–SnN–V с финишными дырками на атоме олова и в валентной полосе VB; в — межатомные оже-переходы, начинающиеся на более глубоком Cu2*p*<sub>3</sub>-уровне спин-орбитального дублета меди.

## ПРОСТОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Скорость перехода из начального состояния  $i$  в конечное  $j$  (со свободным электроном с кинетической энергией  $E_p$ , которую измеряет детектор, и двумя дырками на уровнях  $\text{Cu}M$  и  $\text{Sn}N$ ) определяется равенством:

$$\dot{P}_{ji} = \frac{1}{\hbar} \delta(E_L + E_p - E_M - E_N) |A(p\bar{M}\bar{V})|^2.$$

Здесь  $\delta$ -функция задает закон сохранения энергии межатомного перехода, стартующего из вакантного  $\text{Cu}L$ -состояния. В низшем порядке теории рассеяния амплитуда интересующего процесса может быть записана в виде:

$$A(p\bar{M}\bar{V}) = \langle V, \bar{M} | Q | \bar{M}, N \rangle \frac{1}{E(\bar{L}) - H(p\bar{M}\bar{V})},$$

$$\langle pL | Q | MV \rangle \frac{1}{E_i + h\nu - H(p_1\bar{L})} \langle p_1 | W | L, ph \rangle.$$

Справа стоит матричный элемент оператора  $W$  взаимодействия фотона энергии  $h\nu$  с электроном уровня  $\text{Cu}L$ , который переводит его в свободное состояние  $p_1$ . Далее идет оператор эволюции, вообще говоря, с полным гамильтонианом взаимодействия, который может вызывать самые разнообразные кулоновские возбуждения в электронной системе. Упростим задачу, считая, что  $H(p_1\bar{L})$  — энергия соответствующей электронно-дырочной пары. Далее для простоты будем считать, что фотоэлектрон  $p_1$  быстро покидает возбужденный атом, уносит избыточную энергию и не принимает участие в дальнейшем спаде полученного состояния с дыркой  $\bar{L}$  на внутреннем уровне. Затем следует матричный элемент кулоновского взаимодействия  $Q$ , описывающий внутриатомный оже-переход, при котором  $M$ -электрон заполняет  $L$ -дырку, а валентный электрон  $V$  забрасывается в свободное состояние  $p$ . На этом процесс не завершается, идет эволюция  $p\bar{M}\bar{V}$ -состояния, и, наконец, динамическое поле  $\text{Cu}\bar{M}$ -дырки переводит  $\text{Sn}N$ -электрон в валентное состояние  $V$ . Конечно, существует второй процесс, в котором матричные элементы кулоновского взаимодействия меняются местами.

В работе также обсуждается прямая фотоэмиссия с  $M$ -уровня, сопровождающая встремлением  $N$ -электрона. Скорость этого процесса в низшем порядке теории рассеяния равна

$$\dot{P} = \frac{1}{\hbar} \delta(E_p + E_V - E_N - E_M - h\nu) |A(p\bar{M}V\bar{N})|^2.$$

Амплитуда определяется переходами второго порядка:

$$A(p\bar{M}V\bar{N}) = \langle V, \bar{M} | Q | \bar{M}, N \rangle,$$

$$\frac{1}{E_i + h\nu - H(p\bar{M})} \langle p | W | M, ph \rangle.$$

Матричный элемент электронно-фотонного взаимодействия  $W$  определяет амплитуду вероятности прямой фотоэмиссии из  $M$ -состояния, а кулоновский матричный элемент  $Q$  — вероятность встремления  $N$ -электрона в незаполненные валентные состояния  $V$  за счет рождения  $\bar{M}$ -дырки. Отсюда получается простая оценка для отношения интегральных интенсивностей сателлита  $I_{\text{sat}}$  с энергией, меньшей энергии линии на величину  $(E_V - E_N)$ , и основной линии  $I$ :

$$\frac{I_{\text{sat}}(E_V - E_N)}{I} = \left| \frac{\langle V, \bar{M} | Q | \bar{M}, N \rangle}{E_V - E_N} \right|^2.$$

Интенсивность сателлита обратно пропорциональна квадрату потери энергии.

Простейшее математическое описание кулоновских переходов дано для того, чтобы более детально представить процессы, сопровождающие фотоэмиссию. Проблема в том, что кулоновское взаимодействие имеет большую величину, и учит его в низшем порядке теории возмущений явно недостаточен. Кроме того, поглощение рентгеновского кванта приводит к рождению дырки за очень короткое время. Возникает сильнонеравновесный процесс динамической перестройки окружающих электронов, который существенно изменяет вероятность переходов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И АНАЛИЗ

Монокристаллические слитки  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  были выращены вертикальным методом Бриджмена из близких к стехиометрическим смесям элементов чистотой 99.999% в кварцевых ампулах, запаянных под вакуумом без использования каких-либо транспортных агентов. Монокристаллические объемные образцы отобраны из средних частей слитков. Структура и параметры элементарной ячейки были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции. Установлено, что образцы  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  представляют собой однофазные кристаллы со структурой халькопирита.

РФЭС-измерения проводили с использованием синхротронного излучения на российско-гер-

манском канале установки BESSY II (Берлин). Анализируемые образцы раскалывали в условиях высокого вакуума в камере подготовки, а затем перемещали для измерений без нарушения вакуума. Все РФЭ-спектры были измерены в сверхвысоком вакууме  $2 \times 10^{-10}$  мбар с полным энергетическим разрешением 0.2 эВ. Размер фотонного пучка составлял 20 мкм. За время измерений не наблюдалось заметной зарядки поверхностей образцов высокоинтенсивным рентгеновским лучом. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Для общей характеристики образца на рис. 2 приведен обзорный спектр исследуемого соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , полученный при энергии фотонов 800 эВ (ниже энергии возбуждения  $\text{Cu}L$ -уровней). Видны основные фотоэмиссионные линии компонентов соединения. Спектры содержат линии олова  $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$  и  $4d$ , серы  $2s$  and  $2p$ , уровни меди  $3s$  и  $3p$ , а также спектр валентной полосы VB, который определяется в основном  $\text{Cu}3d$ -состояниями, обладающими большим сечением фотоионизации. Некоторое количество углерода (285 эВ) осаждается на поверхности образца, но не влияет на интересующие спектральные области. Видны также оже-переходы на атомах олова и серы.

### МЕЖАТОМНЫЕ ОЖЕ-ПЕРЕХОДЫ

Рис. 3 показывает РФЭ-спектры  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , полученные при энергии фотонов 956 эВ выше  $\text{Cu}L_{2,3}$ -края возбуждения и ниже края при 930 эВ. Оба спектра содержат вклад прямой фотоэмиссии электронов из валентной полосы и внутренних уровней  $\text{Sn}4d$ ,  $\text{Cu}3p$  и  $3s$ ,  $\text{S}2p$  и других. Но спектр 956 эВ, кроме того, содержит электроны, выброшенные в результате открытия канала автоионизации, порожденного дырками на  $\text{Cu}L_{2,3}$ -уровнях. В дальнейшем будем рассматривать разность таких спектров, которая позволит исключить вклад прямой фотоэмиссии и выделить вклад оже-переходов.

Оже-линии, полученные таким способом, представлены на рис. 4 и 5. Рис. 4 показывает оже-спектры  $\text{Cu}L_3$ , полученные при энергии фотонов 950 эВ, которая выше  $L_3^-$ , но ниже  $L_2$ -края спин-орбитального дублета меди. Фон неупругого рассеяния электронов обозначен тонкой гладкой линией. На рисунке приведен также соответствующий спектр чистой металлической меди для сравнения.

Обе кривые (в соединении и в чистой меди) обусловлены в основном внутриатомными оже-линиями  $\text{Cu}L_3VV$  (кинетическая энергия

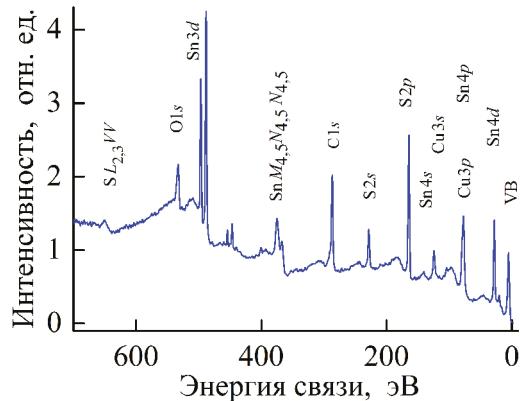


Рис. 2. Обзорный РФЭ-спектр моноцисталла  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , энергия фотонов 800 эВ.

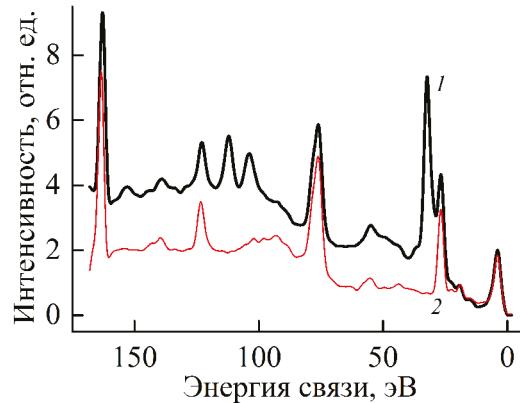


Рис. 3. РФЭ-спектр соединения, полученный при энергии фотонов 956 эВ выше порога возбуждения уровня  $\text{Cu}L_{2,3}$  (1) и при 930 эВ ниже порога (2).

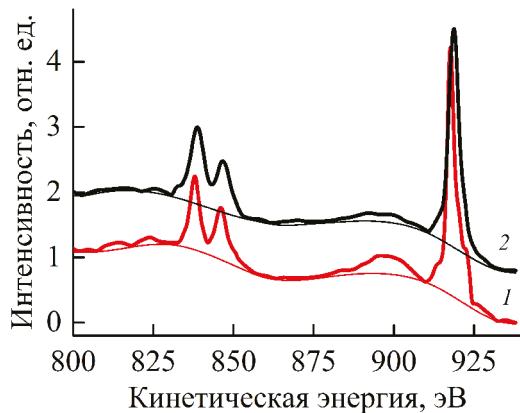
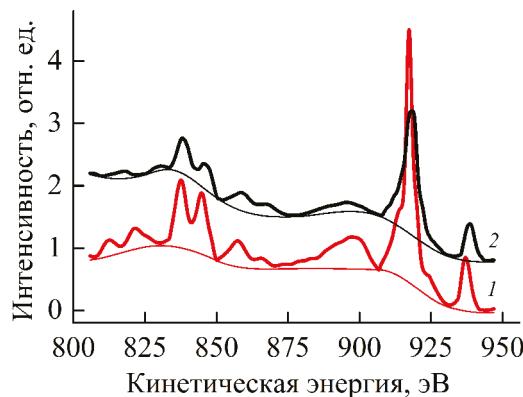


Рис. 4. Оже-электронный спектр соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (1), полученный при энергии фотонов 950 эВ (выше  $L_3^-$ , но ниже  $L_2$ -края спин-орбитального дублета). Фон неупругого рассеяния электронов показан тонкой гладкой линией. Для сравнения приведен соответствующий спектр чистой металлической меди (2).



**Рис. 5.** Оже-спектр  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , полученный при энергии фотонов 956 эВ выше края возбуждения  $\text{CuL}_{2,3}$ -уровней (1), и соответствующий спектр чистой металлической меди (2). Максимум, расположенный на 22 эВ ниже пика основной оже-линии  $\text{CuL}_3VV$ , появляется в результате межатомного перехода  $\text{CuL}_3-\text{SnN}_{4,5}-V$ . Соответственно, два максимума на 23 эВ ниже дублета  $\text{CuL}_3M_{2,3}V$  показывают межатомный переход  $\text{CuL}_3-\text{CuM}_{2,3}-\text{SnN}_{4,5}$ .

максимума 917.7 эВ) и линией  $\text{CuL}_3M_{2,3}V$ , расщепленной на два пика 837.9 и 846 эВ из-за зависимости кулоновской энергии от суммарного углового момента конечного двухдырочного состояния  $\text{CuM}_{2,3}M_{4,5}$ . Линии в металлической меди шире, чем в полупроводнике, из-за более вероятного рождения электронно-дырочных пар вблизи энергии Ферми в металле в ответ на образование фотодырки на внутреннем уровне [9–13]. Энергия Ферми в полупроводнике лежит выше валентной зоны, что приводит к увеличению энергии связи уровней полупроводника на 1 эВ по сравнению с металлом.

Однако основное отличие кривых состоит в том, что в соединении наблюдается дополнительная протяженная линия. Ее максимум при 22 эВ ниже пика основной линии  $\text{CuL}_3VV$ . Кроме того, в соединении появляются еще и два максимума при 23 эВ ниже оже-линии  $\text{CuL}_3M_{2,3}V$ . Эти особенности усиливаются в спектре  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , полученном при энергии фотонов 956 эВ, которые возбуждают оба уровня спин-орбитального дублета меди  $L_2$  и  $L_3$  (рис. 5). Отмеченные линии соответствуют межатомным оже-переходам  $\text{CuL}_3-\text{SnN}_{4,5}-V$  и дублету  $\text{CuL}_3-\text{CuM}_{2,3}-\text{SnN}_{4,5}$  с образованием конечной дырки на соседнем атоме олова. Конечно, межатомные переходы менее вероятны, чем внутриатомные, тем не менее их интенсивности сопоставимы.

Разница между уровнями  $\text{Sn}4d$  и полосой  $\text{Cu}3d$  (правый пик на рис. 4) составляет 23 эВ. При переходе одной дырки из  $\text{Cu}3d$ - в  $\text{Sn}4d$ -состояние

несколько уменьшается энергия отталкивания дырок, что вызывает небольшое уменьшение разности значений кинетической энергии внутриатомной и межатомной оже-линий на 1–2 эВ.  $\text{CuM}_{2,3}$ - и валентная  $V$ -дырки отталкиваются слабее, чем две  $VV$ -дырки. Ширина оже-линии  $\text{CuL}\text{SnN}_{4,5}V$ , естественно, больше, чем  $\text{CuLCuM}_{2,3}\text{SnN}_{4,5}$ , поскольку ширина валентной полосы больше ширины внутреннего  $\text{Cu}3p$ -уровня.

Двойная оже-линия (838.6 и 844.8 эВ) формируется за счет зависимости энергии кулоновского взаимодействия двухдырочных состояний от суммарного орбитального момента  $\text{Cu}3p$ - и  $3d$ -состояний. Аналогичное расщепление наблюдается в конечном состоянии, образованном двумя дырками на соседних атомах  $\text{Cu}3p$  и  $\text{Sn}4d$ .

Заметим, что возбуждение глубокой  $\text{CuL}_2$ -дырки приводит к появлению реплик с кинетической энергией оже-электронов на 19.7 эВ выше энергии электронов, порожденных  $L_3$ -дыркой. Эти линии, естественно, отсутствуют на рис. 4.

В соединении хорошо виден двойной сателлит (812.7 и 821.8 эВ) межатомного оже-перехода  $\text{CuL}_3-M_{2,3}-\text{SnN}_{4,5}$  с энергией оже-электронов примерно на 24 эВ ниже основной линии меди. Вероятность его значительно увеличивается при включении дополнительного канала возбуждения, возникающего при появлении  $\text{CuL}_2$ -дырки и ее распаде за счет перехода Костера–Кронига  $L_2 \rightarrow L_3$ . Переход сопровождается возбуждением внешних оболочек атомов (рис. 1в), что приводит к уширению линий и к возрастанию фона неупругих потерь. При этом усиливается также возбуждение  $\text{Sn}4d$ -состояний и увеличивается интенсивность межатомных оже-переходов.

Следует отметить, что некоторый протяженный хвост потерь также сопровождает оже-переходы и в чистой металлической меди. Он возникает в результате возбуждения плазменных колебаний валентных электронов металла [14]. Величина максимума в соединении примерно вдвое больше, а энергия на 2.5 эВ меньше, чем в чистой меди. Энергия связи  $\text{Sn}4d$ -уровня относительно верха валентной полосы равна 26.7 эВ, относительно ее максимума — 22.7 эВ. Энергия отталкивания  $3d$ -дырок на атоме меди  $U = 7$  эВ. Это не что иное, как популярная в теоретических расчетах энергия Хаббарда. Разность конечных значений энергии состояний  $VV$  и  $\text{Sn}4dV$  определяется разностью значений их одноэлектронной энергии и уменьшением энергии отталкивания дырок при переходе из первого состояния во второе  $22.7 - (U - U') \approx 20$  эВ. Таким образом, максимум в соединении является результатом межатомного оже-перехода  $\text{CuL}_3-\text{SnM}_{4,5}-V$ .

В межатомных переходах проявляется уникальная особенность  $4d$ -состояний, связанная с большим центробежным барьером, вследствие которого их пространственная плотность распределена на периферии атома, на большом расстоянии от ядра. В этом случае говорят о полом атоме, резонансне формы, “гигантском резонансе” поглощения [15–20]. В рассматриваемом случае упомянутая особенность приводит к сильному кулоновскому взаимодействию между электронами соседних атомов и коллективизированными валентными состояниями.

Аналогичные межатомные переходы наблюдаются также в других соединениях, в частности  $\text{CuGaTe}_2$  (рис. 6). В данном случае активную роль играет  $3d$ -элемент галлий. Энергия связей уровней  $\text{Ga}3d$  около 18 эВ, они хорошо локализованы в пространстве и весьма сильно взаимодействуют с валентной полосой. Все эти особенности хорошо видны в экспериментах по резонансной рентгеновской фотоэмиссии [21, 22]. В такой системе должны возникать межатомные переходы, поскольку их причиной является резкое изменение кулоновского взаимодействия при фотовозбуждении атома.

Энергия межатомного перехода определяется легко, а интенсивность? Она задается межатомным кулоновским взаимодействием. В хороших металлах поле быстро экранируется на атомном масштабе, в полупроводниках радиус экранирования больше, поэтому в них эффекты сильнее. Поле локализованных зарядов больше поля распределенных в пространстве зарядов, поэтому  $d$ - или  $f$ -состояния возбуждаются легче, чем  $s-p$ -состояния, особенно если энергия связи составляет несколько десятков электрон-вольт. Имеется существенная зависимость от энергии фотонов. При пороговом возбуждении электрона внутреннего уровня и его перехода в валентные состояния, если фотоэлектрон не слишком быстро покидает родительский атом, он принимает непосредственное участие в межатомном кулоновском распаде возбужденного состояния и увеличивает его вероятность.

### ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВСТРЯХИВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ДИНАМИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ДЫРКИ

Возможно, межатомный оже-переход имеет место в результате встряхивания  $4d$ -электронов, поэтому поищем похожие процессы в других спектрах, в частности, в случае прямой фотоэмиссии. На рис. 7 представлены РФЭ-спектры уровней  $\text{Sn}3d$  и  $\text{Sn}4d$  в  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . Главные линии

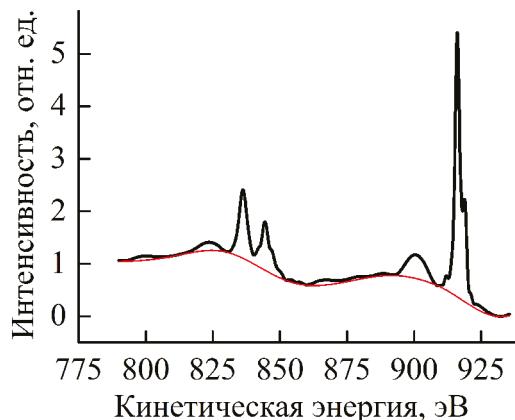


Рис. 6. Оже-распад  $\text{CuL}_3$ -фотодырки в  $\text{CuGaTe}_2$ . Видны межатомные переходы  $\text{CuL}_3-\text{CuM}_{2,3}-\text{GaM}_{4,5}$  и  $\text{CuL}_3-\text{GaM}_{4,5}-\text{V}$  энергией на 18 эВ ниже энергии соответствующих внутриатомных переходов.

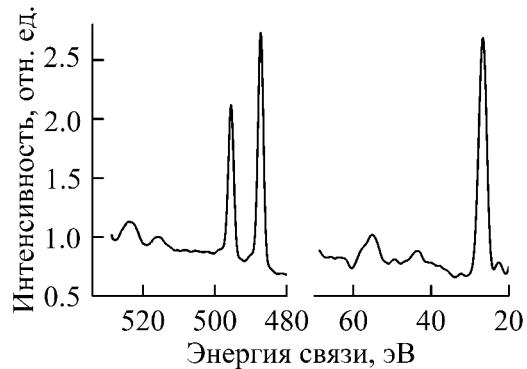


Рис. 7. РФЭ-спектры уровней  $\text{Sn}3d$  и  $4d$  и потери на возбуждение  $\text{Sn}4d$ -электрона при фотоэмиссии из  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

сопровождаются сателлитами, кинетическая энергия которых на 28.5 эВ меньше, а энергия связи соответственно больше, чем основной линии. Сателлиты возникают за счет заброса  $\text{Sn}4d$ -электрона в незаполненные валентные состояния при внезапном рождении фотодырки, и это не такая редкость. Энергия конечного состояния атома складывается из значений одночастичной энергии двух дырок и энергии  $U=3$  эВ их внутриатомного отталкивания. В процессе прямой фотоэмиссии  $\text{Sn}4d$ -электрон встряхивается под воздействием одной фотодырки. Еще сильнее он будет реагировать на появление двух дырок, рождающихся в процессе автоионизации атома, поэтому интенсивность межатомных оже-переходов на рис. 4–6 весьма значительна.

### ВЫВОДЫ

В фотоэмиссионных спектрах полупроводниковых соединений экспериментально обнару-

жены интенсивные межатомные оже-переходы электронов с внутренних уровней соседних атомов с энергией связи около 20 эВ. Внезапное появление дырок (зарядов) на внутренних уровнях в процессе фотопоглощения и последующих кулоновских переходов создают динамическое электрическое поле с широким частотным спектром, вызывающее сильное встряхивание окружающих электронов. Динамика существенно увеличивает вероятность межатомных оже-переходов. Наиболее благоприятные условия для проявления электронно-дырочных эффектов реализуются в соединениях с узкой валентной зоной *d*-типа, поскольку локализованные заряды взаимодействуют существенно сильнее, чем нелокализованные.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 23-72-00067).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grebennikov V.I., Kuznetsova T.V.* // Phys. Stat. Sol. A. 2019. V. 216. P. 1800723.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.201800723>
2. *Citrin P.H.* // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1974. V. 5. P. 273.
3. *Rao C.N.R., Sarma D.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 25 № 4. P. 2927.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.2927>
4. *Matthew J.A.D., Komninos Y.* // Surf. Sci. 1975. V. 53. P. 716.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90166-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(75)90166-1)
5. *Nishigaki S.* // Surf. Sci. V. 1983. № 125. P. 762.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(83\)80058-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(83)80058-2)
6. *Yin L.I., Tsang T., Coyle G.J., Yin W., Adler I.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 1093.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.1093>
7. *Danger J., Magnan H., Chandesris D., Le Fèvre P., Bourgeois S., Jupille J., Verdini A., Gotter R., Morgante A.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 045110.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.045110>
8. *Wertheim G.K., Rowe J.E., Buchanan D.N.E., Citrin P.H.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 13669.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13669>
9. *Mahan G.D.* // Solid State Phys. 1974. V. 29. P. 75.
10. *Grebennikov V.I., Babanov Yu.A., Sokolov O.B.* // Phys. Stat. Sol. B. 1977. V. 79. P. 423.
11. *Grebennikov V.I., Babanov Yu.A., Sokolov O.B.* // Phys. Stat. Sol. B. 1977. V. 80. P. 73.
12. *Grebennikov V.I., Sokolov O.B., Turov E.A.* // Phys. Stat. Sol. B. 1978. V. 85. P. 127.
13. *Almbladh C.-O., Hedin L.* Beyond the One-Electron Model // Handbook on Synchrotron Radiation. V. 1. Ch. 8. / Ed. Koch E.E. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY, Germany, 1983.
14. *Pines D.* Elementary Excitations in Solids. CRC Press, 2018.
15. *Кузнецова Т.В., Гребенников В.И., Якушев М.В.* // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 6. С. 550.  
<https://doi.org/10.7868/S0015323018060025>
16. *Radzivonchik D.I., Lukyanov A.V., Grebennikov V.I., Yakushev M.V., Kuznetsova T.V.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 19.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.062>
17. *Mansfield M.W.D., Connerade J.P.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1976. V. 352. P. 125.
18. *Wolff H.-W., Bruhn R., Radler K., Sonntag B.* // Phys. Lett. A. 1976. V. 59. P. 67.
19. *Radtke E.-R.* // J. Phys. B. 1979. V. 12. P. L71.
20. *Connerade J.P., Pantelouris M.* // J. Phys. B. 1984. V. 17. P. L173.
21. Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids / Ed. Connerade J.P. et al. New York: Plenum, 1987.
22. *Dzionk Ch., Fiedler W., Lucke M.V., Zimmermann P.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 878.

## Multi-Electron Excitations in Photoemission Spectra of Chalcogenide Semiconductors

**V. I. Grebennikov<sup>1,\*</sup>, T. V. Kuznetsova<sup>1,2</sup>, R. G. Chumakov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg, 620137 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,  
Ekaterinburg, 620002 Russia*

<sup>3</sup>*National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

*\*e-mail: vgrebennikov@list.ru*

Two types of multielectron effects of X-ray photoemission in chalcogenide semiconductors  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ ,  $\text{CuGaTe}_2$  have been experimentally studied. The first is interatomic Auger transitions with electron ejection from the inner levels of atoms surrounding copper (Sn, In, Ga), which arise as a result of the decay of the photohole formed on copper atoms during absorption of synchrotron radiation. And the second is the characteristic loss of kinetic energy during direct photoemission from the core–electron levels of tin atoms due to the dynamic Coulomb field of the photohole, the inclusion of which leads to shaking of Sn $4d$  electrons into unoccupied states. The cause of both effects is the extremely non-equilibrium nature of the atom photoionization, which generates an almost instantaneous inclusion of the Coulomb field of the photohole in one of the inner levels of the atom. The surrounding electrons are subjected to a kind of impact and can increase their energy by tens of electron volts. The experiments show that the electrons of the  $4d$  levels are “shaken up” most effectively. Firstly, there are many of them (ten per atom) and, secondly, due to the large centrifugal barrier, these electrons are on the periphery of the atom, as are the unoccupied free states, into which they pass when the photohole field is turned on.

**Keywords:** interatomic Auger transition, electron shaking by a photohole, X-ray photoelectron spectroscopy,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Te}_2$ .