

537.311.33

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ  
СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ГРУППЫ  $A^3B^6$** **Г. Л. Беленький, В. Б. Стопачинский****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	233
2. Кристаллическое строение слоистых полупроводников группы $A^3B^6$ . . . . .	235
3. Фононные спектры слоистых полупроводников типа $A^3B^6$ . . . . .	237
4. Влияние анизотропии кристаллической решетки на экситонные состояния в слоистых кристаллах . . . . .	245
5. Анизотропия экситонов в селениде галлия . . . . .	253
6. Распределение плотности электронного заряда в слоистых полупроводниках группы $A^3B^6$ . . . . .	260
7. Заключение . . . . .	265
Цитированная литература . . . . .	266

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Слоистые кристаллы характеризуются очевидной структурной анизотропией, которая приводит к квазидвумерному характеру колебательных состояний в этих материалах и наиболее ярко проявляется во всех свойствах, определяемых фононной подсистемой кристалла. Наличие слабой связи между слоями в том или ином кристалле, строго говоря, совсем не означает, что все электронные состояния должны быть предельно анизотропными. Тем не менее очень многие физики-экспериментаторы, выбирая в качестве объектов исследования слоистые полупроводники, надеялись проверить те или иные предсказания теории относительно протекания физических явлений в кристаллах с предельно анизотропным электронным спектром. Среди этих теоретических предсказаний наибольший интерес представляют идеи Гинзбурга и Литтла<sup>1,2</sup> о том, что системы с предельно анизотропным электронным спектром можно использовать для создания высокотемпературного сверхпроводящего состояния. Однако, несмотря на то, что химические формулы большинства слоистых соединений известны очень давно, интенсивные исследования энергетических спектров кристаллов со слоистым типом кристаллической решетки начались всего 15—20 лет назад. Важнейшая причина такого положения дел, по-видимому, заключалась в том, что именно к этому времени в распоряжение исследователей технологи предоставили достаточно крупные однофазные образцы, пригодные для разнообразных оптических измерений. Конечно, этого было недостаточно. Оптические спектры большинства слоистых полупроводников весьма сложные и характеризуются большим числом линий. Как раз к этому времени было практически закончено создание комплекса методов модуляционной спектроскопии, использование которых позволило весьма надежно провести интерпретацию спектров оптического поглоще-

ния слоистых кристаллов (в частности, вблизи фундаментальной полосы поглощения). Результаты таких исследований могли быть использованы теоретиками, которые уже располагали к концу шестидесятых годов значительными вычислительными мощностями, позволяющими проводить методом псевдопотенциала расчеты зонной структуры кристаллов, в элементарную ячейку которых входило больше двух атомов, а симметрия ячейки которых не оказывалась очень низкой.

Методы изучения электронных спектров кристаллов с помощью фотоэмиссионных исследований позволили экспериментально получать информацию о дисперсии электронных зон полупроводников, в которых циклотронный резонанс не удается изучать из-за малых времен релаксации носителей.

Таким образом, у экспериментаторов и теоретиков, работающих в области физики полупроводников, появились возможности получать достаточно полную информацию об электронных спектрах кристаллов со сложной кристаллической структурой и не очень чистых (по крайней мере, по сравнению с Ge и Si).

Наиболее интенсивно изучаются полупроводники  $A^3B^6$  и  $A^4B^6$  <sup>3, 4</sup>, диалкогениды переходных металлов со слоистым типом решетки <sup>5</sup>, кристаллы типа минерал аурипигмент —  $As_2S_3$  <sup>6</sup>, слоистые соединения йода и висмута <sup>3</sup> и ряд других.

В задачу настоящего обзора, как ее представляли авторы, ни в коей мере не входило последовательное и исчерпывающее изложение физических свойств слоистых кристаллов вообще или какой-нибудь одной их группы. Хотелось, используя имеющиеся теоретические и экспериментальные данные о энергетических спектрах слоистых полупроводников одного класса, построить картину проявления в колебательных и электронных спектрах этих кристаллов особенностей, обусловленных наличием слабой связи между слоями, обсудить вопросы взаимосвязи колебательных и электронных спектров слоистых полупроводников.

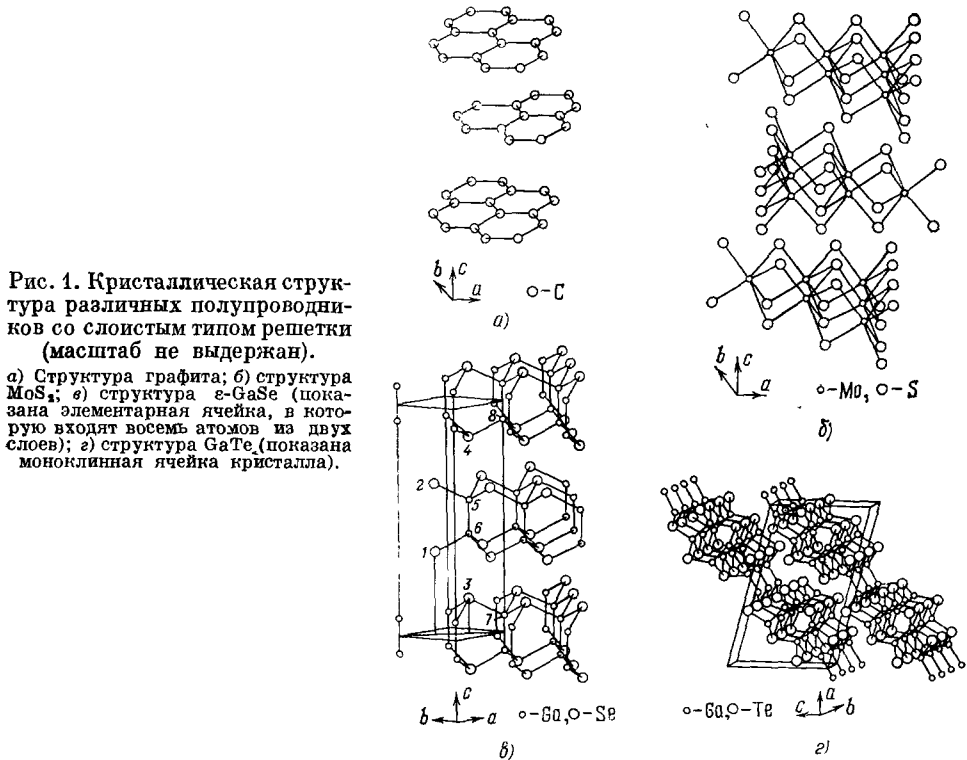
Наиболее важный вывод, который следует из анализа экспериментальных данных, заключается в том, что свойства экситонных спектров на краю поглощения ряда типичных слоистых полупроводников, по которым можно судить о свойствах электронных зон, практически не отличаются от обычных, хорошо известных свойств спектров экситонов в трехмерных кристаллах. Для того чтобы понять, в чем дело, потребовалось расчетным путем построить карты распределения электронной плотности в слоистом полупроводнике, получить экспериментальные доказательства справедливости таких вычислений. Оказалось, что энергетические состояния, электронная плотность которых сформирована из атомных орбиталей, перекрывающихся между отдельными слоями, расположены на границах зоны проводимости и валентной зоны и определяют весьма слабую анизотропию экситонов с  $K = 0$  в кристаллах типа GaSe.

Сегодняшнее представление о взаимосвязи особенностей кристаллического строения полупроводников со слоистым типом решетки и их энергетических спектров есть результат работы многих физиков. Наиболее успешно продемонстрировать развитие таких представлений сказалось возможным на примере полупроводников группы  $A^3B^6$ .

Прогресс, достигнутый в технологии выращивания этих кристаллов, перспективы их технического использования <sup>7, 10</sup> обусловили многочисленные исследования оптических свойств полупроводников типа GaSe, стимулировали расчеты зонной структуры этих кристаллов <sup>11</sup>. Пожалуй, именно для GaSe имеется сегодня необходимая для обсуждения совокупность экспериментальных и теоретических данных о колебательных и электронных спектрах.

## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ГРУППЫ $A^3B^6$

Явно выраженным слоистым типом кристаллической структуры обладает графит, в котором каждый слой состоит из одной плоскости атомов углерода. Между слоями связь осуществляется с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Расстояния между атомами углерода в слоях графита  $C-C$  1,421 Å существенно меньше, чем расстояние между слоями 3,3 Å<sup>12</sup>.



Похожей структурой обладают все другие известные слоистые кристаллы, однако слой в каждом из них содержит три и более атомные плоскости. На рис. 1 приведены рисунки некоторых типичных кристаллических решеток различных слоистых полупроводников. Бинарные кристаллы полупроводниковой группы  $A^3B^6$  GaS, GaSe, InSe образуются из слоев, содержащих по четыре атомные плоскости. Внутри слоев связь имеет ионно-ковалентный характер, между слоями взаимодействие осуществляется преимущественно силами типа Ван-дер-Ваальса с небольшой добавкой кулоновских сил<sup>13, 14</sup>. Структура слоев одна и та же в GaS, GaSe и InSe. Анионы и катионы располагаются в плоскостях, перпендикулярных оси  $C$  в последовательности (например, для GaS)  $S - Ga - Ga - S$ . Расположение атомов внутри слоя соответствует пространственной группе  $D_{3h}^2$  ( $6m2$ ). При этом три аниона вместе с атомом металла образуют тетраэдр (см. рис. 1). В зависимости от типа стыковки отдельных слоев GaSe и InSe могут иметь структуру, соответствующую различным политипам. Схематически четыре известных политипа представлены на рис. 2;  $\beta$ -структура имеет пространственную группу симметрии  $D_{6h}^4$  ( $6/mmm$ ) и так же, как и  $\epsilon$ -политип с  $D_{3h}^2$ , содержит два слоя в гексагональной ячейке. Ромбо-

эдрическая структура  $\gamma$ -политипа  $C_{3v}^5$  ( $3m$ ) содержит три, а гексагональная —  $\delta$   $C_{6v}^4$  ( $6mm$ ) четыре слоя в элементарной ячейке. Во всех случаях в элементарную ячейку входят из каждого слоя два атома селена и два галлия. Наиболее исследованным со структурной точки зрения является сегодня селенид галлия. В табл. I<sup>15</sup> приведены данные о значениях параметров решетки и величинах межатомных расстояний всех модификаций этого кристалла. Обозначения атомов соответствуют рис. 1.

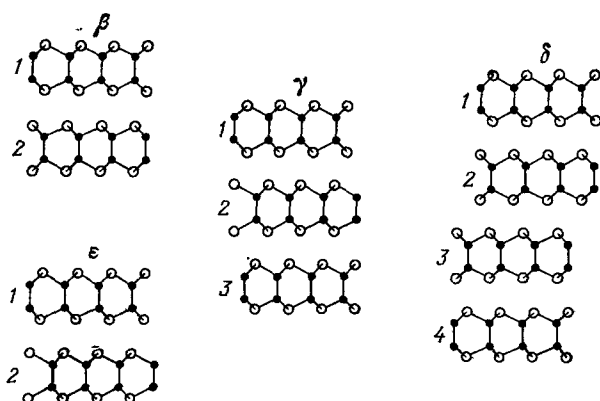


Рис. 2. Схематическое представление различных типов стыковки слоев в CaS ( $\beta$ -политип), GaSe ( $\beta$ -,  $\epsilon$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -политипы), InSe ( $\beta$ - и  $\gamma$ -политипы).

Образцы  $\beta$ -GaSe встречаются крайне редко, главным образом среди кристаллов, выращенных газотранспортным методом. Напротив, сульфид галлия кристаллизуется только в centrosymmetrichной  $\beta$ -структуре ( $a = 3,585 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,50 \text{ \AA}$ )<sup>16</sup>. Согласно данным структурных исследований селенид индия характеризуется  $\epsilon$  ( $a = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,93 \text{ \AA}$ )<sup>17</sup> и  $\gamma$  ( $a = 4,00 \text{ \AA}$ ,  $c = 25,32 \text{ \AA}$ )<sup>18, 19</sup>-структурой.

Таблица I

Политип	$\beta$	$\epsilon$	$\gamma$	$\delta$
Расстояние, $\text{\AA}$ :				
$a$	3,755	3,755	3,739	3,755
$c$	15,95	15,996	23,862	31,99
Se <sub>2</sub> —Ga <sub>5</sub> , внутри слоя	2,515	2,485	2,467	2,463
Ga <sub>5</sub> —Ga <sub>6</sub> , внутри слоя	2,391	2,383	2,386	2,457
Se <sub>1</sub> —Se <sub>2</sub> , внутри слоя	4,491	4,766	2,722	4,784
Se <sub>1</sub> —Se <sub>3</sub> , между слоями	4,199	3,840	8,847	3,890

В теллуриде галлия структура слоя иная, чем в GaS и GaSe (см. рис. 1). По данным<sup>20</sup> моноклинная ячейка с параметрами  $a = 11,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,42 \text{ \AA}$ ,  $\angle\beta = 104^\circ$  имеет пространственную группу симметрии  $C_2$  (2). В работе<sup>21</sup> приводятся следующие данные о параметрах кристаллической ячейки GaTe:  $a = 17,84 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,074 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,66 \text{ \AA}$ ,  $\angle\beta = 104,12^\circ$ .

3. ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА  $A^3B^6$ 

К настоящему времени накоплен достаточно полный экспериментальный материал о колебательных спектрах бинарных слоистых полупроводников группы  $A^3B^6$ . Ширины запрещенных зон GaS, GaSe, InSe и GaTe таковы, что использование лазеров с излучением в видимой и ближней ИК области спектра позволяет регистрировать спектры комбинационного рассеяния света (КР) в геометриях «на просвет» и при рассеянии под углом  $90^\circ$ . Наличие образцов необходимых размеров (вплоть до  $1 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$ ) облегчили проведение надежных поляризационных измерений отражения

$A_{2u}^1$	$E_{1u}^1$	$A_{2u}^2$	$E_{1u}^2$	$B_{1u}^1$	$E_{2u}^1$	$B_{1u}^2$	$E_{2u}^2$	$A_{2u}^{n2}$	$E_{1u}^{n1}$	$A_{2u}^{n2}$	$E_{1u}^{n2}$	$A_{1u}^1$	$E_{n1}^{n1}$	$A_{1u}^2$	$E_{n1}^{n2}$
$B_{2g}^2$	$E_{2g}^2$	$B_{2g}^1$	$E_{2g}^1$	$A_{1g}^1$	$E_{1g}^1$	$A_{1g}^2$	$E_{1g}^2$	$A_{2g}^{n2}$	$E_{1g}^{n2}$	$A_{2g}^{n2}$	$E_{1g}^{n2}$	$A_{1g}^2$	$E_{n2}^{n2}$	$A_{1g}^{n2}$	$E_{n2}^{n2}$

Рис. 3. Смещения атомов, соответствующие нормальным колебаниям для  $\beta$ - и  $\epsilon$ -политипов GaS, GaSe и InSe.

Значения величин, частот различных колебаний приведены в табл. II.

света в области остаточных лучей (ИК). В литературе приводятся многочисленные, в целом согласующиеся между собой сведения о частотах длинноволновых фононов в этих кристаллах. Данные о поляризации линии в спектрах КР и спектрах отражения, рассмотренные совместно с установленными в результате теоретико-групповых вычислений правилами отбора, позволили сопоставить каждой экспериментально обнаруженной линии определенное нормальное колебание. На рис. 3 приведены вектора смещений атомов, соответствующие нормальным длинноволновым колебаниям в решетках  $\epsilon$ - и  $\beta$ -политипов GaS, GaSe и InSe. Частоты фононов для этих кристаллов, определенные экспериментально, приведены в табл. II. Там же указано, в каких экспериментах данное колебание проявляется (КР или ИК). Значения частот фононов неактивных в КР и ИК экспериментах приведены согласно вычислениям<sup>22</sup>, выполненным в рамках модели линейной цепочки<sup>23</sup>. Мы не будем нигде описывать модели, используемые различными авторами для описания колебательных спектров слоистых кристаллов. Интересующийся читатель легко разберется, просмотрев цитируемую литературу. В то же время изложение деталей многочисленных несложных и малоотличающихся друг от друга расчетов несомненно усложнило бы чтение.

Характерной особенностью спектра фононов большинства слоистых кристаллов является существование низкочастотных мод, которым соответствует смещение слоев друг относительно друга, целиком, как жестких молекул. Для GaS это акустические моды  $A_{2u}^1$ ,  $E_{1u}^1$  и оптические  $E_{2g}^2$ ,  $B_{2g}^2$  (моды  $E$  — симметрии в GaS, GaSe и InSe — дважды вырождены). Атомы, расположенные внутри слоя, при колебаниях не смещаются друг относительно друга. Низкочастотные, в дальнейшем мы будем называть

Таблица II

238

Г. Л. ВЕЛЕНЬКИЙ, В. Б. СТОПАНИНСКИЙ

$\beta$ -политип Пр. гр. $D_{6h}^4$				$\varepsilon$ -политип Пр. гр. $D_{3h}^1$				$\beta$ -InSe		$\beta$ -GaS		$\varepsilon$ -GaSe
КР	ИК	Акуст.	Нсакт.	КР	ИК	КР, ИК	Акустич.	22, 166	22 Неакт.	23, 167	22 Неакт.	167—169
$A_{1g}^1$			$B_{1u}^1$	$A_1'^1$				115	105	188	172	134
$A_{1g}^2$			$B_{1u}^2$	$A_1'^2$				225	227	360	353	308
$E_{1g}^1$			$E_{2u}^1$	$A_1'^3$				40	38	75	70	60
$E_{1g}^2$			$E_{2u}^2$	$A_1'^4$								
$E_{2g}^1$	$E_{1u}^2$			$E''^1$								
$E_{2g}^2$				$E''^2$								
				$E''^3$								
				$E''^4$								
						$E'^3$		176 КР		295 КР		ТО { 215 КР 213 ИК
		$E_{1u}^1$				$E'^4$		ТО 178 } ИК ЛО 214 }		ТО 297 } ИК ЛО 357 }		ЛО { 252 КР 254 ИК
						$E'^2$	$E'^1$	17		22		19,5
								ТО 190		ТО 318		ТО 237
	$A_{2u}^2$		$B_{2g}^1$					ЛО 200	195	ЛО 335	328	ЛО 245
		$A_{2u}^1$	$B_{2g}^2$						37		55	40

их межслоевые, оптические моды будут отсутствовать среди частот фононов кристалла, элементарная ячейка которого включает только один слой, например в  $\alpha$ -TaS<sub>2</sub> или 2H — CdI<sub>2</sub><sup>16, 24</sup>. В том случае, когда в элементарную ячейку слоистого кристалла входят, по крайней мере два слоя, межслоевые оптические моды могут быть экспериментально зарегистрированы. Кристаллы  $\beta$ - и  $\epsilon$ -политипов характеризуются тремя такими модами, две из которых обусловлены взаимным движением слоев в плоскости, параллельной слоям ( $E_{2g}^3$ -мода в GaS) — так называемые сдвиговые колебания и одна  $B_{2g}^3$  обусловлена движением слоев в перпендикулярной плоскости, вдоль гексагональной оси  $C$  (колебание сжатия). Низкие частоты, соответствующие межслоевым колебаниям, были обнаружены при изучении рассеяния нейтронов в графите<sup>25</sup>, проявились в спектрах КР света кристаллов As<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>26, 27</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>28</sup>, GaSe<sup>29, 30</sup>, GaS<sup>30, 31</sup> и InSe<sup>32-34</sup>. Для последних трех кристаллов правила отбора разрешают появление в спектрах КР только межслоевой моды (см. табл. II).

Яркой иллюстрацией того, что низкочастотные моды в GaS и GaSe обусловлены существованием слабой связи между слоями, явились эксперименты по влиянию всестороннего давления, прикладываемого к образцу, на энергетическое положение линий в спектрах КР света<sup>35</sup>.

Величина коэффициента  $\gamma = \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dP}$  ( $\omega$  — частота моды,  $P$  — величина давления при  $T = 300$  K) оказалась равной  $20 \cdot 10^{-6}$  бар<sup>-1</sup> для межслоевых мод ( $E_{2g}$  и  $E'$ ) и  $10^{-6}$  бар<sup>-1</sup> для всех остальных, значения частот которых определяются силами связывающими атомы внутри слоя (рис. 4).

Определение величин межслоевых частот позволило сравнить межслоевое взаимодействие с силами, связывающими атомы внутри слоев в различных кристаллах. Воспользовавшись простыми моделями силовых постоянных, авторы<sup>36</sup> оценили отдельно константы, характеризующие взаимодействие между атомами, расположенными внутри и на границах слоев. Для этих двух случаев использовались различные достаточно грубые, но одинаковые для разных кристаллов модели. Оказалось, что отношение силовых постоянных характеризующих межслоевое ( $k_0$ ) взаимодействие и взаимодействие атомов внутри слоя ( $k_1$  — сдвиговая постоянная), близкое по порядку величины для всех халькогенидов, существенно меньше в графите. В графите внутри слоя атомы связаны сильнее, чем в халькогенидных слоистых полупроводниках (табл. III).

Межслоевые моды в слоистых полупроводниках можно сравнить с низкочастотными колебаниями в молекулярных кристаллах, в которых

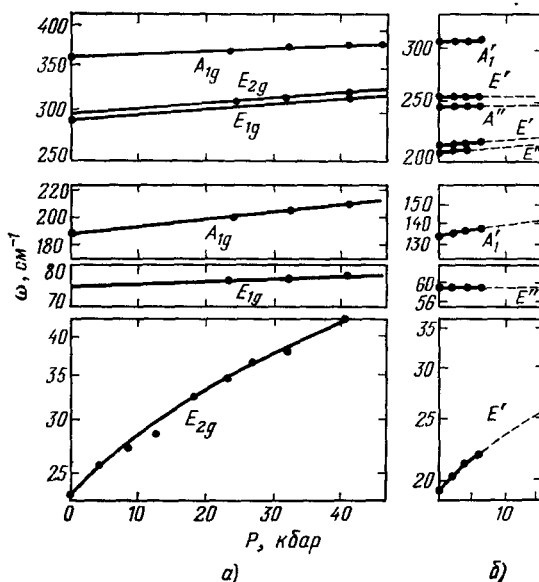


Рис. 4. Зависимость энергетического положения линий в спектре КР — от величины гидростатического давления  $P$  при 300 K для кристаллов GaS (а) и GaSe (б) по данным<sup>35</sup>.

Т а б л и ц а III

Кристалл	Гра- фит	As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	MoS <sub>2</sub>	GaS	GaSe
Межслоевая частота, см <sup>-1</sup>	45	21,5 32,5	27 28	34	22	19
$k_0/k_1$	0,001	0,021	0,017	0,014	0,016	0,019

также существуют два типа отличных по величине сил взаимодействия между разными группами атомов. Представления и методы, развитые при изучении энергетических спектров молекулярных кристаллов, были впервые использованы авторами <sup>26, 27</sup> при анализе колебательных спектров As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Такой подход оказался весьма полезным при описании экспериментально зарегистрированного в GaSe расщепления линий КР света. Обсудим причину такого расщепления. На рис. 4 вектора смещений атомов, соответствующие нормальным колебаниям слоистого кристалла, расположены попарно, например для GaSe верхний ряд соответствует полносимметричным колебаниям, в нижнем ряду расположены векторы, соответствующие так называемым антисимметричным колебаниям. Частота симметричной моды не будет характеризоваться вкладом межслоевых сил, поскольку входящие в элементарную ячейку слои колеблются не в фазе; взаимодействие между атомами селена, расположенными на границе соседних слоев, завышает частоту антисимметричной моды. Таким образом, межслоевое взаимодействие расщепляет каждую нормальную моду на две. Расщепление это аналогично хорошо известному давидовскому расщеплению экситонных термов в молекулярных кристаллах, которое является результатом межмолекулярного взаимодействия трансляционно неэквивалентных молекул, входящих в элементарную ячейку кристалла <sup>37</sup>. Число компонент мультиплета в общем случае определяется числом трансляционно-неэквивалентных слоев. Давидовское расщепление не удастся зарегистрировать в спектрах КР света кристаллов, структуры которых обладают центром инверсии (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, GaS и т. д.). В этом случае действует правило альтернативного запрета — не может быть колебаний, которым одновременно соответствуют линии в спектрах КР света и в спектрах поглощения или отражения (КР и ИК активные моды). Один из компонентов дублета будет наблюдаться в ИК спектрах, другой в КР. Поскольку среди элементов симметрии, характеризующих  $\epsilon$ -структуру, центра инверсии нет, оба компонента дублета могут быть обнаружены только в спектрах КР света. В одной горизонтальной строке табл. II расположены моды, образующие давидовские пары, в  $\beta$ -политипе 2 ИК и 6 КР активных колебаний. Все КР колебания образуют дублеты с модами другой симметрии, неактивными в КР. Мода  $E_{2g}^2$  является наиболее низкочастотной модой в спектре КР, поскольку образует давидовский дублет с акустической модой  $E_{1u}^1$ . В  $\beta$ -политипе 6 ИК активных колебаний, из которых 2 образуют давидовские дублеты с акустическими колебаниями и являются низкочастотными. В КР активны 11 колебаний, из них 10 образуют давидовские пары, которые могут не разрешаться в спектрах КР из-за слабого межслоевого взаимодействия. Тогда в спектрах КР эти колебания предстанут в виде 6 линий, как и в  $\beta$ -политипе, что затрудняет идентификацию политипа только с помощью данных КР.

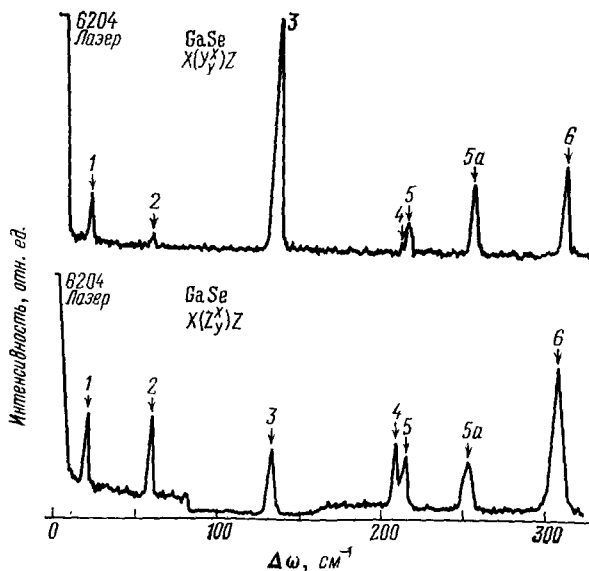
Однако в  $\epsilon$ -политипе есть колебания, активные одновременно в ИК и КР ( $E'^3$ ,  $E'^4$  и  $E'^2$ ), в спектре КР должны присутствовать дополнительные линии, соответствующие продольным LO-модам, указанных колебаний. На рис. 5 представлены типичные спектры комбинационного рассея-



ния света кристаллов GaSe, зарегистрированные в геометрии рассеяния «под углом». Кроме характерных шести линий (1—6), заметна еще одна (5a), которая интерпретируется как LO-мода ( $E'^4$ ) (см. табл. II). Поляризационные свойства этой линии не противоречат такому утверждению. Расщепление линий в спектре КР не видно на рис. 5. Его обнаружение требует, как правило, специальных исследований. Зарегистрированное экспериментально расщепление ряда линий в спектрах КР селенида галлия

Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света селенида галлия, зарегистрированные при 77 К для двух поляризаций падающего света <sup>167</sup>.

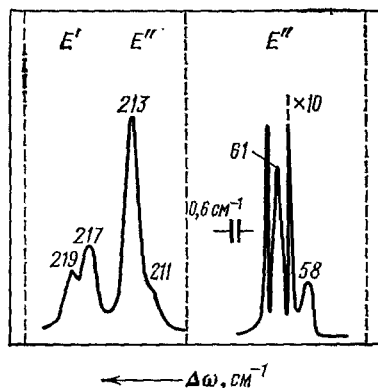
Буквы перед скобками и за ними указывают направление распространения падающего и рассеянного света, соответственно. Буквы в скобках указывают направление электрического вектора падающего и рассеянного света. (Ось z направлена вдоль оптической оси с перпендикулярной слоям кристалла.)



иллюстрируется на рис. 6. Для того чтобы объяснить хорошо заметно на рисунке различие интенсивностей компонент дублетов, можно воспользоваться аналогией с молекулярными кристаллами. Интенсивность каждой компоненты давидовского дублета в экситонных спектрах этих кристаллов

Рис. 6. Давидовское расщепление некоторых линий в спектрах КР  $\epsilon$ -GaSe при  $T = 80$  К по данным <sup>38</sup>.

В <sup>25</sup> сообщалось об обнаружении расщепления линии с  $\omega = 136$   $\text{см}^{-1}$  (симметрия соответствующей моды  $A'^1$ ).



определяется суммой и разностью внутримолекулярных дипольных моментов соответственно (для двух молекул в элементарной ячейке). Поскольку в  $\epsilon$ -политипе пространственное расположение одинаковых по внутренней структуре молекул-слоев мало отличается, компонента дублета, определяемая разностью моментов, может оказаться весьма малой <sup>38</sup>.

Существование в слоистых полупроводниках расщепления фононных мод не противоречит результатам исследований неупругого рассеяния

медленных нейтронов в GaS и GaSe <sup>39, 40</sup>. Эти эксперименты позволили получить данные о дисперсии фононов в GaS и GaSe для направлений  $\Gamma - \Delta - A$  и  $\Gamma - \Sigma - M$  гексагональной зоны Бриллюэна на рис. 7 и рис. 8. Направление  $\Gamma - \Delta - A$  соответствует движению поперек слоев кристалла вдоль гексагональной оси  $C$ . Результаты экспериментов по рассеянию нейтронов в целом соответствовали совокупности определенных оптическим путем значений частот длинноволновых фононов, а также экспериментальным данным о скоростях распространения продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  звуковых волн в GaSe и GaS <sup>41</sup>.

Характер кривых, описывающих дисперсию фононов в GaS и GaSe, оказался таким же, как в графите <sup>25</sup> и MoS<sub>2</sub> <sup>42</sup>. При распространении колебаний поперек слоев кристалла все высокочастотные (внутрислойные) ветви обладают весьма малой шириной — слабой дисперсией, когда колебания распространяются поперек слоев, в то же время частоты междоусловных колебаний проявляют существенную зависимость от волнового вектора

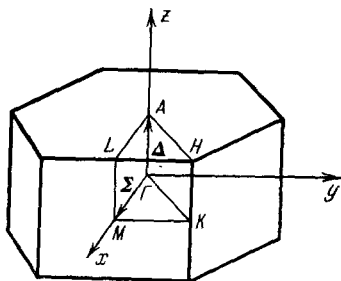


Рис. 7. Первая зона Бриллюэна для гексагональной решетки.

Обозначения точек высокой симметрии соответствуют <sup>170</sup>.

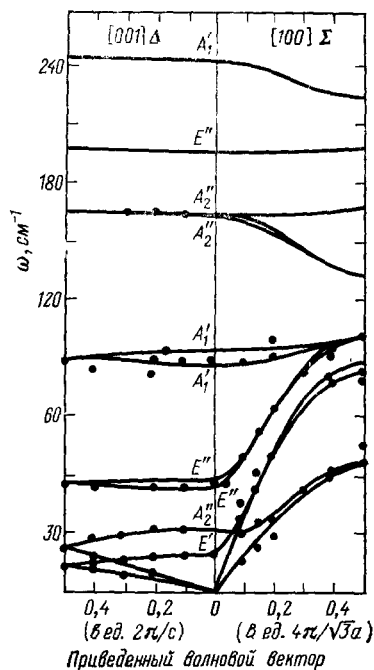


Рис. 8. Дисперсия фононов для ε-GaSe <sup>39</sup>.

Экспериментальные точки соответствуют данным исследований неупругого рассеяния медленных нейтронов в ε-GaSe, сплошные линии — результат расчетов фононного спектра GaSe, выполненного в рамках модели силовых постоянных, описанной в <sup>39</sup>.

при движении в любом другом направлении. Характерным обстоятельством является пересечение низкочастотных оптических ветвей (например,  $E_{2g}^1$ ) с акустической ветвью. Может иметь место разрешенное симметрией взаимодействие оптических и длинноволновых акустических колебаний в кристалле. Указанное обстоятельство может оказаться важным при рассмотрении явлений, в которых велика роль фонон-фононного взаимодействия (тепловое расширение, поглощение звука, теплосоппротивление). Экспериментальным данным <sup>39, 40</sup> соответствуют имеющиеся сегодня результаты расчетов колебательных спектров слоистых кристаллов группы AзВ <sup>22, 23, 39, 40, 43, 44</sup>, выполненные в рамках различных моделей силовых постоянных, параметры которых определялись подгонкой под известные частоты длинноволновых оптических фононов и упругие модули в плоскости слоя. Расчеты колебательного спектра селенида галлия и сульфида

галлия, проведенные с учетом дальнедействующих сил в рамках модели жестких ионов, приведены в <sup>45</sup>.

Воспользовавшись результатами собственных экспериментов по рассеянию нейтронов, авторы <sup>39, 40</sup> построили дисперсионные кривые фононов, соответствующие основным направлениям зоны Бриллюэна, рассчитали функцию распределения частот фононов  $g(\omega)$  для GaS и GaSe и вычислили значения теплоемкости  $C_v$  при различных температурах. Действительно,

$$C_v = \frac{dE}{dT}, \quad E = \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar \omega g(\omega) d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1};$$

здесь  $\omega_0$  — температура Дебая,  $T$  — абсолютная температура. Результаты расчетов в целом хорошо соответствовали данным калориметрических измерений теплоемкости селенида галлия <sup>46</sup> — рис. 9. Низкотемпературная часть зависимости представлена отдельно на рис. 9, б. Для области

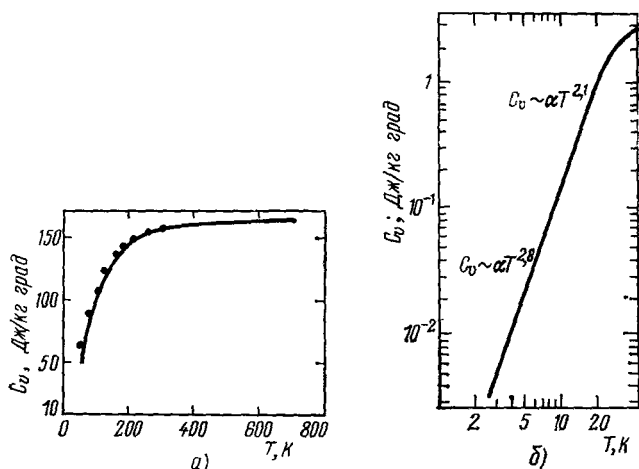


Рис. 9. а) Температурная зависимость теплоемкости селенида галлия (точки соответствуют экспериментальным результатам <sup>47</sup>, сплошная кривая построена на основании расчетных данных о функции распределения частот фононов  $g(\omega)$  <sup>39</sup>); б) низкотемпературная часть зависимости  $C_v(T)$ , перестроенная в двойном логарифмическом масштабе.

температур  $16 \leq T \leq 30$  К показатель степени  $\alpha$  ( $C_v = AT^\alpha$ ) равен 2,1. Наличие квадратичного участка зависимости  $C_v(T)$  в этой области температур согласно <sup>47</sup> имеет место и для других слоистых полупроводников группы  $A^3B^6$ . При самых низких температурах для всех кристаллов исследуемая зависимость имеет вид  $C_v \sim T^3$ , что соответствует изотропному трехмерному случаю.

Существование температурного интервала, в котором зависимость теплоемкости от температуры для GaS и GaSe имеет квадратичный вид, по мнению авторов <sup>39, 40</sup> является проявлением двумерного характера колебательных спектров этих кристаллов; для двумерного случая  $E \sim T^3$  и  $C_v \sim T^2$ . Поскольку в изотропной ситуации  $C_v \sim (T/\theta)^3$ , для двумерного кристалла должна иметь место зависимость величины  $\theta$  от  $T$ . Такая зависимость характерна для графита и в значительно меньшей степени для кристаллов типа GaSe (рис. 10) <sup>49</sup>. Наличие квадратичного участка на кривой  $C_v(T)$  для кристаллов группы  $A^3B^6$  можно попытаться объяснить <sup>46</sup>, используя представление об изгибных колебаниях, которые могут

иметь место в кристалле, состоящем из слабо взаимодействующих слоев<sup>8</sup>. Такая изгибная акустическая волна характеризуется специфическим законом дисперсии  $\omega \sim k^2$ , что согласно результатам расчетов обуславливает квадратичную зависимость теплоемкости от температуры в некоторой промежуточной области температур, где учетом взаимодействия слоев нельзя пренебречь<sup>8</sup>.

Согласно результатам исследований рассеяния нейтронов в графите и  $\text{MoS}_2$  для поперечных акустических колебаний, распространяющихся в базисной плоскости слоя и поляризованных так, что электрический вектор перпендикулярен слоям ( $\text{TA}_\perp$ ), закон дисперсии оказывается

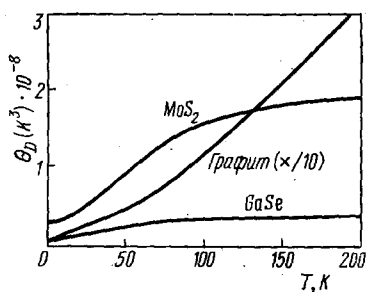


Рис. 10. Температурная зависимость величины  $\Theta_D$  для различных слоистых кристаллов, вычисленная с помощью модели силовых постоянных.

Параметры модели определены по данным о рассеянии нейтронов<sup>49</sup>.

близким к квадратичному<sup>49</sup>. Что же касается кристаллов группы  $\text{A}^3\text{B}^6$ , структура слоя которых более сложная (см. рис. 1), то акустические волны, частоты которых квадратично зависят от волнового вектора, экспериментально обнаружены только в GaS.

Возбуждение изгибных колебаний может приводить к специфической зависимости от температуры величины  $\alpha_\parallel$  — коэффициента линейного

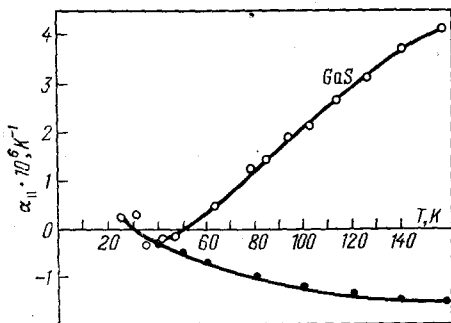


Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения кристаллов графита и сульфида галлия в плоскости, параллельной слоям  $\alpha_\parallel(T)$ .

Точность измерений  $\alpha$  соответствует  $\Delta\alpha \approx 1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Значения  $\alpha_\parallel$  для графита приведены в соответствии с<sup>171</sup>.

расширения кристалла в плоскости, параллельной слоям. В области температур, где возбуждаются волны изгиба,  $\alpha_\parallel$  может принимать отрицательные значения. Такой «мембранный эффект» обусловлен тем, что возбуждение изгибных волн приводит к уменьшению размеров кристалла в плоскости слоя<sup>48</sup>. Описанное поведение  $\alpha_\parallel$  было зарегистрировано ранее в графите. Последние данные Г. Л. Беленького, А. В. Солодухина и Р. А. Сулейманова показали, что  $\alpha_\parallel$  принимает отрицательные значения и в GaS, однако в значительно более узкой, чем для графита, температурной области (рис. 11). Следует заметить, что существование области температур, в которой коэффициент линейного расширения кристалла принимает отрицательные значения, и наличие квадратичного участка на кривой  $C_v(T)$  в той же температурной области свидетельствуют о том, что в ука-

занной температурной области существенный вклад в свободную энергию кристалла вносят изгибные колебания.

Свойства колебательных спектров слоистых кристаллов группы  $A^3B^6$  мы обсуждали, опираясь на результаты изучения GaS, GaSe и InSe. Сведения о фононных спектрах теллурида галлия <sup>50-52</sup> менее полные; соответствующие экспериментальные исследования посвящены главным образом определению частот длинноволновых фононов в GaTe. Однако перечисленные основные черты фононных спектров GaS, GaSe и InSe имеют общий характер для всех слоистых полупроводников группы  $A^3B^6$ .

#### 4. ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ

Основная цель настоящего обзора, как уже отмечалось во введении, заключается в том, чтобы на примере кристаллов типа  $A^3B^6$  выяснить, как влияет достаточно сильная анизотропия химической связи на электронные и колебательные спектры слоистых соединений. В предыдущей главе было показано, что все возможные моды колебаний в слоистых кристаллах можно разделить на два типа: на внутрислоевые и на сравнительно низкочастотные межслоевые моды, которым соответствуют смещения слоев друг относительно друга целиком, как жестких молекул. Межслоевые моды колебаний возникают только в том случае, когда в элементарной ячейке содержится два и более слоя. Все высокочастотные внутрислоевые ветви обладают слабой дисперсией, когда колебания распространяются поперек слоев, например в направлении  $\Gamma - \Delta - A$  (см. рис. 7), причем слабое межслоевое взаимодействие приводит к давидовскому расщеплению этих нормальных мод.

Перечисленные особенности колебательных спектров слоистых кристаллов свидетельствуют о том, что фононная подсистема в этих соединениях вполне удовлетворительно описывается в рамках квазидвумерной модели. Именно это обстоятельство предопределило огромный интерес к изучению электронных свойств слоистых кристаллов, так как системы с предельно анизотропными электронными свойствами открывают широкие перспективы для решения целого ряда проблем физики твердого тела <sup>53, 54</sup>.

Предположение о предельной анизотропии электронной подсистемы в слоистых полупроводниках на первый взгляд кажется вполне оправданным. Атомы металла в большинстве слоистых кристаллов расположены внутри слоя (см. рис. 1), перекрытие соответствующих волновых функций между соседними слоями незначительно. Следовательно, если те или иные электронные зоны образованы из атомных орбиталей металла, то эти зоны должны быть квазидвумерны. С этой точки зрения диалкогениды переходных металлов, т. е. слоистые кристаллы типа  $A^4B_2^6$  ( $TiS_2$ ,  $TiSe_2$ ,  $TiTe_2$ ,  $ZrS_2$ ,  $ZrSe_2$ ,  $ZrTe_2$ ,  $HfS_2$ ,  $HfSe_2$ ,  $HfTe_2$ ),  $A^5B_2^6$  (соединения V, Nb и Ta с серой, селеном и теллуром) и  $A^6B_2^6$  (соединения Mo и W с серой, селеном и теллуром) представляют наибольший интерес, поскольку в переходных элементах не все внутренние d-уровни заполнены, а образовавшиеся из этих состояний d-зоны, как правило, довольно узкие, что указывает на слабое перекрытие волновых функций соседних атомов. В частности, в соединениях  $A^6B_2^6$  согласно данным работы <sup>55</sup>  $d_{z^2}$ -зона является валентной, а соответствующие этой зоне волновые функции можно считать локализованными в слое <sup>56</sup>.

В гл. 6 будет показано, что в кристаллах GaSe некоторые зоны тоже предельно анизотропны. Однако в формировании зон проводимости и валентной в GaSe значительный вклад вносят  $p_z$ -орбитали  $Se^{11}$ , и поэтому

основные электронные свойства этого материала практически изотропны. Этот вывод подтверждается многочисленными экспериментами по изучению электропроводности и оптических спектров в области границы собственного поглощения. Следует отметить, что изучение оптических свойств в области межзонных порогов поглощения, которые для случая прямых разрешенных переходов в значительной степени определяются экситонными эффектами, относится к числу наиболее информативных методов. Однако, прежде чем приступить к анализу результатов основных экспериментальных исследований оптических свойств соединений этой группы, нам кажется важным рассмотреть вопрос о том, как изменяется энергетический спектр свободного экситона и его волновые функции при наличии анизотропии в слоистых полупроводниках. При этом не будут учитываться обменное взаимодействие, приводящее к сложной структуре основного состояния, процессы рассеяния, обусловленные экситон-фононным взаимодействием, поляритонные эффекты и т. п. Тогда для определения энергетического спектра и волновых функций экситона в приближении эффективной массы необходимо решить уравнение Шрёдингера для одноосных кристаллов <sup>57</sup>

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\perp}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{[\epsilon_{\parallel}\epsilon_{\perp}(x^2+y^2)+\epsilon_{\perp}^2 z^2]^{1/2}} - E \right\} F(\mathbf{r}) = 0,$$

где

$$\frac{1}{\mu_{\perp}} = \frac{1}{m_{\perp}^e} + \frac{1}{m_{\perp}^h}, \quad \frac{1}{\mu_{\parallel}} = \frac{1}{m_{\parallel}^e} + \frac{1}{m_{\parallel}^h},$$

(1)

ось  $z$  выбрана в направлении оптической оси  $C$  кристалла, индексы  $\parallel$  и  $\perp$  означают, что соответствующие значения массы  $m$  или диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  берутся либо в направлении оси  $C$ , либо перпендикулярно ей.

Волновая функция экситона

$$\Psi_{v,c}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = F(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \varphi_v(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}_h) \varphi_c(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}_e), \quad (2)$$

где  $\varphi_v$  и  $\varphi_c$  — блоховские волновые функции в валентной зоне и в зоне проводимости в критической точке  $\mathbf{k}_0$ . Функция  $F(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$  — решение уравнения (1). Уравнение (1) остается справедливым и при решении задачи об энергетическом спектре мелких доноров в полупроводниках типа германия и кремния, когда критическая точка  $\mathbf{k}_0$ , для электронной зоны расположена не в центре зоны Бриллюэна, а изоэнергетические поверхности представляют собой эллипсоиды вращения (в этом случае  $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel} = \epsilon_0$ , а  $\mu_{\perp} = m_{\perp}^e$ ,  $\mu_{\parallel} = m_{\parallel}^e$ ). Поэтому в дальнейшем мы будем обсуждать и некоторые результаты расчетов донорных уровней в Ge и Si.

Уравнение (1) обычно преобразуется к следующему виду:

$$\left( \nabla^2 + \frac{2}{\sqrt{x^2+y^2+\gamma^2 z^2}} + E \right) F(\mathbf{r}) = 0, \quad (3)$$

где  $\gamma = \epsilon_{\perp}\mu_{\parallel}/\epsilon_0\mu_{\parallel}$  (для задачи о донорах в Ge и Si  $\gamma = m_{\perp}^e/m_{\parallel}^e$ ), а за единицы измерения энергии и длины приняты соответственно эффективные экситонные Ридберг  $Ry^* = \mu_{\perp}e^4/2\hbar^2\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}$  и боровский радиус экситона  $a_0^* = \hbar^2 \sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}}/\mu_{\perp}e^2$ . Уравнение (3) получено из уравнения (1) заменой переменных:  $x' = x$ ,  $y' = y$ ,  $z' = \sqrt{\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}}z$  с последующим опусканием индекса у новых переменных. Если  $\gamma = 1$ , то энергетический спектр чисто водородоподобный:  $E_n = n^{-2}$ . Однако, поскольку была сделана замена переменных, волновые функции, а также боровский радиус экситона  $a_0$

могут быть сильно анизотропными, ибо анизотропия приведенных масс экситона может компенсироваться анизотропией диэлектрической проницаемости.

Рассмотрим теперь случай предельной анизотропии  $\gamma = 0$ . Решение соответствующего уравнения Шрёдингера при  $E < 0$  (энергия отсчитывается от дна зоны проводимости)

$$E_n = -\frac{1}{(n+1/2)^2}, \quad n=0, 1, 2, \dots, \quad (4)$$

$$F_{nm}(r) = \left[ \frac{(n-|m|)!}{\pi a_0^{*2} (n+1/2)^3 \{(n+|m|)!\}^3} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2}\rho} \rho^{|m|} L_{n+|m|}^{2|m|}(\rho) e^{im\varphi}, \quad (5)$$

где  $\rho = r/a_0^*\lambda$ ,  $\lambda^{-2} = -4E/Ry^*$ ,  $L(\rho)$  — полиномы Лагерра<sup>58, 61</sup>. Каждый энергетический уровень вырожден по магнитному квантовому числу  $m$  (кратность вырождения равна  $2n+1$ ) и по координате  $z$ , которая в данном случае играет роль непрерывно меняющегося квантового числа.

Сравнивая энергетический спектр предельно анизотропного экситона с обычным водородоподобным спектром, следует отметить, что двухмерный экситон гораздо стабильнее. Кроме того, возбужденные состояния такого экситона расположены значительно дальше от основного по сравнению с трехмерным случаем. Если, например, предположить, что основные состояния совпадают, т.е. энергии связи двухмерного и трехмерного экситонов одинаковы, то первое возбужденное состояние двухмерного экситона ( $n=1$ ) будет совпадать со вторым возбужденным состоянием трехмерного экситона ( $n=3$ ), второе с четвертым и т.д. Это обстоятельство несколько затрудняет экспериментальное обнаружение экситонной серии типа (4), потому что в реальных кристаллах при наличии уширения, связанного с различными механизмами рассеяния, число наблюдаемых членов серии может оказаться недостаточным. Например, в работе<sup>62</sup> изучались спектры пропускания кристаллов  $\text{MoS}_2$  2H- и 3R-модификаций при 5 К. Известно<sup>63</sup>, что в кристаллах этих двух модификаций энергии связи экситонов имеют близкие значения. Однако, несмотря на то, что полуширина линии поглощения основного состояния экситона в 3R- $\text{MoS}_2$  в два раза меньше, чем в кристалле 2H политипа, возбужденные состояния в отличие от 2H- $\text{MoS}_2$  в спектре не видны. Это обстоятельство позволило авторам<sup>65</sup> предположить, что в 3R- $\text{MoS}_2$  экситоны предельно анизотропны, что, несомненно, требует дальнейшей проверки на более совершенных образцах.

Экситонные эффекты, т.е. учет кулоновского взаимодействия электронов и дырки, приводят не только к появлению дискретных уровней в запрещенной зоне, но также несколько изменяют коэффициент поглощения при  $\hbar\omega \gtrsim E_g$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны. Обычно вклад экситонных эффектов в поглощение для энергий фотонов  $\hbar\omega \gtrsim E_g$  учитывается так называемым зоммерфельдовским фактором, который максимален при  $\hbar\omega \sim E_g$  и заметно уменьшается с ростом энергии. В трехмерном случае учет зоммерфельдовского фактора не приводит к каким-либо особенностям в частотной зависимости коэффициента поглощения. В случае предельной анизотропии ситуация существенно иная. Учитывая, что плотность состояний в двумерном случае при  $E > E_g$  не зависит от энергии  $E$ , частотная зависимость коэффициента поглощения для прямых разрешенных переходов, когда матричный элемент перехода тоже не зависит от энергии, должна иметь вид прямоугольной ступеньки<sup>60</sup>, в отличие от корневого порога в трехмерном случае. Поэтому вклад экситонного поглощения в этой области спектра может привести к появлению максимума («hump») вблизи  $\hbar\omega \gtrsim E_g$ .

На рис. 12 приведена частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_i$  в критической точке типа  $M_0$  (абсолютный минимум, т. е. граница собственного поглощения) для двухмерной задачи <sup>59</sup>.

Расчеты коэффициентов поглощения в слоистых кристаллах с предельной анизотропией электронных свойств в различных областях спектра выполнены в <sup>61</sup>. В табл. IV приведены результаты этих расчетов для

Таблица IV

	Двумерный случай	Трехмерный случай
$f_n$	$\frac{2}{\pi m_0 (a_0^*)^2 \hbar \omega} \left( n + \frac{1}{2} \right)^{-3}  \langle c   \text{ep}   v \rangle ^2$ $n = 0, 1, 2, \dots$	$\frac{2}{\pi m_0 (a_0^*)^3} n^{-3}  \langle c   \text{ep}   v \rangle ^2, n = 1, 2, 3, \dots$
$k_{\text{кн}}$	$\frac{8\pi \sqrt{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}}{m_0^2 c n_r a_0^* \omega}  \langle c   \text{ep}   v \rangle ^2$	$\frac{8\pi \epsilon_0}{m_0^2 c \cdot n_r (a_0^*)^2 \omega}  \langle c   \text{e, p}   v \rangle ^2$
$k$	$k_0 \frac{e^{\pi (a_0^* k)^{-1}}}{\cos \hbar \pi (a_0^* k)^{-1}}$	$k_0 \pi (a_0^* k)^{-1} \frac{e^{\pi (a_0^* k)^{-1}}}{\sin \hbar \pi (a_0^* k)^{-1}}$
$k_0$	$\frac{4\pi \sqrt{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}}}{m_0^2 c n_2 a_0^* \omega}  \langle c   \text{ep}   v \rangle ^2$	$\frac{4}{m_0^2 c n_2 (a_0^*)^2 \omega} \sqrt{\frac{\hbar \omega - E_g}{\text{Ry}^*}} \times$ $\times  \langle c   \text{e, p}   v \rangle ^2$

$f_n$  — сила осциллятора для оптических переходов в экситонные состояния с главным квантовым числом  $n$ ;  $n_r$  — действительная часть показателя преломления,  $a_0^*$  — эффективный боровский радиус,  $a_0^* = \hbar^2 \sqrt{\epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}} / e^2 \mu_1$ ;  $\text{Ry}^*$  — эффективный экситонный Ридберг,  $\text{Ry}^* = \mu_{\perp} e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}$ .

прямых разрешенных переходов, а также соответствующие зависимости в изотропном случае. Никаких особенностей в спектральной зависимости коэффициента поглощения типа «hump» для прямых запрещенных переходов не возникает <sup>61</sup>. Аналогичная ситуация, по-видимому, должна иметь место и для любых других типов межзонных оптических переходов, так что прямые разрешенные переходы в двухмерных системах в этом отношении занимают особое место.

На рис. 13 приведены частотные зависимости коэффициента поглощения в области квазиконтинуума экситонных состояний ( $k_{\text{кн}}$ ) и непрерывного спектра с учетом экситонных эффектов ( $k$ ) и без учета последних ( $k_0$ ) для слоистых кристаллов GaSe в предположении о предельной анизотропии электронных свойств этого соединения. При этом экситонный ридберг полагался равным  $\text{Ry} \sim 12,5$  мэВ, а  $E_g = 2,11$  эВ. Кроме того, матричный элемент перехода между зонами валентной ( $v$ ) и проводимости ( $c$ ) под действием электромагнитного излучения с вектором поляризации  $\text{e}$  и частотой  $\omega$  предполагался линейно зависящим от частоты света. Линейный подъем  $k_0$  на рис. 13, в отличие от результатов работ <sup>59</sup>, <sup>60</sup>, как раз и объясняется зависимостью от  $\omega$  матричного элемента перехода. Заметим, что для прямых разрешенных переходов, по определению, вероятность перехода не зависит от частоты электромагнитного излучения  $\omega$ . Тем не менее результаты расчетов спектральной зависимости коэффициента поглощения, приведенные на рис. 13, по-видимому, можно использовать с учетом исходных предположений для кристаллов GaSe, в которых для геометрии  $\text{e} \perp$  с имеет место в области небольших  $k$ -волновых векторов подходящая для данных расчетов зависимость матричного элемента перехода <sup>64</sup>.



Таким образом, наличие «горба» в частотной зависимости коэффициента поглощения для прямых разрешенных переходов могло бы служить доказательством квазидвумерности экситонов в слоистых полупроводниках. Однако это доказательство не следует считать однозначным, потому что похожие «горбы» наблюдались в спектрах поглощения GaSe и GaTe<sup>65, 66</sup>, несмотря на трехмерный характер экситонов в GaSe (см. гл. 5). Поэтому в качестве главного критерия квазидвумерности экситонов необходимо рассматривать энергетический спектр типа (4).

Как уже отмечалось, системы с предельно анизотропными электронными свойствами представляют большой интерес для физики твердого

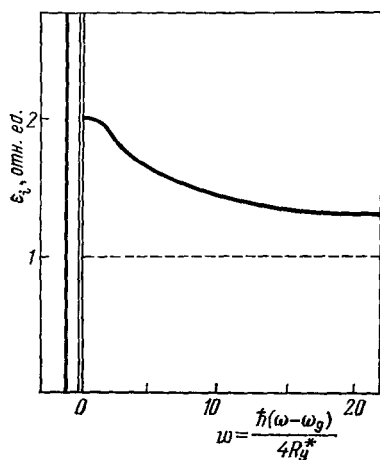


Рис. 12. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  вблизи критической точки, соответствующей двумерному минимуму, с учетом экситонных эффектов от энергии.

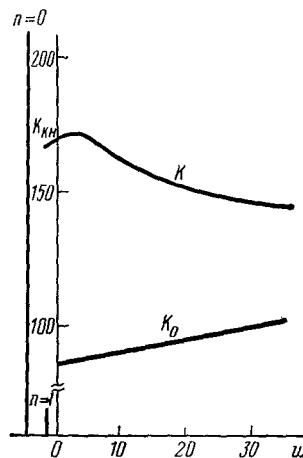


Рис. 13. Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $K$  слоистых кристаллов GaSe ( $Ry = 12,5$  МэВ,  $E_g = \hbar\omega_g = 2,11$  эВ) в случае предельной анизотропии электронной подсистемы.

$K_{кн}$  — коэффициент поглощения в области квазинепрерывного спектра экситонных состояний,  $K_0$  — коэффициент поглощения без учета экситонных эффектов<sup>61</sup>.

тела. К сожалению, однозначные доказательства существования таких систем среди изученных слоистых кристаллов пока отсутствуют. Как правило, в тех слоистых полупроводниках, для которых имеется достаточно экспериментальных данных, чтобы определить параметр анизотропии  $\gamma = \epsilon_{\perp}\mu_{\perp}/\epsilon_{\parallel}\mu_{\parallel}$ , величина  $\gamma$  оказывается не сильно отличающейся от единицы для зон, определяющих основные свойства, т. е. для зон проводимости и валентной. Тем не менее эти основные свойства существенно отличаются от тех, которые имеют место в изотропных кристаллах. Мы уже отмечали, что даже при  $\gamma = 1$  в слоистых кристаллах волновые функции экситона и его боровский радиус могут оказаться анизотропными. При  $\gamma \neq 1$  должен измениться и энергетический спектр экситона, потому что анизотропия снимает вырождение по орбитальному квантовому числу  $l$ , характерное для кулоновского центра. Поскольку гамильтониан в уравнениях (1) и (3) обладает аксиальной симметрией, его собственные функции характеризуются магнитным квантовым числом  $m_z = m$  и четностью  $P$ <sup>67</sup>.

Уравнения (1) или (3) решались многими авторами<sup>68-81</sup>. Все эти работы можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся работы, в которых решение (1), (3) находится с помощью теории возмуще-

ний <sup>69-71, 73, 74, 77, 79</sup>. Вполне естественно, что эти решения по точности значительно уступают результатам вариационных расчетов <sup>68, 72, 75, 76, 80</sup> (вторая группа работ), особенно в области достаточно сильной анизотропии. На рис. 14 приведены результаты расчетов энергии основного состояния, полученные в различных работах, в зависимости от параметра анизотропии  $\gamma$  <sup>80, 81</sup>. Наилучшие результаты для энергии основного состояния дает прямой вариационный метод при использовании пробной функции вида

$$f = (\pi a_{\perp}^2 a_{\parallel})^{-1/2} \exp \left\{ - \left( \frac{\rho^2}{a_{\perp}^2} + \frac{z^2}{a_{\parallel}^2} \right)^{1/2} \right\}, \quad (6)$$

где  $\rho^2 = x^2 + y^2$ ,  $a_{\perp}$  и  $a_{\parallel}$  — вариационные параметры <sup>68, 80</sup>. Функция (6) по сути дела есть произведение точных решений для дву- и трехмерного

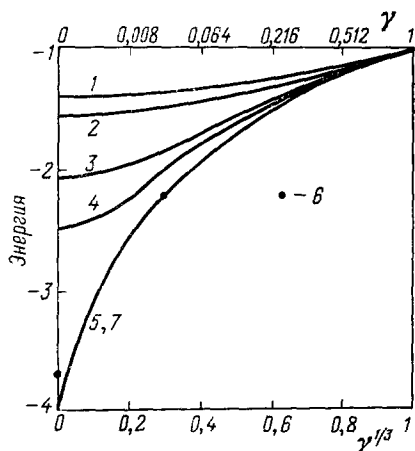


Рис. 14. Результаты теоретических расчетов энергии основного состояния в зависимости от параметра анизотропии  $\gamma = \epsilon_{\perp} \mu_{\parallel} / \epsilon_{\parallel} \mu_{\perp}$  (для доноров  $\gamma = m_{\perp}^e / m_{\parallel}^e$ ), полученных различными авторами.

1 — по <sup>70</sup>, 2 — <sup>68</sup>, 3 — <sup>73</sup>, 4 — <sup>78</sup>, 5 — <sup>80</sup>, 6 — <sup>68</sup> и 7 — <sup>72</sup>. В работе <sup>72</sup> расчеты выполнены в диапазоне изменения  $\gamma = m_{\perp}^e / m_{\parallel}^e$  от 1 до  $10^{-3}$ . Единица энергии  $Ry^* = \mu_{\perp} e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon_{\perp}$  (для доноров  $Ry^* = m_{\perp}^e e^4 / 2 \hbar^2 \epsilon^2$ ).

уравнения Шрёдингера. Результаты получаются несколько хуже, когда в качестве пробных функций берется линейная комбинация водородоподобных орбиталей <sup>72, 75</sup>. Даже если использовать 42 волновые функции <sup>75</sup>, описывающие наинизшие состояния с одинаковой четностью и с  $m = 0$ , т. е. вплоть до  $n = 12$ , данные расчета применимы в интервале изменения  $\gamma$  от 1 до 0,2. Это обстоятельство объясняется главным образом некоторыми трудностями чисто вычислительного характера, которые возникают при таком выборе пробных функций. Если же эти трудности удастся преодолеть, то точность полученных таким образом результатов достаточно высока <sup>72</sup>.

Таблица V

Состояние	Пробная функция
1s	$c \exp \left[ - \left( \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2} \right]$
2p <sub>0</sub>	$cz \exp \left[ - \left( \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2} \right]$
2s	$(c_1 + c_2 \rho^2 + c_3 z^2) \exp \left[ - \left( \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2} \right]$
2p <sub>±</sub>	$cx \exp \left[ - \left( \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2} \right]$
3p <sub>0</sub>	$(c_1 + c_2 \rho^2 + c_3 z^2) z \exp \left[ - \left( \frac{\rho^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2} \right]$

Для вариационных расчетов энергии возбужденных состояний экситонов в слоистых кристаллах либо доноров в Ge и Si используются пробные функции, приведенные в табл. V <sup>67, 68</sup>.

На рис. 15 показаны результаты расчетов энергий s-подобных донорных уровней в зависимости от параметра анизотропии  $\gamma = m_{\perp}^e/m_{\parallel}^e$  <sup>72</sup>.

В связи с задачей о возбужденных состояниях возникает довольно интересный вопрос, а именно, к какому пределу должны стремиться энергии тех или иных уровней при  $\gamma \rightarrow 0$ . Ответ на этот вопрос частично содержится в рис. 16, где приведены зависимости энергии 1s-, 2p<sub>0</sub>-, 2s- и 2p<sub>±</sub>-состояний экситона от параметра анизотропии  $\gamma$  <sup>81</sup>. Из самых общих

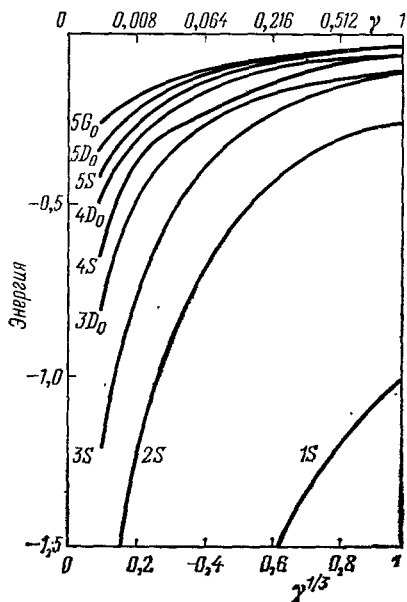


Рис. 15. Зависимости энергий s-подобных донорных уровней от параметра анизотропии  $\gamma = m_{\perp}^e/m_{\parallel}^e$  по данным работы <sup>72</sup>. За единицу энергии принимается величина  $m_{\perp}^e/2\hbar^2\varepsilon^2$ .

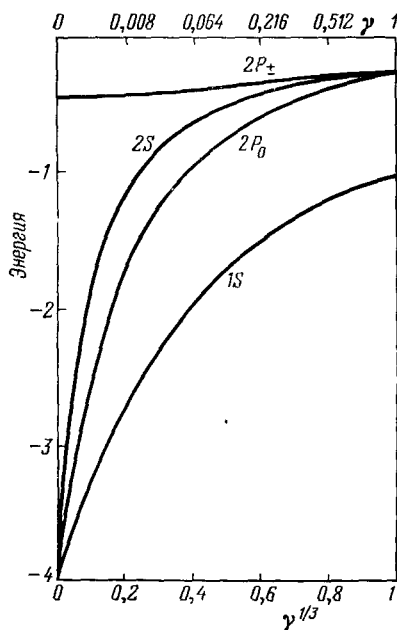


Рис. 16. Зависимость энергии 1s-, 2p<sub>0</sub>-, 2s-, 2p-состояний экситона от параметра анизотропии  $\gamma = \varepsilon_{\perp}\mu_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}\mu_{\parallel}$ , приведенная в работе <sup>82</sup>. Единица энергии  $R^*y = \mu_{\perp}e^4/2\hbar^2\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel}$ .

соображений ясно, что, вследствие аксиальной симметрии гамильтониана анизотропного экситона, собственные функции с заданным  $m$  и четностью  $P$  являются суперпозицией состояний кулоновского центра (трехмерный случай) с различными  $n$ , но с заданными  $m$  и четностью  $P$ . Например, волновая функция с  $m = 0$  с положительной четностью является суперпозицией состояний 1s, 2s, 3s, 3d, 4s, 4d и т. д. с  $m = 0$  <sup>67</sup>. Поэтому все эти состояния должны иметь предел  $-4$  при  $\gamma \rightarrow 0$ . К аналогичному выводу пришли и авторы работы <sup>81</sup>, воспользовавшись теоремой Мак-Дональда <sup>82</sup>. Поскольку последовательность уровней при  $\gamma \lesssim 1$  известна точно, а уровни с фиксированным  $m$  и четностью  $P$  пересекаются не могут вследствие теоремы Мак-Дональда, то все такие уровни имеют один и тот же предел при  $\gamma \rightarrow 0$ .

Среди работ, в которых уравнения (1), (3) решались по теории возмущений, особое место занимают <sup>77-79</sup>. Полученные результаты, как видно из рис. 14, наиболее близки к данным вариационных расчетов <sup>72, 80</sup>. Если принять результаты работ <sup>72, 80</sup> в качестве точного решения, то по оценкам

авторов работы <sup>78</sup> их решение в диапазоне  $\gamma = 1 - 0,8$  почти точное, ошибка для  $\gamma = 0,8 - 0,6$  не превышает 5%.

Следует отметить, что, в отличие от вариационных расчетов, решение исходного уравнения Шрёдингера (1), (3) по теории возмущений может быть получено в аналитическом виде, что создает определенные удобства при сравнении теории и эксперимента. Поскольку в дальнейшем мы будем использовать результаты <sup>77-79</sup> для определения параметра анизотропии  $\gamma$  в кристаллах GaSe как наиболее точные из полученных методами теории возмущений, рассмотрим их более подробно.

В <sup>77</sup> предложен некий усовершенствованный самосогласованный вариант теории возмущений, который оказался весьма эффективным для решения уравнения (3). Пусть исходный гамильтониан

$$H = H_0 + H_p = T + V_0 + H_p \quad (7)$$

и  $\psi_0$  и  $E_0$  есть точное решение невозмущенной задачи. Запишем возмущение в виде произведения  $V_0$  на  $V_p$ :

$$H_p = V_0 V_p. \quad (8)$$

Тогда

$$H = T + V_0 (1 + \langle \psi_0 | V_p | \psi \rangle) + V_0 (V_p - \langle \psi_0 | V_p | \psi_0 \rangle) = H_0^1 + H_p^1, \quad (9)$$

где  $H_0^1 = T + \lambda V_0$ ,  $\lambda = 1 + \langle \psi_0 | V_p | \psi_0 \rangle$ . Поскольку уравнение  $H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$  решается точно, то уравнение  $H_0^1 \psi_0^1 = E_0^1 \psi_0^1$  также решается точно. Поэтому функции  $\psi_0^1$  можно использовать для дальнейшего усреднения  $V_p^1 = V_p - \langle \psi_0 | V_p | \psi_0 \rangle$  и т. д. В результате  $\gamma$  приближений получается функция  $\psi_0^\gamma$ , которая почти равна функции  $\psi_0^{\gamma-1}$ , а исходный гамильтониан

$$H = T + V_0 (1 + \langle \psi_0^\gamma | V_p^\gamma | \psi_0^\gamma \rangle) + V_0 (V_p^\gamma - \langle \psi_0^\gamma | V_p^\gamma | \psi_0^\gamma \rangle) = H_0^{\gamma+1} + H_p^{\gamma+1}. \quad (10)$$

Применяя данную процедуру к уравнению (3), получим <sup>76</sup>

$$H = \nabla_r^2 + \frac{2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} = \nabla_r^2 + \frac{2}{r} \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha \cos^2 \theta}} = \nabla_r^2 + \frac{2}{r} f(\alpha, \theta), \quad (11)$$

где  $\alpha = 1 - \gamma$ . Решение невозмущенной задачи ( $\gamma = 1$ ,  $\alpha = 0$ ) известно:

$$F_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (12)$$

Тогда гамильтониан (11) записывается следующим образом:

$$H = \nabla_r^2 + \frac{2}{r} Z_{lm}(\alpha) - \frac{2}{r} [Z_{lm}(\alpha) - f(\alpha, \theta)] = H_0^{lm} + H_p^{lm}, \quad (13)$$

где

$$Z_{lm}(\alpha) = \langle Y_{lm} | f(\alpha, \theta) | Y_{lm} \rangle_\Omega. \quad (14)$$

$Z_{lm}(\alpha)$  имеет смысл эффективного заряда, который связан с наличием анизотропии. Поэтому решение уравнения Шрёдингера в нулевом порядке отличается от решения в изотропном случае ( $\alpha = 0$ ). Эти решения, как отмечалось, при небольших значениях  $\alpha$  являются довольно точными, поскольку поправка к энергии в первом порядке теории возмущений обращается в нуль <sup>77</sup>, а следующие поправки достаточно малы. Для анализа экспериментальных данных мы будем использовать решения в нулевом порядке, которые имеют вид

$$F_{(nl)m}(r, \alpha) = R_{nl}[Z_{lm}(\alpha), r] Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (15)$$

$$E_{(nl)m}(\alpha) = -\frac{1}{n^2} Z_{l|m|}^2(\alpha)$$

Из (15) следует, что, во-первых, при не очень больших  $\alpha$  (скажем,  $\alpha < 0,5$  или  $\gamma = 1 \div 0,5$ ) для фиксированных значений  $l$  и  $m$  энергетический спектр остается водородоподобным при  $\alpha \neq 0$ , причем величина экситонного Ридберга, конечно, изменяется в зависимости от анизотропии за счет введения эффективного заряда  $Z_{lm}(\alpha)$ ; во-вторых, поскольку  $Z_{lm}(\alpha) \neq Z_{l'm'}(\alpha)$  для  $l \neq l'$  и  $|m| \neq |m'|$ , вырождение по квантовым числам  $l$  и  $m$ , характерное для кулоновского центра, при наличии анизотропии снимается.

Таблица VI

Состояние	Эффективный заряд	Зависимость от анизотропии
s	$Z_{00}(\alpha)$	$I_1(\alpha)$
p <sub>0</sub>	$Z_{10}(\alpha)$	$\frac{3}{2} \left[ \frac{1}{\alpha} I_1(\alpha) - I_2(\alpha) \right]$
p <sub>±1</sub>	$Z_{1±1}(\alpha)$	$\frac{3}{2} \left[ \left( 1 - \frac{1}{2\alpha} \right) I_1(\alpha) + \frac{1}{2} I_2(\alpha) \right]$
d <sub>0</sub>	$Z_{20}(\alpha)$	$\frac{5}{4} \left[ \left( \frac{27}{8\alpha^2} - \frac{3}{\alpha} + 1 \right) I_1(\alpha) + \frac{3}{4} \left( 1 - \frac{9}{2\alpha} \right) I_2(\alpha) \right]$
d <sub>±1</sub>	$Z_{2±1}(\alpha)$	$\frac{15}{4} \left[ \left( \frac{1}{\alpha} - \frac{3}{4\alpha^2} \right) I_1(\alpha) - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{3}{2\alpha} \right) I_2(\alpha) \right]$
d <sub>±2</sub>	$Z_{2±2}(\alpha)$	$\frac{15}{8} \left[ \left( 1 - \frac{1}{\alpha} + \frac{3}{8\alpha^2} \right) I_1(\alpha) + \frac{3}{4} \left( 1 - \frac{1}{2\alpha} \right) I_2(\alpha) \right]$
$I_1(\alpha) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \arcsin \sqrt{\alpha} & \alpha > 0, \\ 1, & \alpha = 0, \\ \frac{1}{\sqrt{ \alpha }} \operatorname{Arsh} \sqrt{ \alpha }, & \alpha < 0. \end{cases} \quad I_2(\alpha) = \frac{\sqrt{1-\alpha}}{\alpha},$		

В работе <sup>77</sup> получены аналитические зависимости эффективного заряда  $Z_{lm}(\alpha)$  от параметра анизотропии  $\alpha = 1 - \gamma$  на основании соотношения (14)

$$Z_{lm}(\alpha) = \int_{\Omega} d\theta \frac{[Y_{lm}(\theta)]^2}{[1 - \alpha \cos^2 \theta]^{1/2}}. \quad (16)$$

Эти зависимости приведены в табл. VI для первых шести различных функций  $Z_{lm}(\alpha)$ , которые описывают поведение всех s-, p-, d-квантовых состояний при любых возможных значениях главного квантового числа  $n$ .

##### 5. АНИЗОТРОПИЯ ЭКСИТОНОВ В СЕЛЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Изложенными в предыдущей главе результатами расчетов мы воспользуемся при анализе свойств экситонных состояний в слоистых кристаллах GaSe. Экситоны в селениде галлия образуются в результате кулоновского взаимодействия электрона в зоне проводимости с симметрией  $\Gamma_8$  (с учетом спина) и дырки в валентной зоне с симметрией  $\Gamma_7$  (с учетом спин-орбитального смешивания валентных зон  $\Gamma_1(A_1^+)$  и  $\Gamma_3$ ) <sup>62, 81</sup>. Основное состояние экситона в GaSe в результате обменного взаимодействия расщеплено на три терма:

$$\Gamma_8 \times \Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_6(A_1^+ + A_2^- + E^+),$$

два из которых<sup>83</sup> оптически активны:  $\Gamma_4$  ( $S = 0$ , синглет) и  $\Gamma_6$  ( $S = 1$ , триплет).

Тонкая структура основного состояния экситона в GaSe, обусловленная обменным взаимодействием, а также правила отбора для оптических переходов уже неоднократно обсуждались в литературе (см., например, обзор<sup>64</sup>). Поэтому этих вопросов мы касаться не будем. Кроме того, не будут рассматриваться многочисленные экспериментальные данные по фотолюминесценции<sup>84, 85</sup>, поскольку еще нет единой точки зрения относительно природы ряда линий в спектрах излучения. Трудности интерпретации спектра эмиссии селенида галлия во многом обусловлены существованием энергетического резонанса между зонами прямых и непрямых экситонов в этом кристалле<sup>86</sup>. В известном смысле эти трудности удалось преодолеть авторам<sup>87-89</sup>, использовавшим при изучении спектров излучения селенида галлия методику оптически детектируемого магнитного резонанса (ODMR).

Центральное место в этой главе будет занимать ответ на вопрос, как влияет весьма сильная анизотропия кристаллической решетки на экситонные состояния в селениде галлия. Для ответа на этот вопрос необходимо из экспериментальных данных определить параметр анизотропии  $\gamma = \mu_{\perp} \epsilon_{\perp} / \mu_{\parallel} \epsilon_{\parallel}$ , а затем, воспользовавшись той или иной теорией, рассчитать энергетический спектр экситона и сравнить его с результатами эксперимента, если таковые имеются. Подобная программа выполнима далеко не для всех слоистых кристаллов, что в значительной степени объясняет выбор соединений типа  $A^3B^6$  и в особенности GaSe в качестве основного объекта, изучаемого в данном обзоре.

В первых работах, посвященных изучению оптических свойств слоистых кристаллов и, в частности, GaSe, многие авторы при интерпретации полученных результатов пытались исходить из квазидвумерности электронной подсистемы, основываясь на сильной анизотропии кристаллической решетки этих соединений. Такой подход оказался неудачным. Оказалось, что энергетический спектр прямого экситона в GaSe, идентифицированный по спектрам поглощения<sup>90</sup>, вполне удовлетворительно описывается выражением

$$E_n = E_g - \frac{Ry}{n_2},$$

которое справедливо для изотропного случая.

Была обнаружена также «сверхтонкая» структура<sup>91, 92</sup> обоих оптически активных термов основного состояния, причем максимальное число компонент этой «сверхтонкой» структуры оказалось равным десяти<sup>90</sup>. «Сверхтонкая» структура наблюдалась не только в спектрах люминесценции<sup>85, 93</sup>, в формировании которых могут играть роль экситонно-примесные комплексы, но также в поглощении и отражении<sup>64, 91</sup>.

Сегодня считают, что за сложную структуру основного состояния экситона ответственны дефекты упаковки соседних слоев, т. е. отсутствие периодичности в направлении оси  $C$  кристалла. Такие дефекты характерны именно для слоистых соединений, кристаллические решетки которых имеют много модификаций, энергетически эквивалентных по причине слабости межслоевого взаимодействия. Например, в кристаллах GaSe  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -политипы имеют почти то же значение ширины запрещенной зоны  $E_g$ , а ширина запрещенной зоны в  $\beta$ -GaSe всего на 50 мэВ больше<sup>94</sup>. Реальные кристаллы GaSe, как правило, представляют собой смесь  $\epsilon$ - и  $\gamma$ -политипов, если при их выращивании, к примеру, недостаточно точно контролировать температурный режим.

В первых работах<sup>91</sup>, полагая, что экситон в GaSe локализован в одном слое из-за очень большой дырочной массы в направлении оси  $c$  ( $m_{\parallel}^h$ )<sup>95</sup>,

объясняли «сверхтонкую» структуру различным окружением такого экситона. Однако подобная модель не в состоянии объяснить то максимальное число компонент в спектре  $\sim 10$ , которое наблюдается экспериментально. Приходится предположить, что экситонный боровский радиус охватывает несколько слоев (5 слоев, так как число сочетаний из 5 по 2 ( $\epsilon$ -и  $\gamma$ -политипы) равно как раз 10), т. е. экситоны в GaSe практически изотропны.

Поскольку сложная структура основного состояния является следствием особенностей кристаллической решетки слоистых соединений, остановимся на этом вопросе несколько подробнее. На рис. 17 и 18 представлены спектры поглощения  $^{90}$  и отражения  $^{64}$ , в которых отчетливо

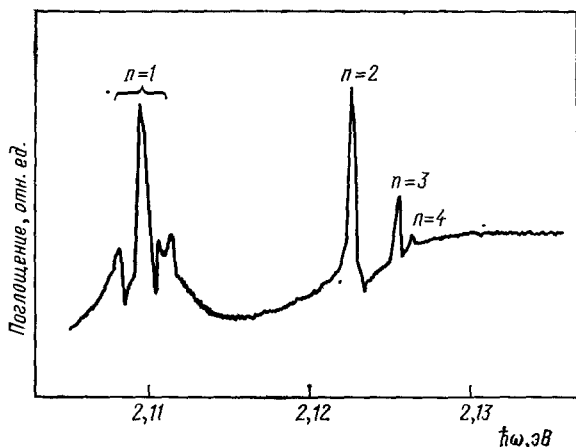


Рис. 17. Спектр поглощения кристаллов GaSe в области прямых экситонных переходов.

наблюдается «сверхтонкая» структура основного состояния экситона в GaSe. Теоретическое объяснение этого эффекта предложено в работах <sup>96-98</sup>.

В основу этого объяснения положено вполне справедливое предположение о том, что трансляционная инвариантность по направлению оси  $C$  кристалла гамильтониана экситона в приближении эффективной массы нарушается дефектами упаковки. Поэтому гамильтониан реального кристалла (смесь различных политипов) отличается от гамильтониана идеального кристалла  $H_0$  быстро флуктуирующим с расстоянием (вдоль оси  $C$ ) потенциалом  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ :

$$H = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e}{\epsilon_0 \mathbf{r}} \right) - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H_0 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (17)$$

где для упрощения записи  $\mu_{\perp} = \mu_{\parallel} = \mu$ ,  $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel} = \epsilon_0$ ,  $M = m_e + m_h$ ,  $\mathbf{R} = (m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h)/M$ ,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ . Потенциал  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  раздельно действует на электроны и дырки:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \delta V \left( \mathbf{R} + \frac{m_e}{M} \mathbf{r} \right) - V \delta \left( \mathbf{R} - \frac{m_h}{M} \mathbf{r} \right), \quad (18)$$

и, по сути дела, связывает относительное движение электрона и дырки с движением экситона как единого целого. Решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (17) ищется в адиабатическом приближении, т. е. искомая волновая функция экситона  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  представляется в виде произведения

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = f(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (19)$$

где функция  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  считается слабо меняющейся от  $\mathbf{R}$ , так что зависимость  $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  от  $\mathbf{R}$  полностью определяется функцией  $f(\mathbf{R})$ . Это предположение справедливо в том случае, когда первой и второй производной  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  по  $\mathbf{R}$  можно пренебречь. Подставляя (19) в уравнение Шрёдингера, получим

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (20)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E(\mathbf{R}) \right] f(\mathbf{R}) = \mathcal{E} f(\mathbf{R}). \quad (21)$$

Потенциал  $E(\mathbf{R})$  в уравнении (21), описывающем движение экситона как единого целого, неперіодичен в направлении оси  $C$ , и поэтому экситоны

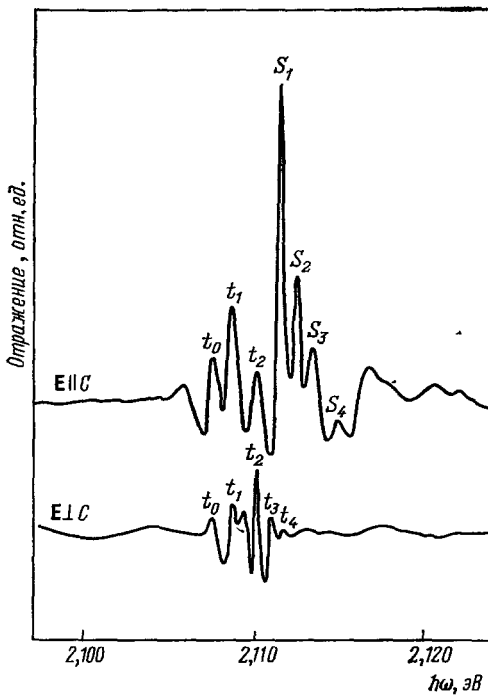


Рис. 18. Спектр отражения кристаллов GaSe в зависимости от поляризации падающего излучения.

будут локализоваться вдоль оси неперіодичности в пределах нескольких слоев <sup>96</sup>. Иными словами, решение (21) функция  $f(\mathbf{R})$  представляет собой волновой пакет вместо плоской волны для идеального кристалла, в результате чего должны измениться и правила отбора для оптических переходов.

Таким образом, наличие беспорядка в последовательности чередования слоев, приводит к локализации экситона, причем различный беспорядок дает различные значения энергии  $E$ . На возбужденные состояния такой беспорядок будет влиять значительно слабее, так как, если записать функцию  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  в виде

$$\varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_n^0(\mathbf{r}) + \sum \frac{(\varphi_n^0 | V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \varphi_n^0)}{E_n^0 - E_n^0} \varphi_n^0(\mathbf{r}), \quad (22)$$

где  $\varphi_n^0(\mathbf{r})$  — невозмущенные водородоподобные функции, то, поскольку  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  — сильноосциллирующая функция, интеграл от этой функции



должен зануляться при увеличении объема пространства, в котором проводится интегрирование, т. е. при увеличении борковского радиуса.

Теперь рассмотрим вопрос о величине параметра анизотропии  $\gamma = \epsilon_{\perp}\mu_{\perp}/\epsilon_{\parallel}\mu_{\parallel}$  в слоистых кристаллах GaSe. Для ответа на этот вопрос необходимо знать значения приведенных эффективных масс экситона и диэлектрических проницаемостей. Что касается  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$ , то по поводу их значений имеет место полное единодушие во всех работах. Эти величины были измерены в работе <sup>99</sup>:  $\epsilon_{\perp} = 10,2$ ,  $\epsilon_{\parallel} = 7,6$ . Иначе обстоит дело с численными значениями приведенных эффективных масс экситона. В табл. VII приведены результаты различных теоретических расчетов

Таблица VII

Параметры	$m_{\perp}^e/m_0$	$m_{\parallel}^e/m_0$	$m_{\perp}^h/m_0$	$m_{\parallel}^h/m_0$	$\mu_{\perp}/m_0$	$\mu_{\parallel}/m_0$	$\gamma$	Литература
LCAO	0,15 **)	0,36	1,67		0,14 **)		0	95
ERM	0,58	0,2	1,05	0,2 *)	0,37	0,1	5	11
ERM	0,12	0,51	0,6	0,4	0,1	0,22	0,61	172
LCAO-МО	0,22	0,13	—4	0,12	0,23	0,06	5,14	107
МП	0,20		0,45		0,14			173
МП					0,14	0,11	1,8	64
$\sigma$	0,17	0,3	0,8	0,2	0,14	0,12	1,57	101
ЭП	0,2							174
ЭФ					0,11	0,15	0,98	102
МШ	0,18	0,15	0,61	0,55	0,14	0,12	1,57	100

\*) Результаты расчетов без учета отталкивающего барьера между слоями.  
 \*\*) Вычисленная в предположении, что  $\mu_{\perp} = 0,14$ .  
 МП — магнетопоглощение, ЭП — электропоглощение,  $\sigma$  — электропроводность, ЭФ — эффект Фарадея, МШ — магнето-Штарк-эффект.

и данные некоторых экспериментальных работ. Авторы <sup>100</sup> непосредственно измерили трансляционную массу экситона  $M_{\parallel} = m_{\parallel}^e + m_{\parallel}^h = 0,7m_0$ , а приведенные в таблице значения других параметров вычислены, используя данные <sup>64</sup>, <sup>101</sup>:  $\mu_{\perp} = 0,14m_0$ ,  $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 1,2$ , и параметр диамагнитного сдвига экситонных уровней  $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-5}$  мЗВ/кЭ<sup>2</sup>. Поэтому хорошее совпадение величин значений параметров анизотропии  $\gamma$ , которое наблюдается в этих работах, вполне закономерно, но не может служить в качестве подтверждения правильности определения значения  $\gamma \sim 1,6$ . Наиболее полный и последовательный анализ, ставивший своей целью определение параметра анизотропии  $\gamma$ , проделан в работе <sup>64</sup>. Авторы этой работы очень подробно изучали спектры поглощения монокристаллов GaSe в зависимости от магнитного поля. Опыты проводились как в геометрии Фарадея, так и в геометрии Фойхта. При больших магнитных полях в геометрии Фойхта была зарегистрирована новая линия немного ниже 2s-состояния, которая была идентифицирована как 2p-состояния ( $2p_{\pm 1}$ ) экситона. Экстраполируя положение этой линии к нулевому магнитному полю, была определена энергия ионизации этого состояния

$$E_{2p_{\pm 1}} = -(5,5 \pm 0,1) \text{ мэВ.}$$

Воспользовавшись результатами теоретических расчетов <sup>71</sup>, из которых следует, что

$$\frac{E_{2p_{\pm 1}} - E_{2s}}{E_{2s}} = \frac{(3/2) f''(\gamma) - f^{(0)}(\gamma)}{f^{(0)}(\gamma) - 1},$$

где

$$f^{00}(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{\gamma-1}} \ln \frac{\sqrt{\gamma} + \sqrt{\gamma-1}}{\sqrt{\gamma} - \sqrt{\gamma-1}},$$

$$f''(\gamma) = \frac{1}{\sqrt{\gamma-1}} \left[ 1 + \frac{1}{2(\gamma-1)} \right] \ln \left( \frac{\sqrt{\gamma} + \sqrt{\gamma-1}}{\sqrt{\gamma} - \sqrt{\gamma-1}} \right) - \frac{\sqrt{\gamma}}{\gamma-1},$$

был вычислен параметр анизотропии  $\gamma = 1,8$  ( $E_{2s} = 5$  мэВ<sup>64</sup>). Поскольку отношение  $\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel} = 1,34$ <sup>99</sup>, то при  $\gamma = 1,8$   $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 1,3 \pm 0,2$ . Из <sup>73</sup> следует, что энергия связи экситона в слоистых кристаллах  $E_{1s} = Ry^* [f^{00}(\gamma) - 1]$ . Зная  $\gamma$ , можно определить  $\mu_{\perp} = 0,14m_0$  и  $\mu_{\parallel} = 0,11m_0$ .

Предложенный авторами работы <sup>64</sup> способ определения параметра анизотропии очень чувствителен к тому, насколько точно измерены энергии  $E_{2p\pm 1}$  и  $E_{2s}$ , причем значение  $E_{2p\pm 1}$  оценивалось в результате экстраполяции к нулевому магнитному полю энергетического положения соответствующей линии поглощения. Если, например, полагать, что ошибка

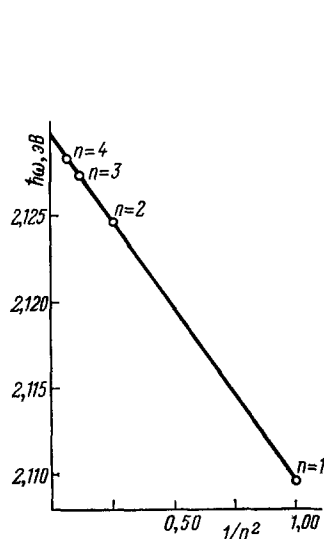


Рис. 19. Зависимость энергетического положения 1s-, 2s-, 3s- и 4s-состояний экситона в GaSe от  $1/n^2$ .

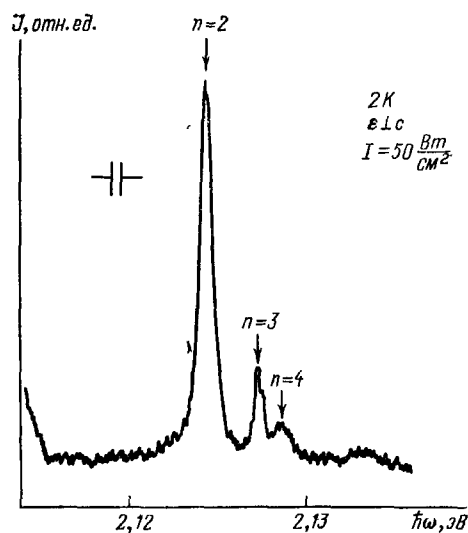


Рис. 20. Спектр горячей люминесценции GaSe при  $T = 2$  К и уровне возбуждения  $I = 50$  Вт/см<sup>2</sup>.

измерений <sup>64</sup> не превышает  $\pm 0,1$  мэВ, то, как показывают наши оценки, разброс в величине  $\gamma$  составляет  $\pm 0,2$ . Следует также отметить, что отношение приведенных эффективных масс экситона  $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 1,3 \pm 0,2$ , соответствующее  $\gamma = 1,8$ , не согласуется с результатами измерений, приведенных в <sup>64</sup>. Сравнивая величины диамагнитного сдвига экситонного уровня с  $n = 2$  в геометрии Фойхта и Фарадея, авторы <sup>64</sup> получили  $\mu_{\perp}/\mu_{\parallel} = 0,95$ .

Учитывая невысокую точность магнитооптических измерений, необходимость экстраполирования к нулевому магнитному полю, а также противоречивость некоторых результатов работы <sup>64</sup>, возникает необходимость заново рассмотреть вопрос о величине параметра анизотропии в слоистых кристаллах GaSe. При этом мы будем исходить из тех экспериментальных данных, которые получены в результате наиболее точных

непосредственных измерений без каких-либо предположений относительно тех или иных параметров кроме значений  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  слоистых кристаллов GaSe. К числу таких данных можно отнести достоверно установленный факт, что энергетический спектр триплетного экситона в GaSe чисто водородоподобный (рис. 19), причем энергия связи экситона  $Ry = 19,9$  мэВ, а  $E_g = 2,1295$  эВ. Этот результат следует непосредственно из анализа спектров поглощения <sup>90</sup> (см. рис. 17) и горячей люминесценции <sup>86</sup> (рис. 20).

Кроме того, в работе <sup>102</sup> было измерено энергетическое положение экситонных уровней в магнитном поле по эффекту Фарадея. Эти измерения следует признать более точными по сравнению с результатами экспериментов по магнитопоглощению. Дело в том, что измеряется на опыте по эффекту Фарадея величина угла поворота плоскости поляризации

$$\theta \sim \frac{dn}{d\omega} \frac{d}{2c} \omega \omega_L,$$

где  $n$  — показатель преломления,  $\omega_L = (1/2)g^*\mu_B H$ ,  $g^*$  — эффективный  $g$ -фактор,  $\mu_B$  — магнетон Бора. Измерения такого рода следует отнести к дифференциальным, которые характеризуются, как правило, существенно лучшим разрешением по энергии.

Таким образом, для определения параметра анизотропии  $\gamma$  в GaSe будем исходить из следующих экспериментальных данных:

$$\left. \begin{aligned} Ry &= 19,9 \text{ мэВ}, \\ E_{n=1} &= 2,102 \text{ эВ}, \\ E_{n=2} &= 2,119 \text{ эВ} \end{aligned} \right\} \text{ в магнитном поле } H = 51 \text{ кЭ.}$$

Кроме того, мы воспользуемся результатами работы <sup>78</sup> для определения эффективного экситонного Ридберга  $Ry^* = \mu_{\perp} e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_{\perp} \epsilon_{\parallel}$ :

$$Z_{00}^2(\alpha) Ry^* = Ry,$$

где функция  $Z_{00}(\alpha)$  приведена в табл. VI. Теория <sup>78</sup> в случае кристаллов GaSe должна быть справедливой, так как энергетический спектр экситона, как уже отмечалось, чисто водородоподобный, что согласуется с основным следствием этой теории.

Учтем также зависимость величины диамагнитного сдвига от параметра анизотропии  $\alpha = 1 - \gamma$  <sup>79</sup>:

$$\Delta E_D(\alpha, H_z) = \frac{n^2 [5n^2 - 3l(l+1) + 1] [l(l+1) + m^2 - 1]}{2(2l+3)(2l-1)} \frac{\sigma H_z}{Z_{lm}^2(\alpha)}, \quad (23)$$

где  $\sigma = (e^2/4\mu_{\perp} c^2) (a_0^*)^2$  ( $a_0^*$  — эффективный борсовский радиус экситона). Такая зависимость объясняется тем, что «реальный» борсовский радиус, который и следовало бы подставить в выражение для  $\sigma$  так же, как и экситонный  $Ry$ , определяется анизотропией кристалла. Поэтому исходные уравнения записываются следующим образом:

$$Ry = Ry^* Z_{00}^2(\alpha),$$

$$E_{1s} = E_g(H) - Ry + \frac{\sigma H^2}{Z_{00}^2(\alpha)},$$

$$E_{2s} = E_g(H) - \frac{Ry}{4} + 14 \frac{\sigma H^2}{Z_{00}^2(\alpha)}.$$

Вычитывая второе уравнение из третьего, получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными  $Z_{00}^2(\alpha)$  и  $\mu_{\perp}$ :

$$Ry = Ry^* Z_{00}^2(\alpha),$$

$$E_{2s} - E_{1s} = \frac{3}{4} Ry + \frac{13\sigma H^2}{Z_{00}^2(\alpha)}.$$

Решая эту систему, получаем  $Z_{00}^2(\alpha) = 0,96$  и  $\mu_{\perp} = 0,12m_0$ . Из значения  $Z_{00}^2(\alpha) = [(1/\sqrt{\alpha}) \operatorname{Arsh} \sqrt{|\alpha|}]^2$  (см. табл. VI) вычисляем параметр анизотропии  $\gamma = 1,12$  и остальные параметры экситонных состояний в слоистых кристаллах GaSe, которые приведены в табл. VIII. К сожалению,

Таблица VIII

$\gamma$	$\mu_{\perp}/m_0$	$\mu_{\parallel}/m_0$	$Ry^*$ , мэВ	$Ry$ , мэВ	$\sigma$ , мэВ/кЭэ	$a_0^*$ , Å
1,12	0,12	0,14	20,7	19,9	$6,14 \cdot 10^{-5}$	38,8

имеющиеся данные о экситонных спектрах других кристаллов группы  $A^3B^6$  InSe<sup>103-107</sup>, GaTe<sup>108-112</sup> и GaS<sup>113-116</sup> менее полные, провести рассмотрение свойств экситонных состояний в этих кристаллах, как это было сделано выше для GaSe, сегодня невозможно.

#### 6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАРЯДА В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^3B^6$

Таким образом, экситонные состояния вблизи края поглощения ( $K = 0$ ) селенида галлия проявляют трехмерные свойства. В то же время колебательные спектры того же селенида галлия обладают свойствами, характерными для двумерных кристаллов.

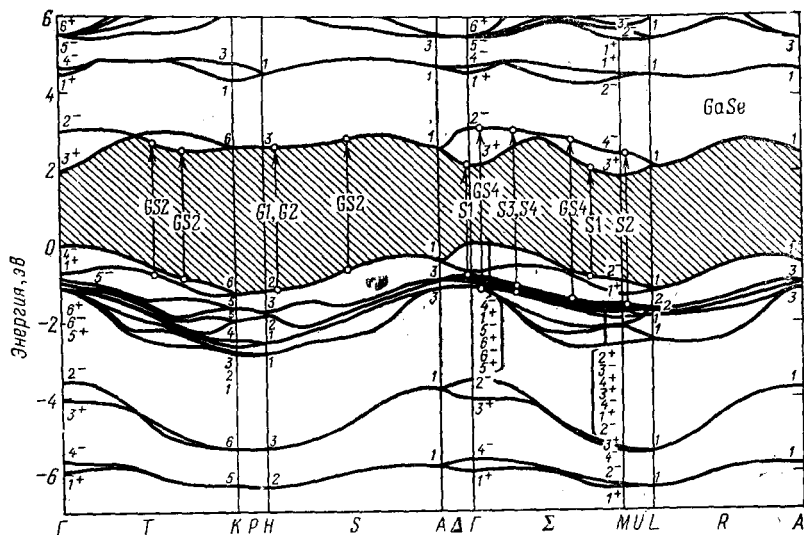


Рис. 21. Зонная структура селенида галлия, рассчитанная методом псевдопотенциала. Выделенные переходы соответствуют основным структурам спектров отражения GaSe (5K, Е. Л. С). Латинские буквы у стрелок указывают величину сдвига энергии оптического перехода ( $\Delta$ ) при полной замене селена на серу: G —  $\Delta = 0$ , GS —  $\Delta \approx 400$  МэВ, S —  $\Delta = 780$  МэВ<sup>117</sup>.

Причину такого положения дел указал Шлютер<sup>11, 117</sup>, рассчитавший с помощью метода эмпирического псевдопотенциала зонную структуру селенида галлия (рис. 21). Согласно<sup>11</sup> энергетические состояния в GaSe можно разделить на два типа: 1) волновые функции которых концентрируются в основном вокруг и между атомами Ga внутри отдельного слоя; 2) волновые функции которых включают  $p_z$ -орбиты расположенных на

границе соседних слоев атомов Se, вследствие чего сосредоточены в значительной мере в пространстве между соседними слоями.

Состояния первого типа имеют малую «ширину» в направлении оси  $C$  гексагональной зоны Бриллюэна, им соответствуют большие эффективные массы, описывающие движение носителей параллельное оси  $C$  кристалла ( $m_{||}$ ), такие зоны — двумерны.

Зоны второго типа трехмерны и характеризуются относительно небольшими эффективными массами  $m_{||}$ . Вклад в соответствующую электронную плотность вносят орбитали атомов двух соседних слоев, перекрытие этих орбиталей определяет в значительной мере величину межслоевого взаимодействия и частоты межслоевых колебаний.

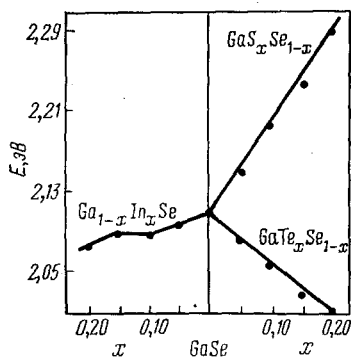


Рис. 22. Зависимость энергии экситонной зоны при  $K = 0$  от состава кристаллов аналогов GaSe (4,2 K,  $E \perp C$ ).

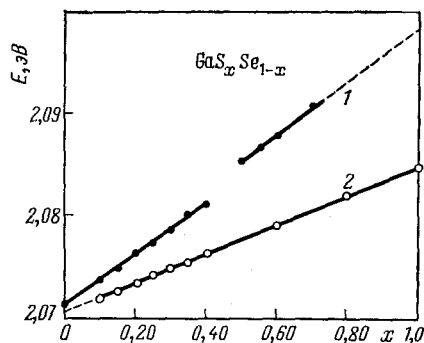


Рис. 23. Зависимость энергетического положения экситонного пика поглощения (1) и коротковолновой линии в спектрах фотолюминесценции монокристаллов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  от состава  $x$  (4,2 K,  $E \perp C$ ). 1 — соответствует изменению энергии прямых переходов ( $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_3^+$ ), 2 соответствует изменению энергии непрямых ( $\Gamma_4^- \rightarrow M_3^+$ ) переходов.

Краевые экситоны при  $K = 0$  в GaSe трехмерны, поскольку наивысшая валентная зона симметрии  $\Gamma_4^-$  и наинизшая зона проводимости  $\Gamma_3^+$  обе относятся к состояниям второго типа, формируясь при значительном участии  $p_z$ -орбиталей атомов селена.

Экспериментальную информацию о природе той или иной зоны можно получить в результате рассмотрения изменений энергетического спектра кристалла, происходящих при последовательной замене в нем катионов и анионов. Для этого необходимо располагать непрерывным рядом твердых растворов, выращенных на основе соответствующего кристалла, иметь возможность следить за энергетическим положением интересующих нас зон. Монокристаллы твердых растворов, полученных на основе селенида галлия  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{GaTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ , оказались удачными в этом смысле объектами. Названные кристаллы, согласно данным структурных исследований<sup>118-120</sup> и результатам изучения спектров комбинационного рассеяния света<sup>121</sup>, обладают одинаковой кристаллической структурой с полтипа GaSe, по крайней мере в области составов  $0 \leq x \leq 0,2$ . В спектрах поглощения и люминесценции всех полупроводников отчетливо проявляются узкие линии, анализ температурной зависимости интенсивности которых и их форма свидетельствуют о том, что они обусловлены экситонными переходами, происходящими без изменения волнового вектора, а поляризационные свойства соответствовали переходам  $\Gamma_4^- \rightarrow \Gamma_3^+$  в селениде галлия<sup>119, 122-127</sup>. На рис. 22 приведена зависимость энергии зоны

прямых экситонов от состава кристаллов-аналогов GaSe. Эксперименты проведены при 4,2 К <sup>128</sup>. Замена катионов (Ga на In) меньше влияет на положение  $E_{\text{зкс}}$ , чем замена аниона (Se на S и Te), что согласуется с выводами <sup>11</sup> о преимущественном вкладе орбиталей анионов в электронную плотность, соответствующую состояниям, играющим в GaSe и его аналогах роль потолка валентной зоны и дна зоны проводимости в центре бриллюэновской зоны.

Более полная информация о природе различных электронных состояний в селениде галлия была получена при изучении оптических спектров кристаллов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) <sup>117, 129</sup>. Оказалось <sup>129</sup>, что при замене Se на S энергии прямых и непрямых переходов изменяются существенно различным образом. Если для прямых переходов полное значение энергетического сдвига оказалось равным  $\Delta \sim 900$  мэВ, то значение, соответствующее сдвигу непрямого края поглощения (переход  $\Gamma_4^- \rightarrow M_3^+$ ), оказалось  $\Delta = 400$  эВ (рис. 23). Относительно слабая зависимость энергетического положения дна зоны проводимости в точке M от анионного состава кристаллов позволила авторам сделать вывод о том, что вклад орбиталей катионов в соответствующую электронную плотность может быть значительным, в силу чего в GaS, например, анизотропия экситонов (непрямой переход  $\Gamma_4^- \rightarrow M_3^+$ ) может оказаться существенной <sup>130, 124</sup>.

Такой подход получил дальнейшее развитие при анализе результатов экспериментальных исследований спектров отражения кристаллов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ , проведенных при 4,2 К, в области спектра 3—6 эВ <sup>117</sup>. Обнаружив линейный сдвиг энергетического положения наиболее характерных структур спектра отражения серии кристаллов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и сопоставив каждому пику соответствующий оптический переход, авторы <sup>117</sup> сгруппировали структуры в три различных класса: с сильным сдвигом (например, переход  $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_4^-$ ); с промежуточным ( $\Delta \sim 400$  мэВ) ( $\Gamma_3^+ \rightarrow M_3^+$ ) и, наконец, с нулевым ( $H_2 \rightarrow H_3$ ). Удастся проследить соответствие между величиной изменения энергии перехода  $\Delta$  и относительным вкладом орбиталей анионов (или катионов) в электронную плотность начального и конечного состояний, между которыми осуществляется переход. Это соответствие иллюстрируется контурными картами зарядовой плотности <sup>11, 13, 117</sup>, полученными построением в определенной плоскости реального пространства величины  $\rho(\mathbf{r}) = 2e |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$ , где  $\psi_{\mathbf{k}}$  есть волновая функция, соответствующая данной зоне с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , нормированная таким образом, что  $|\psi(\mathbf{r})|^2 = 1/\Omega$  <sup>117</sup> ( $\Omega$  — объем элементарной ячейки). На рис. 24, 25, 27 приведены контурные карты для плоскости (110), цифры на картах указывают значение  $\rho(\mathbf{r})$  в соответствующих точках этой плоскости.

Если энергия перехода остается неизменной с изменением состава кристаллов  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ , то электронные плотности, характеризующие начальное и конечное состояния, формируются при небольшом участии анионного заряда (см. рис. 23), при оптическом переходе возбуждается главным образом расположенная внутри отдельного слоя связь Ga—Ga. В промежуточном случае ( $\Delta \sim 400$  мэВ) распределение заряда имеет смешанный катионно-анионный характер, именно к такого типа переходам относятся не прямые переходы  $\Gamma_3^+ \rightarrow M_3^+$  (рис. 25, а, е). Наконец, большая величина  $\Delta$  для энергий прямых переходов  $\Gamma_3^+ \rightarrow \Gamma_4^-$  на краю поглощения в селениде галлия и его аналогах обусловлена вкладом в соответствующие электронные плотности орбиталей, расположенных между слоями анионов (рис. 25, а и б).

Представление о том, что величина вклада располагающихся между отдельными слоями  $p_z$ -орбиталей анионов в соответствующую электронную плотность определяет в селениде галлия и его аналогах анизотропию

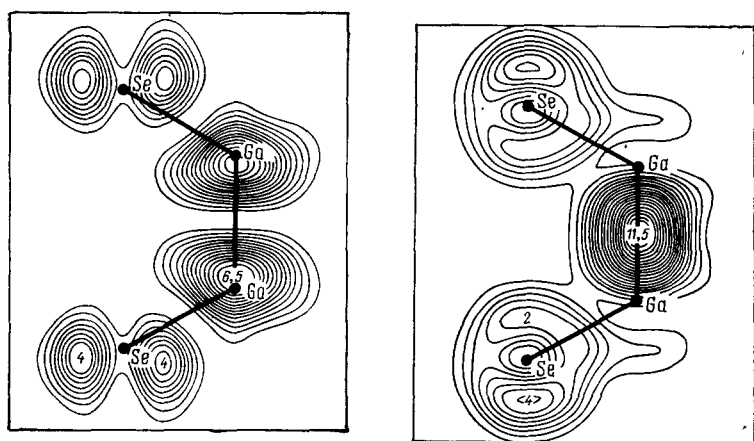


Рис. 24. Контурные карты зарядовой плотности, соответствующие состояниям, играющим роль потолка валентной зоны (нижняя карта) и дна зоны проводимости (верхняя) в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна <sup>117</sup>.

На рис. 20 этот переход обозначен  $G_1$ ,  $G_2$ .

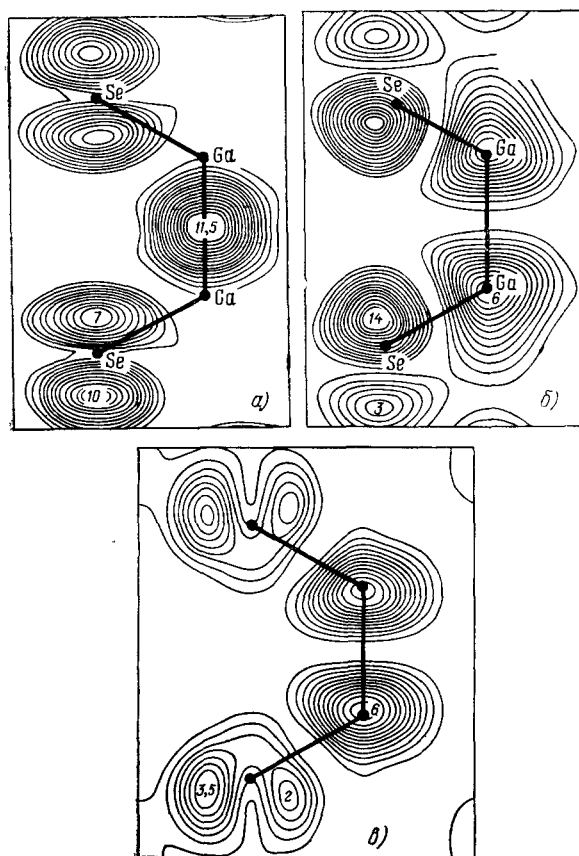


Рис. 25. Контурные карты зарядовой плотности, соответствующие состояниям, играющим в селениде галлия соответственно роль потолка валентной зоны  $\Gamma_4(a)$ , дна зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна  $\Gamma_3^+(б)$  и на краю  $M_3^+(в)$  <sup>117</sup>.

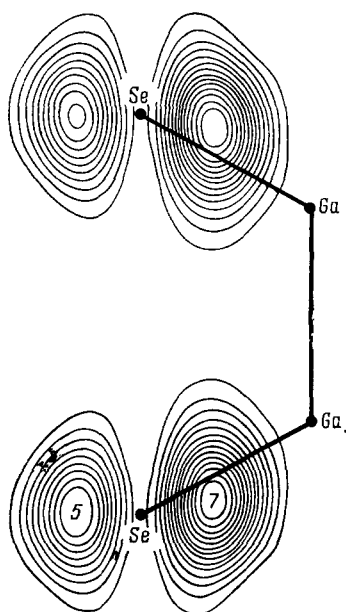


Рис. 26. Сравнение результатов исследований фотоэмиссии кристаллов GaSe и InSe с зонной структурой, построенной Шлютером <sup>11</sup> для селенида галлия (в середине).

Экспериментально исследовались зависимости энергетических положений характеристик пиков в спектре фотоэмиссии как функции энергии падающего кванта <sup>134</sup>.

состояний, подтверждается результатами фотоэмиссионных исследований, проведенных с использованием техники углового разрешения.

Дисперсию энергетических зон изучают при таких исследованиях следующим образом<sup>132, 133</sup>. Измеряют кинетическую энергию электронов  $E$ , фотоэммитированных в вакуум под различными углами к поверхности, определяя полярный угол  $\theta$  как угол между траекторией электрона и внешней нормалью к образцу, а азимутальный угол  $\varphi$  как угол поворота вокруг этой нормали. Направляя ось  $z$  перпендикулярно поверхности кристалла, можно связать компоненты волнового вектора электрона

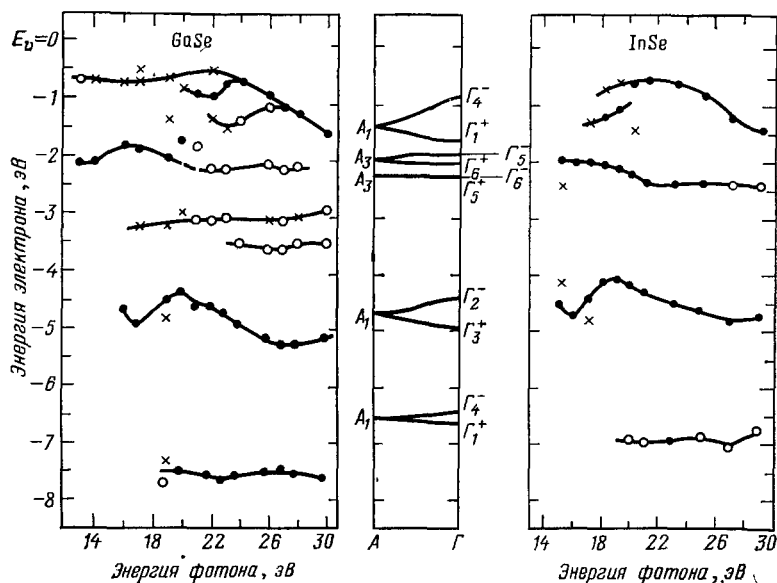


Рис. 27. Контурная карта зарядовой плотности, соответствующая каждому из двумерных состояний  $\Gamma_5^+$ ,  $\Gamma_5^-$ ,  $\Gamma_6^+$ ,  $\Gamma_6^-$  в валентной зоне селенида галлия<sup>117</sup>.

в вакууме  $k'_x = \sqrt{2mE/\hbar^2} \sin \theta \cos \varphi$ ,  $k'_y = \sqrt{2mE/\hbar^2} \sin \theta \sin \varphi$ ,  $k'_z = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  и в кристалле  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ , причем считают, что преломление электронной волны при пересечении границы кристалла происходит таким образом, что  $k_x$  и  $k_y$  сохраняются с точностью до вектора обратной решетки. Экспериментально определенная зависимость энергии начального состояния  $E_i = \hbar\omega - E - W$  от волнового вектора  $k_{||} = \sqrt{k_x'^2 + k_y'^2} = \sqrt{2mE_k/\hbar^2} \sin \theta$  характеризует дисперсию ( $\hbar\omega$  — энергия падающего фотона,  $E$  — кинетическая энергия вылетевшего электрона,  $W$  — внутренний потенциал). Дисперсию зон вдоль направления  $k_z$  (в случае кристалла гексагональной симметрии направление  $\Gamma - \Delta - A$ -зоны Бриллюэна) изучают независимо, рассматривая спектр энергии электронов, вылетевших нормально к поверхности, как функцию энергии падающих фотонов. В качестве источника монохроматического излучения используют, как правило, накопительное кольцо синхротрона. Любое изменение энергии соответствующего пика, зарегистрированное при изменении энергии фотона, считается порожденным дисперсией зоны вдоль  $k_z$ -направления. Описанным способом изучалась энергетическая структура зон графита и  $\text{PbI}_2$ <sup>133</sup>.



На рис. 27 сравниваются результаты фотоэмиссионных исследований селенидов галлия и индия <sup>134, 135</sup> с энергетической структурой селенида галлия, вычисленной в <sup>11, 117</sup>. В качестве начальной энергии взято определенное по пороговому значению энергии эмиттированных электронов положение потолка валентной зоны  $E_v$ . Хорошо заметно, что наивысшая группа валентных зон  $\Gamma_4^- \Gamma_1^+$ , оптические переходы из которых формируют край поглощения GaSe и InSe, проявляет значительную ( $\sim 1$  эВ) дисперсию вдоль направления, перпендикулярного слоям кристалла. Эти трехмерные состояния в согласии с данными <sup>11</sup> характеризуются значительным вкладом  $p_z$ -орбиталей селена в соответствующую электронную плотность. Группа двумерных зон  $\Gamma_5^+$ ,  $\Gamma_5^- \Gamma_6^+$ ,  $\Gamma_6^-$  характеризуется слабой дисперсией вдоль  $k_z$  ( $< 0,3$ ). Эти состояния проявляют главным образом  $p_{x,y}$ -характер (рис. 26). Степень примешивания  $p_z$ -подобных зарядов, локализованных вокруг атомов Se, определяет различную величину дисперсии для более глубоких состояний  $\Gamma_2^- \Gamma_3^+$  и  $\Gamma_1^- \Gamma_4^-$  <sup>134</sup>.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в слоистых кристаллах электронные состояния могут быть как двумерными, так и трехмерными. В селениде галлия и его аналогах существование изотропных электронных состояний обусловлено перекрытием между отдельными слоями  $p_z$ -орбиталей анионов, которые вносят главный вклад в соответствующую электронную плотность. Степень такого перекрытия определяет величину упругих постоянных, характеризующих межслоевые колебания (см. гл. 3). В то же время слабо перекрывающиеся между отдельными слоями орбитали металла и  $p_{x,y}$ -орбитали халькогенидов формируют электронную плотность, соответствующую сильноанизотропным и двумерным состояниям; величина и распределение сосредоточенной между отдельными атомами слоя плотности электронного заряда характеризует частоты внутрислоевых фононных мод.

Трехмерность состояний, играющих в селениде галлия и его аналогах роль потолка валентной зоны и дна зоны проводимости при  $K = 0$ , обуславливает изотропный характер соответствующих экситонных зон и не может быть положена в основу объяснения зарегистрированной при различных экспериментах анизотропии электрических свойств <sup>96, 136-139</sup>. Отношение величины проводимости вдоль и поперек слоев селенида галлия, например, достигает трех порядков. Зарегистрированную анизотропию электрических свойств можно объяснить, принимая во внимание тот факт, что в реальном слоистом кристалле проводимость поперек слоев определяется большим числом структурных дефектов: дислокаций, располагающихся в базисной плоскости слоя, дефектов стыковки слоев, имеющих малую энергию образования <sup>140-143</sup>. Проводимость такой системы в направлении, перпендикулярном плоскости расположения дефектов, может иметь особый характер <sup>96</sup>, детальное рассмотрение которого выходит за рамки данного обзора. Результаты <sup>96, 136-139</sup> не противоречат представлениям о трехмерном характере названных выше электронных состояний и подтвержденной оптическими экспериментами последовательности расположения зон различной анизотропии, полученной в результате расчетов, проведенных с помощью метода псевдопотенциала <sup>11, 137</sup>.

Двумерные ( $\Gamma_{5,6}^+$ ) и сильноанизотропные зоны (например,  $M_3^+$ ) отделены от трехмерных в селениде галлия небольшим энергетическим зазором (см. рис. 20). Такая ситуация предопределяет интерес к изучению влияния внешних воздействий на физические свойства GaSe и его аналогов. Поскольку деформационные потенциалы для зон различной анизотропии в этих кристаллах разнятся как по знаку, так и по модулю величины <sup>11, 144-147</sup>,

сохраняется надежда, что при определенных температурах в условиях одноосной деформации роль сильноанизотропных состояний при рассмотрении экситонных эффектов и процессов переноса заряда может оказаться определяющей.

Несомненные перспективы реализации подобной ситуации связаны с изучением различных классов полупроводников со слоистым типом кристаллической структуры<sup>3-5</sup>, в частности многокомпонентных кристаллов со сложной структурой слоя<sup>148-150</sup>. Примером такого рода являются кристаллы  $\text{TlGaSe}_2$  (36 атомов в элементарной ячейке, включающей два слоя, каждый слой состоит из семи атомных плоскостей). Оптические спектры на краю поглощения этих кристаллов, интерпретируются в рамках модели, включающей экситонные переходы, поляризационные особенности которых описываются в рамках симметрии только одного слоя<sup>151</sup>.

Перестройка энергетического спектра слоистого кристалла может быть осуществлена введением между его слоев плоских органических молекул (например, перидина). Интеркалированные структуры, созданные на основе графита и дихалькогенидов переходных металлов, интенсивно изучаются последние годы в связи с проблемами высокотемпературной сверхпроводимости и создания сухих источников тока<sup>53, 152-154</sup>. Имеются подтвержденные результатами структурных исследований данные о интеркаляции селенида галлия, осуществленной в результате анодных реакций, происходящих в электролитическом растворе  $\text{HgI}_2$  в этилен-гликоле<sup>155</sup>. Физические свойства сложных кристаллов, интеркалированных органическими молекулами, изучались в<sup>156-159</sup>. Наконец, предельная анизотропия спектра может быть достигнута благодаря локализации экситонов либо носителей на одном или нескольких слоях за счет уменьшения толщины кристалла. Используя слоистые кристаллы, удается получать толщины всего в несколько (3—5) слоев. При этом, как волновые функции, так и энергетический спектр изменяются за счет размерных эффектов (см., например, работу<sup>160</sup>). Однако теория<sup>160</sup> количественно не согласуется с результатами экспериментов, проведенных на кристаллах  $2\text{H-MoS}_2$ <sup>161</sup>,  $\text{WSe}_2$ <sup>162, 163</sup> и  $\text{GaSe}$ <sup>164</sup>. Существенный шаг вперед в понимании этого вопроса был сделан в работе<sup>165</sup>, где было показано, что при уменьшении толщины кристалла ( $d \lesssim a_0$ ) кулоновское взаимодействие электрона и дырки должно возрастать, если диэлектрическая проницаемость окружающей среды заметно меньше  $\epsilon$  кристалла, приводя к росту энергии связи экситона и к изменению его энергетического спектра.

Таким образом, возможности, которые открывают слоистые кристаллы для изучения целого ряда новых явлений в физике твердого тела, далеко не исчерпаны, и интерес к этим соединениям постоянно возрастает.

Авторы благодарны Л. В. Келдышу за прочтение рукописи обзора и обсуждения, Р. Гусейнову и Р. Сулейманову за полезные замечания, касающиеся отдельных частей обзора.

Институт физики АН Азерб. ССР  
Физический институт им. П. Н. Лебедева  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ginzburg V. L.— Phys. Lett., 1964, v. 13, p. 101.
2. Little W. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 1416.
3. Physics and Chemistry of Materials and Layered Structures/Ed. E. Mooser.— Dordrecht, Holland; Boston, USA: D. Reidel, 1976.
4. Schlüter I. Ch., Schlüter M.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, v. 57, p. 145.
5. Булаевский Л. Н.— УФН, 1975, т. 116, с. 449.

6. Лисица М. П.— ЖПС, 1977, т. 27, с. 589.
7. Басов Н. Г., Богданкевич О. В., Печенов А. Н., Абдуллаев Г. Б., Ахундов Г. А., Садаев Э. Ю.— ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 1059.
8. Абдуллаев, Кулевский Л. А., Прохоров А. М., Савельев А. Д., Салаев Э. Ю., Смирнов В. В.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 130.
9. Абдуллаев Г. Б., Салаев Э. Ю., Салманов В. М. Взаимодействие лазерного излучения с полупроводниками типа  $A^3B^6$ .— Баку: Элм, 1979.
10. Курбатов Л. Н., Былыченко А. А., Бакуменко В. Д., Морозов В. А., Чижко В. Ф., Махиджанов С. С.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 111.
11. Schlüter M.— Nuovo Cimento. Ser. B, 1973, v. 13, p. 313.
12. Nelson J. L., Reilly D. P.— Proc. Phys. Soc., 1945, v. 57, p. 477.
13. Mooser E., Schlüter J. Ch., Schlüter M.— J. Phys. and Chem. Sol., 1974, v. 35, p. 1269.
14. Sapre V. B., Mande C.— Ibid., 1973, v. 34, p. 1351.
15. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R.— Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1975, v. 31, p. 469.
16. Wycor G. R. Crystal Structure.— N.Y.: Interscience, 1965.
17. Семилетов С. А., Власов В. А.— Кристаллография, 1963, т. 8, с. 877.
18. Likforman P., Carre A. D., Etienne J. E., Bachet B.— Acta Cryst. Ser. B, 1975, v. 31, p. 1252.
19. Nagral K. C., Ali S. Z.— Indian J. Appl. Phys., 1976, v. 14, p. 434.
20. Pearson W.— Acta Cryst., 1964, v. 17, p. 13.
21. Grasso V., Mondio G., Pirrone M. A., Saitta G.— J. Phys., Ser. C, 1975, v. 8, p. 80.
22. Алиева Л. Н., Белецкий Г. Л., Решина И. И., Салаев Э. Ю., Штейншрайбер В. Я.— ФТТ, 1979, т. 21, с. 126.
23. Wieting T. J.— Sol. State Comm., 1972, v. 12, p. 931.
24. Wilson J. A., Yoffe A. D.— Adv. Phys., 1969, v. 18, p. 193.
25. Nicklov R., Wakabayshi N., Smith H. G.— Phys. Rev., Ser. B, 1972, v. 5, p. 4951.
26. Zallen R., Slade M. L., Ward A. T.— Ibid., 1971, v. 3, p. 4257.
27. Лисица М. П., Еремко А. Я., Тарасов Г. Г., Валах М. Я., Березинский Л. И.— ФТТ, 1977, т. 14, с. 3219.
28. Verble J. L., Wieting T. J., Read P. R.— Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 941.
29. Wieting T. J., Verble J. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1473.
30. Hayek M., Brafman O., Lieth R. A. M.— Ibid., 1973, v. 8, p. 2772.
31. Van der Ziel J. P., Meixner A. E., Kasper H. M.— Sol. State Comm., 1973, v. 12, p. 1213.
32. Белецкий Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А., Алиева Л. Н.— Изв. АН Азерб. ССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1978, № 4, с. 60.
33. Водопьянов Л. К., Голубев Л. В., Алещенко Ю. А., Аллахвердиев К. Р., Салаев Э. Ю.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2803.
34. Jandle S., Carlone C.— Sol. State Comm., 1978, v. 25, p. 5.
35. Besson J. M.— Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 488.
36. Zallen R., Slade M.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 1627.
37. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов.— М.: Наука, 1968.
38. Artamonov V. V., Valakh M. Ya., Lisitsa M. P.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1981, v. 105, p. K103.
39. Jandle S., Brebner J. L., Powell B. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 658.
40. Powell B. M., Jandle S., Brebner J. L.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 3039.
41. Искандер-заде Э. А., Фараджев В. Д., Агаев [А. И.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 851.
42. Wakabayshi N., Smith H. G., Nicklov R. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 659.
43. Bashenov V. K., Bayman Q., Marvakov B. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 82, p. 705.
44. Belenki G. L., Alieva L. N., Nani R. Kh., Salaev E. Yu.— Ibid., p. 805.
45. Polian A., Kunc K.— Sol. State Comm., 1976, v. 12, p. 1079; J. de Phys., 1981, t. 42, p. 295.
46. Мамедов К. К., Алджанов М. А., Керимов И. Г., Мехтиев М. И.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 42.

47. Мамедов К. К., Керимов И. Г., Кострюков В. Н., Гусейнов Г. А.—ЖФХ, 1967, т. 41, с. 1300.
48. Лифшиц И. М.—ЖЭТФ, 1952, т. 22, с. 475.
49. Wakabayashi N.—Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 256.
50. Беленький Г. Л., Алиева Л. Н., Нани Н. Х., Салаев Э. Ю., Штейншрайбер В. Я.—ФТТ, 1977, т. 19, с. 282.
51. Irwin I. C., Clayman B. P., Mead D. G.—Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 2099.
52. Abdullaev G. B., Vodopyanov L. K., Allakhverdiev K. R., Golubev L., Babaev S. S., Salaev E. Yu.—Sol. State Comm., 1979, v. 31, p. 851.
53. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости/Под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница.—М.: Наука, 1977.
54. Андрюшин Е. А., Келдыш Л. В., [Силин А. П.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 1163.
55. Wilson J. A., Yoffe A. D.—Adv. Phys., 1969, v. 18, p. 193.
56. Bullett D. V.—J. Phys. Ser. C, 1979, v. 11, p. 4501.
57. Dresselhaus G.—J. Phys. and Chem. Sol., 1956, v. 1, p. 14.
58. Flügge S., Marshall E.—Bechenmethoden der Quantentheorie.—Berlin; Heidelberg; New York, Springer-Verlag, 1952.
59. Velicky B., Sak J.—Phys. Stat. Sol., 1966, v. 16, p. 147.
60. Ralph H. I.—Sol. State Comm., 1965, v. 3, p. 303.
61. Sninada M., Sugano S.—J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 1936.
62. Beal A. R., Khights J. C., Liang W. Y.—J. Phys. Ser. C, 1972, v. 5, p. 3540.
63. Borda J.—Phys. and Chem. Matter with Lay. Struct., 1976, v. 4, p. 144.
64. Mooser E., Schlüter M.—Nuovo Cimento Ser. B, 1973, v. 18, p. 164.
65. Brebner J. L.—J. Phys. and Chem. Sol., 1964, v. 25, p. 1427.
66. Brebner U. L., Fisher G.—Can. J. Phys., 1963, v. 41, p. 561.
67. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.—М.: Наука, 1972.
68. Kohn W., Luttinger J. M.—Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 915.
69. Hopfield J. J., Thomas D. G.—Ibid., 1961, v. 122, p. 35.
70. Wheeler R., Dimmock J. O.—Ibid., 1962, v. 125, p. 1805.
71. Harper P. G., Hilder J. A.—Phys. Stat. Sol., 1968, v. 26, p. 69.
72. Daulkner R. A.—Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 713.
73. Déverin J. A.—Helv. Phys. Acta, 1969, v. 42, p. 397.
74. Déverin J. A.—Nuovo Cimento Ser. B, 1969, v. 63, p. 1.
75. Baldereschi A., Diaz M. G.—Ibid., 1970, v. 69, p. 217.
76. Zimmerman R.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1971, v. 46, p. K111.
77. Pollman J.—Ibid., 1974, v. 63, p. 501.
78. Gerlach B., Pollman J.—Ibid., 1975, v. 67, p. 93.
79. Gerlach B., Pollman J.—Ibid., p. 477.
80. Pollman J.—Sol. State Comm., 1976, v. 19, p. 361.
81. Gerlach B., Pollman J.—Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 423.
82. McDonald J. K. L.—Phys. Rev., 1933, v. 43, p. 830.
83. Ивченко Г. Л., Пикус Г. Е., Разбиров Б. С., Старухин А. И.—ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 2230.
84. Mercier A., Mooser E., Voitchovsky J. P.—J. Luminesc., 1973, v. 77, p. 241.
85. Voitchovsky J. P., Mercier A.—Nuovo Cimento Ser. B, 1974, v. 22, p. 27.
86. Багаев В. С., Беленький Г. Л., Зайцев В. В., Салаев Э. Ю., Стопачинский В. В.—ФТТ, 1979, т. 21, с. 2217.
87. Dawson P., Morigaki K., Cavenett B. C.—In: Proc. of Intern. Conference on Physics of Semiconductors. Edinburgh, 1979/Ed. B. L. H. Wilson.—(Lnd.: Inst. of Physics), 1979.—P. 1023.
88. Morigaki K., Dawson P., Cavenett B. C.—Sol. State Comm., 1978, v. 28, p. 829.
89. Cavenett B. C., Dawson P., Morigaki K.—J. Phys. Ser. C, 1979, v. 12, p. L197.
90. Brebner J. L., Halpern G., Mooser E.—Helv. Phys. Acta, 1967, v. 40, p. 382.
91. Brebner J. L., Mooser E.—Phys. Lett. Ser. A, 1967, v. 24, p. 274.
92. Le Chi T., Deperrsing Y., Levy F., Mooser E.—J. Phys. and Chem. Sol., 1975, v. 36, p. 699.
93. Kuroda N., Nishina Y.—Nuovo Cimento Ser. B, 1976, v. 32, p. 109.
94. Depeursinge Y.—Ibid., 1977, v. 38, p. 153.

95. Kamimura H., Nakao N.— J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, Suppl., p. 27.
96. Maschke K., Schmid Ph.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 4312.
97. Forney J. J., Maschke K., Mooser E.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 1887.
98. Forney J. J., Maschke K., Mooser E.— Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 418.
99. Leung P. C., Anderman G., Spitzer W. C., Mead C. A.— J. Phys. and Chem. Sol., 1966, v. 27, p. 849.
100. Разбирин Б. С., Старухин А. Н., Гамарц Е. М., Караман М. И., Мушинский В. П.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 341.
101. Ottaviani G., Canali C., Nava F., Schmidt Ph., Mooser E., Minder R., Zshokke I.— Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 933.
102. Bianchi D., Emilliani U., Podini P.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1975, v. 68, p. 435.
103. Andriyshik M. V., Sakhnovskii M. Yu., Timofeev V. B., Yakimova A. S.— Ibid., 1968, v. 28, p. 277.
104. Бакуменко В. Л., Дирочка А. И., Ковалюк З. Д., Курбатов Л. Н., Соболев Д. В., Чижко В. Ф.— ФТП, 1974, т. 8, с. 1016.
105. Camassel J., Merle P., Mathieu H.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 17, p. 4718.
106. Depeursinge Y., Doni E., Girlanda R., Baldereschi A., Maschke K.— Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 1449.
107. Kuroda N., Nishina Y.— Physica Ser. B, 1981, v. 105, p. 30.
108. Дирочка А. И., Курбатов Л. Н., Силицын Е. В.— ФТП, 1975, т. 17, с. 2534.
109. Giorgiani U., Mondio G., Perillo P., Saitta G., Vermiglio G.— J. de Phys., 1977, t. 38, p. 1293.
110. Абыталыбов Г. И., Белле М. Л.— ФТП, 1974, т. 8, с. 368.
111. Camassel J., Merle P., Mathieu H.— Physica Ser. B+C, 1980, v. 99, p. 309.
112. Курбатов Л. Н., Дирочка А. И., Сосин В. А.— ФТП, 1979, т. 13, с. 75.
113. Sasaki Y., Vameguchi K., Nishina Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 1045.
114. Разбирин Б. С., Караман М. И., Мушинский В. П., Старухин А. Н.— ФТП, 1973, т. 7, с. 1112.
115. Разбирин Б. С., Мушинский В. П., Караман М. И., Старухин А. Н., Гамарц Е. М.— ФТП, 1978, т. 12, с. 33.
116. Belenkii G. L., Godzhaev M. O.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1978, v. 85, p. 453.
117. Schlüter M., Camassel J., Kohn S., Voitchevsky I. P., Shen Y. R., Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 3534.
118. Terhell J. C. J. M., Lieth R. M. A.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1972, v. 10, p. 52.
119. Беленький Г. Л., Алиева Л. Н., Гезалов М. А., Нани Р. Х., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А.— ФТП, 1978, т. 12, с. 106.
120. Abdullaeva S. G., Mamedov H. S.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 40, p. K7.
121. Cerdeira F., Meneses E. A., Gouskov A.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 1648.
122. Абдуллаева С. Г., Беленький Г. Л., Нани Р. Х., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А.— ФТП, 1975, т. 9, с. 161.
123. Курбатов Л. Н., Дирочка А. И., Силицын Е. В., Сосин В. А., Караман М. И., Ковалюк З. Д., Мушинский В. П.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, с. 2353.
124. Kuroda N., Nishina Y.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1975, v. 81, p. 72.
125. Abdullaeva S. G., Gadgiev V. A., Kerimova T. G., Salaev E. Yu.— Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 459.
126. Camassel J., Merle P., Mathieu H., Gouskov A.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 1060.
127. Belenkii G. L., Godzhaev M. O., Mamedov N. T., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1979, v. 53, p. 137.
128. Беленький Г. Л.— ФТП, 1979, т. 13, с. 106.
129. Belenkii G. L., Nani R. Kh., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A.— Phys. Stat. Sol. Ser. a, 1975, v. 31, p. 707.
130. Беленький Г. Л., Годжаев М. О., Салаев Э. Ю.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 26, с. 385.

131. Sasaki Y., Namaguchi C., Nakai J.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 38, p. 1698.
132. Smith N. V., Traum M. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 11, p. 2087.
133. Williams P. M.— Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 216.
134. Larsen P. K., Schlüter M., Smith N. V.— Sol. State Comm., 1977, v. 21, p. 775.
135. Larsen P. K., Chiang S., Smith N. V.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 3200.
136. Yoffe A. D.— Festkörperproblems, 1973, v. 111, p. 1.
137. Kipperman A. H. M., Peynenborgh A. I., van der Dries J. G. A. M.— In: Proc. of 10-th Intern. Conference on Physics of Semiconductors.— Cambridge, Mass., 1970.— P. 822.
138. Тагиев Б. Г., Мамедов Г. М.— ФТП, 1973, т. 8, с. 1974.
139. Maschke K., Overhof H.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 15, p. 2058.
140. Basinski Z. S., Dove D. B., Mooser E.— J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 469.
141. Mooser E., Schlüter M.— Nuovo Cimento Ser. B, 1973, v. 18, p. 164.
142. Monolikas C., Amelinckx S.— Physica. Ser. B+C, 1980, v. 99, p. 31.
143. Беленький Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 2525.
144. Besson J. M., Jain K. P., Kuhn A.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 936.
145. Беленький Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А., Мирзоев Э. Н.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 3153.
146. Belenkii G. L., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A., Mirzoev E. I.— Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1981, v. 63, p. 97.
147. Belenkii G. L., Suleimanov R. A.— Sol. State Comm., 1982, v. 41, p. 549.
148. Müller D., Hahn H.— Zs. anorg. und allgm. Chem., 1978, v. 438, p. 258.
149. Müller D., Poltman F. E., Hahn H.— Zs. Naturforsch. Ser. B, 1974, Bd. 29, S. 117.
150. Isaacs T. I., Hopkins R. H.— J. Crystal Growth, 1975, v. 29, p. 121.
151. Абдуллаева С. Г., Беленький Г. Л., Мамедов Н. Т.— ФТП, 1981, т. 15, с. 943.
152. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G.— Adv. Phys., 1981, v. 30, p. 139.
153. Proc. of Intern. Conference of «Layered Materials and Intercalates-3», Physica. Ser. B+C, 1980, v. 99, p. 3—325.
154. Ginzburg V. L.— Ann. Rev. Mater. Sci., 1972, v. 2, p. 663.
155. Ichimura S., Tatsuuma C., Ueno O.— Physica Ser. B, 1981, v. 105, p. 238.
156. Корбутяк Д. В., Зуев В. А., Ивановичук М. Г., Литовченко В. Г., Курик М. В., Ковалюк З. Д.— ФТП, 1981, т. 15, с. 577.
157. Ковалюк З. Д., Митянский И. В.— УФЖ, 1982, т. 27, с. 616.
158. Веркин Б. И., Сухаревский Б. Я., Гуревич А. М., Алапина А. В., Душечкин Ю. А.— ФНТ, 1976, т. 2, с. 946.
159. Гуревич А. М., Сухаревский Б. Я., Алапина А. В.— ФНТ, 1960, т. 6, с. 933.
160. Harper P. G., Hilder J. A.— Phys. Stat. Sol., 1968, v. 26, p. 69.
161. Neirlee R. A., Evans B. L.— Ibid. Ser. b, 1976, v. 73, p. 597.
162. Bradley D. J., Katayawa Y., Evans B. L.— Sol. State Comm., 1972, v. 11, p. 1695.
163. Consadori F., Frindt R. F.— Phys. Rev., 1970, v. 132, p. 4893.
164. Abdullaev A. G., Aksianov I. G., Mamedov A. I., Abdullaev K. I.— Thin Sol. Films, 1981, v. 75, p. L7.
165. Келдыш Л. В.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, в. 11, с. 1163.
166. Carlone C., Jandle S., Shanks H. R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1981, v. 103, p. 123.
167. Irvin I. C., Hoff R. M., Clayman B. P., Bromley R. A.— Sol. State Comm., 1973, v. 13, p. 1537.
168. Allakhverdiev K. R., Salaev E. Yu., Babaev S. S., Tagyev M. M.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1979, v. 96, p. 177.
169. Toulec R. L., Piccioli H., Mejjatti M., Balkanski M.— Nuovo Cimento Ser. B, 1977, v. 38, p. 159.
170. Herring C.— J. Franklin Inst., 1942, v. 2333, p. 525.
171. Bailey A. C., Yates B.— J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 5088.
172. Bourdon A.— J. Phys. Ser. C3, 1973, v. 35, p. 261.
173. Bourdon A.— Can. J. Phys., 1973, v. 51, p. 497.
174. Sasaki Y., Hamaguchi C., Nakai J.— Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, p. 494.