

538.911

**ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ***Г. Л. Беленький, Э. Ю. Салаев, Р. А. Сулейманов***СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	89*
2. Колебательные спектры и упругие свойства слоистых кристаллов. Влияние давления и температуры . . . . .	91
2.1. Кристаллическая структура и упругие свойства слоистых кристаллов. 2.2. Особенности спектра акустических колебаний слоистых кристаллов. 2.3. Оптические фононы в слоистых кристаллах. Влияние давления и температуры. 3. Особенности теплового расширения слоистых кристаллов . . . . .	104
3.1. Анизотропия теплового расширения графита и нитрида бора. 3.2. Тепловое расширение слоистых полупроводников. 3.3. Природа отрицательного теплового расширения слоистых кристаллов. Мембранный эффект Лифшица. 4. Влияние давления на зонную структуру слоистых полупроводников . . . . .	112:
4.1. Зонная структура слоистых полупроводников. 4.2. Влияние гидростатического давления на оптические спектры слоистых полупроводников. 4.3. Влияние одноосной деформации на оптические свойства слоистых полупроводников. 4.4. Модель деформационного потенциала для слоистых полупроводников 5. Заключение . . . . .	123
Список литературы . . . . .	124

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Проведенные в последние несколько десятков лет экспериментальные и теоретические исследования энергетических спектров кристаллов, подвергнутых деформации, оказались чрезвычайно плодотворными при построении полной картины их энергетических спектров. Поведение электронных и фононных состояний в кристалле, атомы которого связаны существенно различающимися по величине силами, может быть при деформации необычным, поскольку силы связи между атомами в элементарной ячейке по-разному зависят от расстояния.

В настоящее время ясно, что анизотропия сил связи в кристалле по-разному отражается в свойствах различных фононных и электронных состояний<sup>1</sup>. Например, фононы, которым соответствуют смещения атомов, связанных сильной связью, обладают малой дисперсией в направлении слабой связи. Частоты таких фононов велики. Слоистые кристаллы характеризуются и низкочастотными оптическими фононами, которым соответствуют колебания слоев как жестких молекул, друг относительно друга. Акустический спектр слоистых кристаллов также необычен, закон дисперсии для волн, распространяющихся в плоскости слоев и поляризованных в перпендикулярном направлении, отличен от обычного линейного и характеризуется квадратичным слагаемым. Анизотропия колебательного спектра слоистых кристаллов, таким образом, велика. В то же время в полупроводниках типа GaSe электронные состояния вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости имеют большую дисперсию вдоль всех направлений в зоне Бриллюэна, эти состояния «трехмерные». Двумерные состояния расположены в

глубине валентной зоны. Им свойственна большая анизотропия эффективных масс и узость зон вдоль соответствующего направления.

В обзоре рассматривается ряд деформационных эффектов, свойственных колебательным и электронным свойствам слоистых кристаллов. Во втором разделе на примере различных слоистых кристаллов демонстрируются особенности их строения, упругие свойства, особенности колебательных спектров. Показано, что сильная анизотропия сил связи в кристалле приводит к необходимости пересмотра условий применимости некоторых приближений, используемых при описании упругих свойств и колебательных спектров кристаллов. Так, для объяснения наблюдаемых на эксперименте квадратичных законов дисперсии для акустических волн, распространяющихся в плоскости слоев и поляризованных перпендикулярно слоям, оказывается необходимым учитывать взаимодействие не только самых близких соседей в плоскости слоев, но и более далеких. В этом же разделе описываются наиболее яркие деформационные эффекты, связанные с оптическими колебаниями в слоистых кристаллах. Линии в спектрах комбинационного рассеяния света слоистых кристаллов сдвигаются неодинаково при приложении давления ( $p$ ) — существенно различны модовые параметры

$$\Gamma_{\omega} = \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dp}$$

для различных частот  $\omega$ . Рассмотрение соответствующих векторов смещений нормальных колебаний позволяет понять причину такого различия, связанного с наличием двух типов связи, сильной и слабой, в элементарной ячейке слоистого кристалла.

При рассмотрении теплового расширения любого кристалла в общем случае приходится рассматривать нормальные моды деформированной решетки. В силу сказанного содержания третьего раздела, посвященного особенностям теплового расширения слоистых кристаллов, полностью соответствует общей теме обзора. Совокупность имеющихся экспериментальных данных о температурных зависимостях компонент тензора теплового расширения позволяет выделить общую для ряда кристаллов особенность — существование области температур, в которой значения коэффициента линейного расширения вдоль слоя  $\alpha_{||}$  принимают отрицательные значения. Обсуждаются результаты количественного описания температурной зависимости коэффициентов теплового расширения слоистых кристаллов C, BN, GaS в рамках модели, предложенной И. М. Лифшицем<sup>2</sup>. Модель учитывает, что анизотропия сил связи приводит к особым законам дисперсии и большим плотностям состояний поперечных акустических волн, распространяющихся в плоскости слоев при поперечных атомных смещениях (изгибные волны). Для таких волн характерным является своеобразный деформационный эффект: рост частоты при растяжении кристалла в плоскости слоев — мембранный эффект. Выбором температурного интервала можно обеспечить преобладающую роль волн указанного типа, что приводит к отрицательному линейному расширению кристалла.

В последнем, четвертом разделе обсуждаются экспериментальные данные о зависимости от давления при различных температурах ширины запрещенных зон слоистых полупроводников, главным образом кристаллов типа GaSe. С давлением при  $T = \text{const}$  и температурой при  $p = \text{const}$  величины барических коэффициентов для различных зазоров, прямых и непрямых, в этих кристаллах меняются не только по величине, но и по знаку. Анализ имеющихся данных о зонной структуре кристаллов типа GaSe позволяет рассмотреть модель движения электронных зон в слоистых кристаллах с давлением, которая учитывает не деформацию элементарной ячейки в целом, а изменение внутрислоевых и межслоевых расстояний в отдельности. В этом случае деформационный потенциал, описывающий изменение энергии электронного уровня с давлением, оказывается состоящим из двух слагаемых,

имеющих разные знаки и меняющихся с температурой и давлением в соответствии с зависимостями от давления и температуры компонент тензора деформации. В определенной области давлений и температур оказывается возможным выполнение условий, при которых имеет место смена знака барического коэффициента с давлением при фиксированной температуре или с изменением температуры, когда фиксировано давление.

Поведение с давлением электронных зон слоистых кристаллов в большинстве случаев удастся объяснить в рамках имеющихся расчетов зонной структуры. Особенности такого поведения в значительной степени зависят от того, какова природа данного состояния, формируется ли оно при значительном участии атомов, определяющих межслоевое взаимодействие, или существенную роль при этом играют атомы, ответственные за сильную связь внутри слоев.

## 2. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

### 2.1. Кристаллическая структура и упругие свойства слоистых кристаллов

В настоящее время известно большое число кристаллов со слоистым типом кристаллической решетки<sup>3</sup>. Наиболее простой является структура графита<sup>4</sup> и нитрида бора<sup>6</sup> (рис. 1). Решетки этих кристаллов составлены из

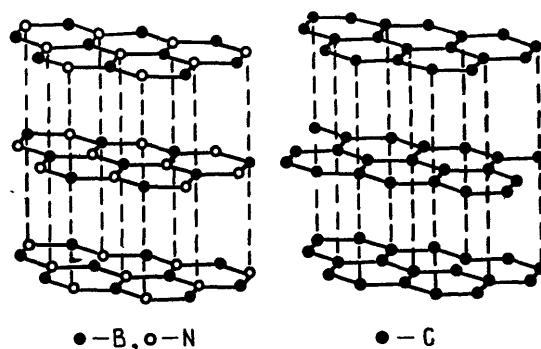


Рис. 1. Кристаллическая структура графита С и нитрида бора BN

двумерных последовательностей шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы. Расстояния между атомами в плоскости слоев заметно меньше, чем межслоевые расстояния. В графите атомы в слое находятся на расстоянии  $1,421 \text{ \AA}$ , а расстояния между слоями —  $3,3 \text{ \AA}$ ; соответственно в нитриде бора —  $1,446$  и  $3,33 \text{ \AA}$ . Похожей структурой обладают все слоистые кристаллы, однако слой в каждом из них содержит по три и более атомных плоскости. На рис. 2 приведены кристаллические структуры некоторых бинарных слоистых полупроводников. Во всех слоистых кристаллах расстояния между слоями почти такие же, как и в графите, однако расстояния между атомами в слое несколько больше. Слабо связанные между собой слои одинаковой структуры образуют трехмерный кристалл. Стыковка слоев друг с другом может быть различной, слоистые кристаллы, как правило, образуют политипы. Поскольку главное внимание мы будем уделять слоистым полупроводникам группы  $A^3B^6$ , рассмотрим их структуру более подробно. GaSe, GaS и InSe обладают одинаковой структурой слоя. Атомные плоскости в слоях располагаются в направлении, перпендикулярном слоям (направление оси симметрии) в последовательности анион — катион — катион — анион (к примеру, в GaSe: Se — Ga — Ga — Se). Пространственная группа симметрии слоя во всех трех кристаллах —  $D_{3h}^1 (6m2)$ . Селенид галлия кри-

сталлизуется в четырех различных политипах. Политип  $\beta$  обладает пространственной группой симметрии  $D_{6h}^4$  ( $6/m\bar{m}$ ) и содержит два слоя в элементарной ячейке, так же как и  $\epsilon$ -политип с ПГС  $D_{3h}^1$ .  $\gamma$ -политип ромбоэдрической структуры,  $C_{3v}^5$  ( $3m$ ), содержит три слоя в элементарной ячейке, а гексагональный  $\delta$ -политип,  $C_{6v}^4$  ( $6mm$ ), — четыре.

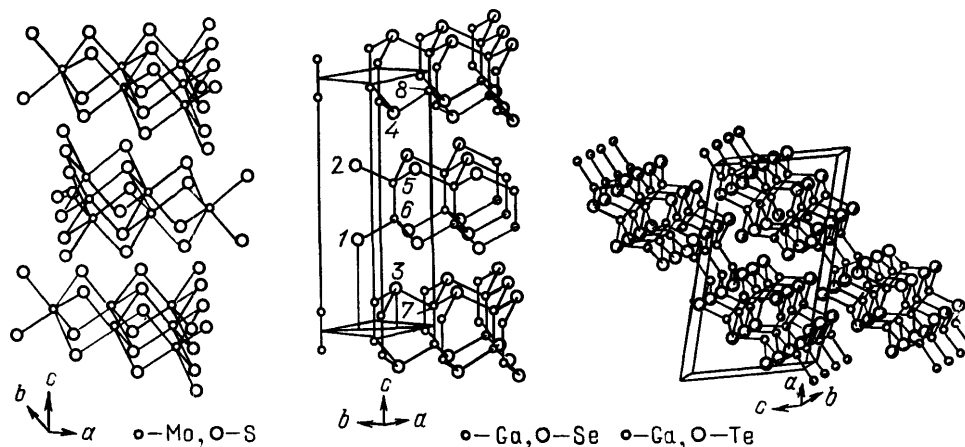


Рис. 2. Кристаллическая структура слоистых полупроводников  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{GaTe}$  (масштаб не выдержан)

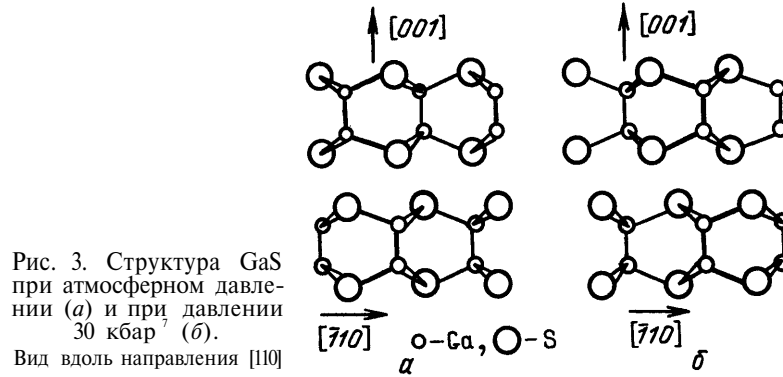
Сульфид галлия кристаллизуется только в  $\beta$ -структуре, а селенид индия — в  $\epsilon$  и  $\gamma$ . В табл. I приведены данные о параметрах элементарной ячейки и межатомных расстояниях в различных полупроводниках группы  $\text{A}^3\text{B}^6$ . Нумерация атомов соответствует обозначениям рис. 2 для селенида галлия.

Таблица I. Параметры решетки и межатомные расстояния (Å) в слоистых кристаллах  $\text{A}_3\text{B}_6$ . Обозначения атомов соответствуют рис. 1

Кристалл	GaSe <sup>6</sup>				GaS <sup>7</sup>	InSe <sup>8</sup>
	$\beta$	$\epsilon$	$\gamma$	$\delta$	$\beta$	$\epsilon$
(S, Se) <sub>2</sub> —(In, Ga) <sub>5</sub> , внутри слоя	2,515	2,485	2,467	2,463	2,322	2,53
(In, Ga) <sub>5</sub> —(In, Ga) <sub>6</sub> , » »	2,391	2,383	2,386	2,457	2,44	3,16
(S, Se) <sub>1</sub> —(S, Se) <sub>2</sub> , » »	4,491	4,766	2,722	4,784	4,54	4,82
(S, Se) <sub>1</sub> —(S, Se) <sub>3</sub> , между слоями	4,199	3,840	8,847	3,890	3,81	4,19
a	3,755	3,755	3,739	3,755	3,585	4,05
c	15,95	15,996	23,862	31,99	15,53	16,93

Экспериментальных данных, свидетельствующих об изменениях в структуре слоистых кристаллов, происходящих при приложении давления, мало. Трансформацию дифракционной картины рентгеновских лучей при воздействии гидростатического давления на поликристаллические образцы сульфида галлия объясняют в <sup>9</sup> фазовым переходом, имеющим место при 18 кбар. Предполагается, что происходит переход первого рода  $\beta \rightarrow \epsilon$ . Наиболее подробные исследования влияния давления вплоть до 65 кбар на кристаллическую структуру сульфида галлия выполнены в <sup>7</sup>. На рис. 3 показана кристаллическая структура GaS при атмосферном давлении и давлении 30 кбар. Главное различие структур заключается в изменении числа атомов серы, окружающих атомы Ga во второй конфигурационной сфере. Если при атмосферном давлении таких атомов 4, то при 30 кбар — 6. До и после фазового перехода пространственная группа симметрии одна и та же —  $D_{6h}^4$ , расстояния

между атомами галлия внутри слоев изменились слабо, 2,44—2,38 Å, между слоями расстояния уменьшились заметно, от 3,81 до 3,36 Å. Различие меж-  
 атомных расстояний внутри слоев и между слоями отражает анизотропию сил  
 связи в слоистых кристаллах. Об этом свидетельствуют и величины упругих  
 постоянных, характеризующих упругие свойства слоистых кристаллов.



Малая деформация твердого тела, рассматриваемая в теории упругости, описывается, как известно, тензором деформации

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right);$$

$u_i$  — компонента вектора смещения. Силы внутренних напряжений, возникающих при деформации, описываются тензором напряжений  $\sigma_{ik}$ . Тензор  $\sigma_{ik}$  определяется соотношением

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k},$$

где  $F_i$  — компонента силы, действующей на единицу объема. Оба указанных тензора являются симметричными тензорами второго ранга. Диагональные компоненты тензора деформации описывают относительные изменения длин вдоль соответствующих направлений, а недиагональные компоненты — деформации сдвига.

Связь между тензором напряжения и тензором деформации устанавливается в форме закона Гука:

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} u_{lm}. \quad (2.1)$$

Тензор четвертого ранга  $C_{iklm}$  называют тензором упругости, а его компоненты — модулями упругости или упругими постоянными. Требование симметричности тензоров напряжения и деформации приводит к равенству многих упругих постоянных. В результате выполнения равенств

$$C_{iklm} = C_{lmik} = C_{kilm} = C_{ikml}$$

число различных упругих постоянных, характеризующих кристалл, оказывается равным 21. Учет симметрии конкретной кристаллической решетки позволяет еще уменьшить число независимых упругих постоянных. Полностью изотропное твердое тело характеризуется двумя упругими постоянными, кристаллы кубической сингонии — тремя, кристаллы с гексагональной симметрией, свойственной многим слоистым кристаллам, описываются пятью упругими постоянными:

$$C_{xxxx} = C_{yyyy}, C_{zzzz}, C_{xxzz} = C_{yyzz}, C_{xxyy}, C_{zzxx} = C_{yyzz}.$$

Симметричность тензора упругости  $C_{iklm}$  позволяет пользоваться сокращенной записью. Принята следующая система кратких обозначений:  $xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, yz \rightarrow 4, xz \rightarrow 5, xy \rightarrow 6$ . Кристалл гексагональной

симметрии характеризуется упругими постоянными  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{44}$ , величины которых определяют его анизотропию. Так, в слоистом кристалле с осью симметрии, перпендикулярной слоям, упругие постоянные  $C_{11}$  и  $C_{12}$  характеризуют связь внутри слоев, а постоянные  $C_{33}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{44}$  — в значительной степени межслоевую связь. Упругие свойства гексагонального кристалла в плоскости симметрии изотропны и описываются двумя упругими постоянными  $C_{11}$  и  $C_{12}$ , которые характеризуют модуль Юнга и коэффициент Пуассона в плоскости симметрии. Постоянная  $C_{33}$  определяет модуль Юнга в перпендикулярном направлении, а постоянные  $C_{13}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{33}$  — соответствующий коэффициент Пуассона. Постоянная  $C_{44}$  характеризует напряжения, возникающие в гексагональном кристалле при сдвиге в базисной плоскости, а в слоистом кристалле  $C_{44}$  описывает напряжения при сдвиге слоев друг относительно друга. Физический смысл упругих постоянных поясняют и выражения для диагональных компонент тензора деформации при различных видах деформации. Ниже приводятся соответствующие формулы для случаев одноосной деформации вдоль оси симметрии и перпендикулярно ей, а также для случая всестороннего сжатия:

одноосное сжатие  $\parallel$  оси симметрии (ось  $z$ ):

$$\begin{aligned} u_{zz} &= -\frac{C_{11}+C_{12}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} P, \\ u_{xx} &= u_{yy} = \frac{C_{13}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} P; \end{aligned} \quad (2.2)$$

одноосное сжатие  $\perp$  оси  $z$ :

$$\begin{aligned} u_{zz} &= \frac{C_{13}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} P, \\ u_{xx} + u_{yy} &= -\frac{C_{33}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} P; \end{aligned} \quad (2.3)$$

всестороннее сжатие:

$$\begin{aligned} u_{zz} &= -\frac{C_{11}+C_{12}-2C_{13}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} P, \\ u_{xx} &= u_{yy} = -\frac{C_{33}-C_{13}}{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2} P. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Сильная анизотропия упругих свойств слоистого кристалла предполагает выполнение неравенств.

$$C_{11}, C_{12} \gg C_{13}, C_{33}, C_{44}.$$

Из (2.2)–(2.4) нетрудно получить, что в этом случае сильно разнятся модули Юнга и коэффициенты Пуассона, относящиеся к базисной плоскости и перпендикулярному ей направлению. Из сравнения (2.2) и (2.4) следует также, что в случае сильно анизотропного кристалла относительное удлинение вдоль оси симметрии при всесторонней деформации практически не отличается от случая одноосной,  $\parallel z$ . Это обстоятельство оказывается важным при интерпретации деформационных эффектов в слоистых кристаллах.

Рассмотрим экспериментально определенные величины упругих постоянных для ряда слоистых кристаллов гексагональной симметрии.

Наиболее подробно изучался графит. Данные о величинах упругих постоянных этого кристалла получены при исследованиях сжимаемости<sup>10</sup>, рассеяния нейтронов<sup>11</sup>, скорости ультразвука<sup>12</sup>, при расчетах теплоемкости<sup>13,14</sup>. Упругие постоянные на одних и тех же образцах разными методами определены в<sup>15</sup>. Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о существенной зависимости значения  $C_{44}$  в графитах от условий роста кристалла. Например, в<sup>16</sup> показано, что уменьшение числа базисных дислокаций приводит к заметному росту  $C_{44}$ . Упругие постоянные GaS определены

методом рассеяния нейтронов<sup>17</sup>, рассеяния света<sup>18-20</sup>, ультразвуковым методом<sup>21</sup>. В GaSe изучалось рассеяние света<sup>19-23</sup>, скорость распространения звука<sup>24,25</sup>. В InSe упругие свойства определялись ультразвуковым методом<sup>21,26</sup>. В табл. II приведены упругие постоянные для графита, кристаллов

Таблица II. Упругие постоянные слоистых кристаллов,  $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>

Упругие постоянные	Кристаллы гексагональной системы				Кристаллы ромбоэдрической системы			
	C <sup>1*</sup>	GaS <sup>1*</sup>	GaSe <sup>21</sup>	InSe <sup>21</sup>	TiSe <sup>27</sup>	TaSe <sup>28</sup>	NbSe <sup>28</sup>	SnSe <sup>29</sup>
C <sub>11</sub>	106	15,7	10,3	7,3	12	22,9	19,4	10,3
C <sub>12</sub>	18	3,3	2,9	2,7	4,2	10,7	9,1	—
C <sub>13</sub>	1,5	1,5	1,2	3,0	—	—	—	—
C <sub>33</sub>	3,7	3,6	3,4	3,6	3,9	5,4	4,2	2,8
C <sub>44</sub>	0,018—0,035	0,8	0,9	1,2	1,4	1,9	1,8	1,8

A<sup>3B</sup> и некоторых других слоистых полупроводников. Видно, что наибольшей анизотропией упругих постоянных характеризуется графит, анизотропия постоянных в других кристаллах заметно ниже.

Имеются существенные трудности определения упругих постоянных слоистых кристаллов. Наиболее распространено определение упругих постоянных по измерениям скорости распространения ультразвука в различных кристаллографических направлениях. Например, для определения величины C<sub>13</sub> необходимо располагать образцами с гранями, отшлифованными под углом к плоскости слоев, что на практике трудно осуществить. По этой причине значения C<sub>13</sub>, определенные разными авторами, могут сильно различаться. Весьма существенно может сказаться на величине упругой постоянной качество кристалла. Так, значение C<sub>44</sub> в графите может меняться в довольно широких пределах (см. табл. II) в зависимости от количества дефектов, образованных в результате неправильного чередования слоев друг относительно друга.

Как будет показано в следующих разделах обзора, особенности протекания деформационных эффектов в слоистых кристаллах во многом определяются зависимостью упругих констант от давления и температуры. Измерение величин C<sub>ik</sub> в условиях внешних возмущений представляет дополнительные экспериментальные трудности. Этим объясняется небольшое количество результатов исследований влияния давления и температуры на упругие свойства слоистых кристаллов. В табл. III приведены результаты имею-

Таблица III. Зависимость упругих постоянных слоистых кристаллов от давления

Кристалл	Давление, кбар	$\frac{1}{C_{ik}} \frac{\partial C_{ik}}{\partial p}$ , $10^{-11}$ дин/см <sup>2</sup>					Литература
		C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>44</sub>	
C	p    c, до 0,42 кбар	—	—	9±2	—	—	15
GaS	Всестороннее, 7 кбар	—	—	3,9	—	1,4	30
	Всестороннее, 20 кбар	0,4	0,6	2,6	2,1	0,8	31
	Всестороннее, 20 кбар	0,4	—	2,8	—	—	32
GaSe	Всестороннее, 3 кбар	0,7	1,5	6,0	—	—	21
	Всестороннее, 3 кбар	0,8	1,5	5,6	—	—	21
InSe	Всестороннее, 3 кбар	1,0	1,6	5,0	—	—	21

щихся исследований по измерению изменений величин C<sub>ik</sub> с давлением в графите и кристаллах GaSe, GaS, InSe. Данные для графита<sup>15,30,31</sup> получены в

результате исследований скорости распространения ультразвука в условиях одноосного  $\parallel z$  и всестороннего давления. Для определения величины  $C_{11}$  измерялась скорость распространения продольной волны в плоскости слоев, для определения  $C_{33}$  — скорость продольной волны, распространяющейся вдоль оси симметрии. Величины  $C_{12}$  и  $C_{44}$  определялись из измерения скоростей поперечных волн, распространяющихся вдоль и поперек слоев соответственно. По указанной выше причине величина  $C_{13}$  экспериментально непосредственно не определялась, она была оценена по результатам совокупности приведенных измерений и на основе определенных допущений.

Основным результатом анализа приведенных в табл. III данных является вывод о том, что зависимость межслоевых упругих постоянных от давления более резкая, чем внутрислоевых.

Анализ полученных в работе<sup>31</sup> данных о температурном поведении упругих постоянных графита также позволяет заметить тенденцию более быстрого изменения межслоевых упругих постоянных по сравнению с внутрислоевыми. Например, при понижении температуры от 300 до 4,2 К величина  $C_{11}$  возросла на 6 %, а  $C_{33}$  — на 12 %. Более быстрый рост с уменьшением температуры и ростом давления межслоевых упругих постоянных слоистого кристалла, по-видимому, не удивителен. В кристаллах инертных газов, в молекулярных кристаллах, где связи между атомами имеют ван-дер-ваальсовый характер, с ростом давления и температуры упругие константы изменяются значительно быстрее, чем в большинстве обычных полупроводников<sup>33</sup>. К этому же выводу приводит анализ данных о температурном поведении частот оптических фононов в слоистых кристаллах, проведенный ниже в п. 2.3.

Упругие постоянные несут информацию о природе сил взаимодействия между атомами, составляющими кристалл. Можно установить связь между экспериментальными значениями величин  $C_{ik}$  и микроскопическими параметрами модельных расчетов, определяющими характер межатомного взаимодействия. Для расчета упругих свойств и фононного спектра кристаллов часто используют модель силовых постоянных, в рамках которой соотношения между смещением данного атома от положения равновесия  $u(n)$  и совокупностью действующих на него со стороны всех остальных атомов кристаллической решетки сил записываются в виде

$$m\ddot{u}_i(n) = - \sum_{n'} \alpha_{ik}(n, n') u_k(n'); \quad (2.5)$$

здесь  $u_i(n)$  — компонента вектора смещения  $n$ -го атома из положения равновесия,  $\alpha_{ik}$  — элементы силовой матрицы кристалла.

Силы взаимодействия между атомами обычно достаточно быстро убывают с расстоянием, поэтому часто оказывается достаточным для правильного описания динамики решетки в рамках конкретной кристаллической структуры учесть взаимодействие только между ближайшими соседними атомами. Полагают, что взаимодействие между атомами носит центральный характер, т. е. направлено по линии их соединяющей и зависит только от расстояния между ними. В рамках таких простых предположений удается описать колебательный спектр и упругие свойства многих кристаллов. В то же время простое рассмотрение кристаллической структуры слоистого кристалла с учетом представлений о существенном различии сил связи внутри слоев и между слоями не позволяет принять указанные выше предположения в качестве первого приближения. Если внутрислоевые силы значительно превышают межслоевые, то взаимодействие более далеких соседей в базисной плоскости может оказаться по величине такого же порядка, что и ближайших, связанных слабой межслоевой связью. По причине малости межслоевых центральных сил может оказаться важным учет нецентральных сил взаимодействия между атомами в плоскости слоев. Учет одних лишь центральных сил приводит в необходимости выполнения определенных соотношений между упруги-



ми постоянными, так называемых соотношений Коши<sup>33</sup>, которые для кристалла гексагональной симметрии имеют вид

$$C_{12} = C_{66} = \frac{C_{11} - C_{13}}{2}, \quad C_{13} = C_{44}. \quad (2.6)$$

Как видно из табл. II, соотношения (2.6) удовлетворительно выполняются для GaS, GaSe и InSe. В графите упругая постоянная  $C_{13}$  почти на два порядка отличается от величины  $C_{44}$ . Нарушение условий Коши в графите свидетельствует о необходимости учета сил нецентрального характера в этом кристалле. Как мы постараемся продемонстрировать ниже, рассмотрение в рамках только лишь центрального взаимодействия колебательных спектров сильно анизотропных кристаллов не позволяет описать все особенности законов дисперсии таких кристаллов, наблюдаемые на эксперименте.

## 2.2. Особенности спектра акустических колебаний слоистых кристаллов

Приступая к рассмотрению спектра акустических фононов в слоистых кристаллах, остановимся на особенностях, свойственных акустическим колебаниям в случае предельной анизотропии сил связи. Законы дисперсии для упругих волн в кристаллах следуют из уравнений движения  $\rho \ddot{u}_i = \partial \sigma_{ik} / \partial x_k$  и определяются из условия равенства нулю определителя

$$|C_{iklm} k_k k_l - \rho \omega^2 \delta_{im}| = 0; \quad (2.7)$$

здесь  $k_k$  — компонента волнового вектора волны,  $\omega$  — частота колебаний,  $\rho$  — плотность. Уравнение (2.7) имеет три, вообще говоря, различных решения  $\omega(\mathbf{k})$ . Все три решения описывают волны, распространяющиеся со скоростью, не зависящей от волнового вектора, поскольку уравнение (2.7) определяет  $\omega$  как функцию первого порядка относительно компонент волнового вектора.

Будем рассматривать кристалл с гексагональной симметрией, упругие свойства которого характеризуются упругими постоянными  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ . Решения (2.7) в этом случае имеют вид<sup>34</sup>

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{k^2}{\rho} (C_{66} \sin^2 \theta + C_{44} \cos^2 \theta), \\ \omega_{2,3}^2 &= \frac{k^2}{2\rho} [(C_{11} + C_{44}) \sin^2 \theta + (C_{33} + C_{44}) \cos^2 \theta \pm \\ &\quad \pm \{(C_{11} - C_{44}) \sin^2 \theta - (C_{33} - C_{44}) \cos^2 \theta\}^2 + \\ &\quad + 4(C_{44} + C_{13})^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \theta]^{1/2}; \end{aligned} \quad (2.8)$$

здесь  $\theta$  — угол между направлением вектора  $\mathbf{k}$  и осью симметрии. Предполагая сильную анизотропию упругих свойств, т. е.  $C_{33}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44} \ll C_{11}$ ,  $C_{12}$ , можно получить следующие законы дисперсии для трех ветвей акустического спектра слоистого кристалла<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{44}}{\rho} k_z^2, \\ \omega_2^2 &= \frac{C_{11}}{\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{44}}{\rho} k_z^2, \\ \omega_3^2 &= \frac{C_{44}}{\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{33}}{\rho} k_z^2. \end{aligned} \quad (2.9)$$

В случае сильно анизотропного кристалла каждой ветви колебаний соответствует определенным образом ориентированный вектор смещения, первая и вторая ветви колебаний соответствуют смещениям атомов в плоскости слоев, а третья — в перпендикулярном направлении. Последнюю ветвь колебаний

называют изгибной, поскольку при распространении таких колебаний в плоскости слоя будет иметь место его изгиб. Сравнение дисперсионных зависимостей (2.9) с законами дисперсии, например, в графите, определенными экспериментальными методами спектроскопии нейтронного рассеяния, показывает, что теория и эксперимент в целом хорошо согласуются. Исключение составляет дисперсионное соотношение  $\omega_3(\mathbf{k})$ . Из эксперимента следует, что в законе дисперсии для изгибной ветви из-за малости  $C_{44}$  необходимо учитывать члены, квадратичные по  $k_x$  и  $k_y$ , уже при сравнительно малых  $k_x$  и  $k_y$ :

$$\omega_3^2 = \frac{C_{44}}{\rho} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{C_{33}}{\rho} k_z^2 + \gamma^2 (k_x^2 + k_y^2)^2.$$

Особое поведение изгибной ветви впервые предсказал в 1952 г. И. М. Лифшиц<sup>2</sup>, указав на необходимость дополнения закона дисперсии  $\omega_3(\mathbf{k})$  квадратичным слагаемым. В<sup>2</sup> отмечалось, что кроме уравнений теории упругости при выводе законов дисперсии для сильно анизотропного кристалла необходимо учитывать возвращающие силы, возникающие при изгибе отдельных слоев. Коэффициент  $\gamma$  характеризует изгибную жесткость слоев. Эта особенность свойственна и колебаниям струны. Частоты коротковолновых колебаний струны без учета изгибных сил оказываются заметно меньше, чем на эксперименте<sup>35</sup>.

И. М. Лифшиц использовал аналогию между слоем в слоистом кристалле и упругой тонкой пластиной. Поперечные колебания в такой пластине, как известно, характеризуются квадратичным законом дисперсии:

$$\omega^2 = \frac{Ed^2}{12\rho(1-\sigma^2)} k_{\parallel}^4. \quad (2.10)$$

В (2.10)  $E$  — модуль Юнга,  $\sigma$  — коэффициент Пуассона,  $d$  — толщина пластины,  $k_{\parallel}$  — волновой вектор, лежащий в плоскости пластины. Коэффициент  $Ed^2/12(1-\sigma^2)$  характеризует жесткость пластины на изгиб.

Законы дисперсии для акустических колебаний в кристалле можно получить и в рамках достаточно простой модели силовых постоянных. Такая модель для слоистого кристалла рассмотрена в<sup>36</sup>.

Соответствующие уравнению (2.5) законы дисперсии в модели силовых постоянных можно найти из условия равенства нулю определителя, аналогичного (2.7):

$$\left| \sum_{n-n'} \alpha_{im}(n, n') [\cos(\mathbf{k}\mathbf{r}(n-n')) - 1] - m\omega^2 \delta_{im} \right| = 0; \quad (2.11)$$

здесь  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\mathbf{r}(n)$  — радиус-вектор  $n$ -го атома. Из (2.11) следует, что в длинноволновом приближении законы дисперсии, вообще говоря, отличаются от линейных. Линейные законы дисперсии получаются в том случае, если, ограничившись членами  $\sim k^2$  в разложении косинуса, учесть взаимодействие атомов лишь с ближайшими соседями.

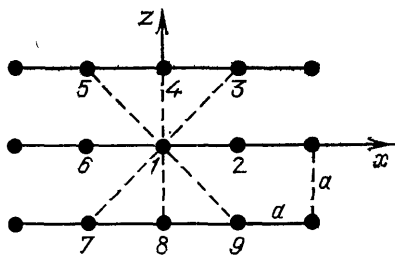


Рис. 4. Упрощенная схема структуры графита

Воспользуемся простой моделью кристаллической структуры слоистого кристалла и покажем, при каких условиях законы дисперсии, полученные в рамках теории упругости (2.9), совпадают с результатами микроскопических расчетов

(2.11). На рис. 4 приведена упрощенная модель структуры графита, в которой параметры ячейки вдоль оси симметрии и в плоскости слоев равны. Рассмотрим взаимодействие атома 1 с соседними атомами 2—9, при этом будем учитывать лишь центральное взаимодействие. Нетрудно показать, что при сделанных предположениях и с учетом двух первых членов в разложении

косинуса, полученные из (2.11) законы дисперсии совпадают с соотношениями, полученными в рамках теории упругости. К примеру,

$$\begin{aligned}\omega_2^2 &\approx \frac{\alpha_{xx}(1, 2)}{a} \frac{1}{m/a^3} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\alpha_{xx}(1, 3)}{a} \frac{1}{m/a^3} k_z^2, \\ \omega_3^2 &\approx \frac{\alpha_{zz}(1, 3)}{a} \frac{1}{m/a^3} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\alpha_{zz}(1, 4)}{a} \frac{1}{m/a^3} k_z^2.\end{aligned}\quad (2.12)$$

Упругие постоянные  $C_{11}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{33}$  связаны с силовыми константами следующим образом:

$$C_{11} = \frac{\alpha_{xx}(1, 2)}{a}, \quad C_{44} = \frac{\alpha_{zz}(1, 3)}{a} = \frac{\alpha_{xx}(1, 3)}{a} = C_{13}, \quad C_{33} = \frac{\alpha_{zz}(1, 4)}{a}.$$

Закон дисперсии для изгибной ветви является линейным, а скорость распространения изгибной волны в плоскости слоев определяется центральным взаимодействием атома 1 с атомами типа 3, т. е. 5, 7, 9, и не указанными на рис. 4 атомами, лежащими в соседних плоскостях, параллельных плоскости  $(x, z)$ . Таким образом, учет лишь взаимодействия между ближайшими соседями, которые связаны центральными силами, приводит к законам дисперсии, совпадающим с дисперсионными соотношениями теории упругости. Недостаток такого рассмотрения очевиден: учтено только центральное взаимодействие между слабо связанными атомами (1 и 3 ...) и пренебрегается нецентральным взаимодействием между атомами, связанными сильно (1 и 2 ...). При существенной анизотропии сил связи такое пренебрежение не может быть оправданным. Рассмотрим дисперсионное соотношение для изгибной ветви с учетом нецентрального взаимодействия атомов в плоскости слоев. В этом случае нельзя ограничиться взаимодействием лишь ближайших соседей. Удобно продемонстрировать это, пренебрегая взаимодействием слоев и рассматривая изолированный слой или цепь. В этом случае при рассмотрении изгибных колебаний необходимость исключения вращения слоев или цепей как целого приводит к важным соотношениям между силовыми константами, описывающими взаимодействие между ближайшими и более отдаленными соседями. Действительно, пусть цепь, указанная на рис. 4, повернута как целое в плоскости  $x, z$ . Силы, действующие на каждый атом цепи, будут равны нулю. Это следует и из (2.11): при  $k \rightarrow 0$  сила стремится к нулю. Важным обстоятельством является то, что при повороте цепи как целого и полная внутренняя энергия также оказывается равной нулю. Поэтому

$$\sum_{n-n'} \alpha_{zz}(n, n') (n - n')^2 = 0. \quad (2.13)$$

Очевидно, что это условие может быть выполнено только в том случае, если силовые константы  $\alpha_{zz}(n, n')$  различаются по знаку и не слишком отличаются по абсолютному значению. Физический смысл такого вывода заключается в том, что для придания жесткости на изгиб слою или цепи необходимо связать данный атом не только с ближайшими соседями, но и с более отдаленными, причем связь с более далекими соседями не должна быть намного слабее.

Закон дисперсии для изгибной ветви колебаний изолированной цепи определяется из (2.11) с учетом (2.13):

$$m\omega_3^2 = \sum_{n-n'} \alpha_{zz}(n, n') [\cos(ka(n - n')) - 1]. \quad (2.14)$$

Как видно, из-за (2.13) нельзя ограничиваться первым членом разложения косинуса в ряд. Закон дисперсии запишется в виде

$$\omega_3^2 \approx \frac{\alpha_{zz}(1, 2)}{m} (ak)^4. \quad (2.15)$$

В реальном кристалле при учете взаимодействия между слоями закон дисперсии для изгибной ветви имеет вид <sup>36</sup>

$$\omega_3^2 = \frac{\alpha_{xx}(1,3)}{m} a^2 (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\alpha_{zz}(1,2)}{m} a^4 (k_x^2 + k_y^2)^2 + \frac{\alpha_{zz}(1,4)}{m} a^2 k_z^2. \quad (2.16)$$

Проведенное выше рассмотрение основных особенностей законов дисперсии в сильно анизотропном кристалле позволяет сделать вывод, что отклонение за-

кона дисперсии изгибной ветви от линейного определяется соотношением величин центральных межслоевых и нецентральных внутрислоевых сил. Квадратичный закон дисперсии должен быть характерен для кристаллов с сильно различающимися силами взаимодействия внутри и между слоями.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные по рассеянию медленных нейтронов в слоистых кристаллах, поскольку именно этот метод исследований позволяет восстановить независимым образом дисперсионные соотношения для акустических колебаний. Оказалось, что квадратичный закон дисперсии для изгибной ветви колебаний характерен для графита <sup>37</sup> (рис. 5), замечен для  $\text{MoS}_2$  <sup>38</sup>,  $\text{TiSe}_2$  <sup>39</sup> и  $\text{GaS}$  <sup>17</sup> (рис. 6). В то же время для  $\text{GaSe}$ ,  $\text{PbI}_2$  и  $\text{HgI}_2$

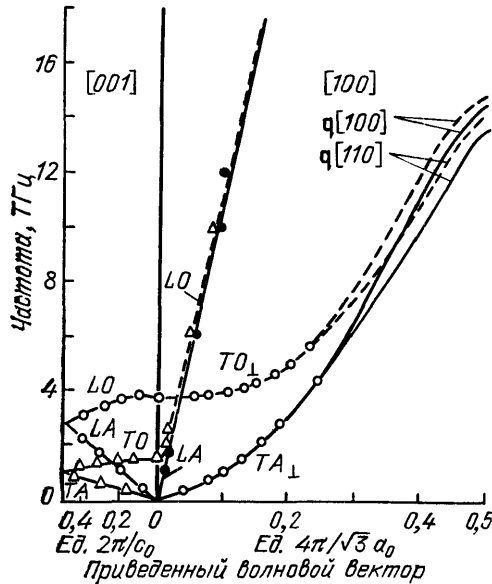


Рис. 5. Дисперсия фононов в графите <sup>37</sup>

закон дисперсии для ветви  $\omega_3$  не проявляет квадратичного характера. В рамках приведенных выше рассуждений результаты указанных экспери-

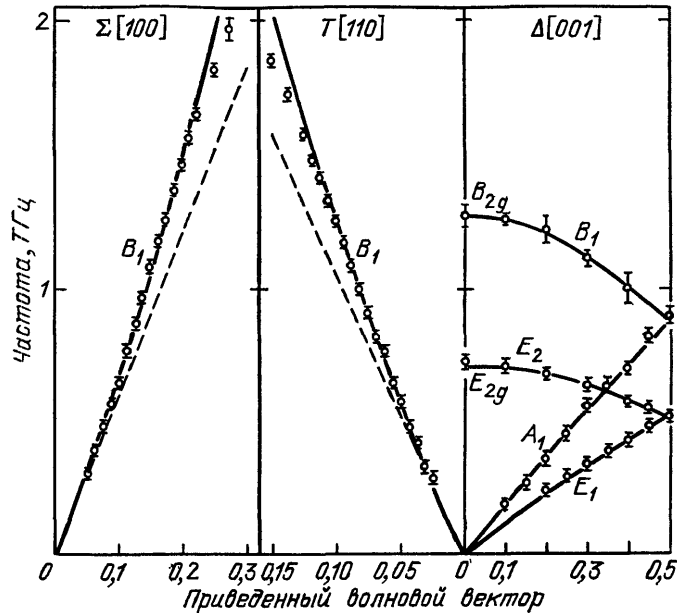


Рис. 6. Дисперсия низкочастотных фононов в  $\text{GaS}$  <sup>40</sup>. Штриховые линии соответствуют линейному закону дисперсии

ментов кажутся понятными. Достаточно обратиться к данным табл. II и сравнить величины упругих постоянных, характеризующих во всех назван-

ных кристаллах взаимодействие между атомами внутри слоев и между слоями.

Закон дисперсии, как известно, определяет плотность состояний и вклад соответствующих колебаний в полную плотность фононных состояний. Последнее обстоятельство приводит к особенностям в поведении тепловых свойств сильно анизотропных кристаллов, что и будет обсуждаться в третьем разделе.

### 2.3. Оптические фононы в слоистых кристаллах. Влияние давления и температуры

Различие сил связи в слоистых кристаллах определило и особенности оптических колебаний. Общие черты, присущие оптическим колебаниям в слоистых кристаллах, мы продемонстрируем на примере сульфида галлия. На рис. 7 приведены результаты экспериментов по рассеянию медленных

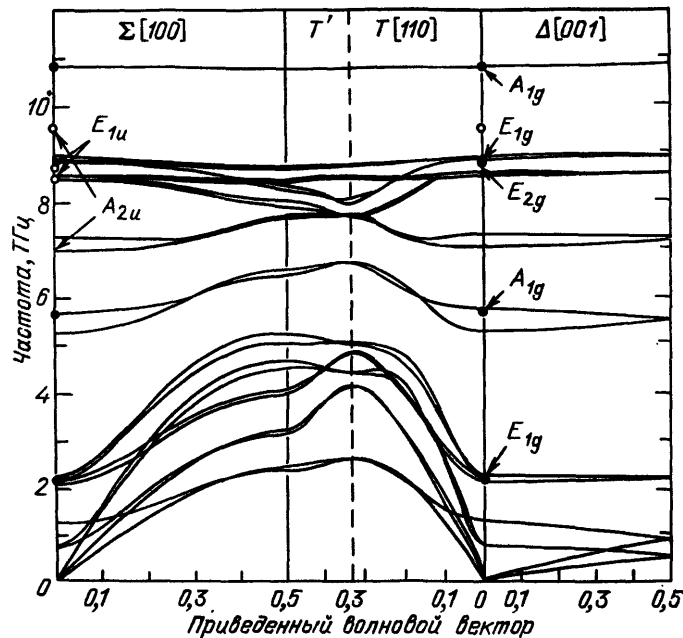


Рис. 7. Дисперсия фононов в  $\text{GaS}^{40}$  (полная картина)

нейтронов в  $\text{GaS}^{40}$ . Высокочастотным оптическим колебаниям,  $\nu > 5$  ТГц, соответствуют смещения атомов, связанных сильной ионно-ковалентной связью внутри слоев. Рис. 7 демонстрирует еще одну особенность спектра оптических фононов в слоистых кристаллах — существование низкочастотных оптических мод  $\nu \lesssim 1$  ТГц, которым соответствуют смещения слоев друг относительно друга целиком как жестких молекул. Низкие частоты, соответствующие межслоевым колебаниям, были обнаружены в спектрах комбинационного рассеяния света КРГ во многих слоистых кристаллах, например  $\text{As}_2\text{S}_3^{41,42}$ ,  $\text{MoS}_2^{43}$ ,  $\text{GaSe}^{44}$ ,  $\text{GaS}^{45}$ ,  $\text{InSe}^{46}$ . Проявлением двумерного характера фононного спектра слоистых кристаллов является слабая дисперсия высокочастотных оптических ветвей при распространении колебаний поперек слоев кристаллов (направление  $\Gamma - \Delta - A$ ; см. рис. 7).

Наличие двух типов связи в слоистых кристаллах хорошо иллюстрируется в экспериментах по влиянию всестороннего давления на спектры КРГ в слоистых кристаллах. Такие эксперименты были выполнены для  $\text{GaS}^{47}$ ,

GaSe<sup>47,48</sup>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>49</sup>, InS<sup>50</sup>, PbI<sub>2</sub><sup>51</sup>. На рис. 8 приведены результаты экспериментов по влиянию гидростатического давления на энергетическое положение линий КРГ в GaS. Общим для всех экспериментов такого рода, проведенных при комнатной температуре и давлениях, меньших 50 кбар, является то, что низкочастотные межслоевые оптические моды с давлением

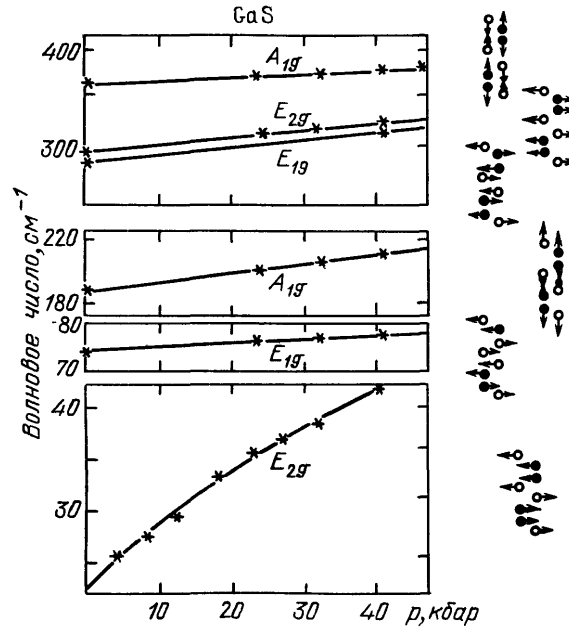


Рис. 8. Зависимость частот КР-активных мод в GaS от давления<sup>47</sup>. Справа приведены соответствующие векторы смещений

сдвигаются значительно быстрее, чем высокочастотные внутрислоевые. Величина коэффициента

$$\Gamma_{\omega} = \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dp},$$

характеризующего сдвиг, оказывается на порядок величины больше для межслоевых мод, чем для внутрислоевых. Заметим, что сравнивать значения коэффициентов  $\Gamma_{\omega}$  для однотипных мод в разных слоистых кристаллах следует, учитывая при этом разную их сжимаемость, а сравнение значений коэффициентов для разных мод одного и того же кристалла имеет смысл при учете различия сжимаемости всего кристалла и сжимаемости отдельного слоя.

Поведение сжимаемости слоистых кристаллов, обусловленное изменением упругих констант, определяет нелинейное поведение с давлением параметра  $\Gamma_{\omega}$  для межслоевой низкочастотной моды  $\omega \cong 23 \text{ см}^{-1}$  GaS (см. рис. 8). Еще более важным становится учет уменьшения сжимаемости с ростом давления при рассмотрении результатов экспериментов, проведенных при высоких давлениях,  $p \geq 50$  кбар. В<sup>52</sup> изучено поведение спектра оптических фононов в GaS при давлениях вплоть до 200 кбар при комнатной температуре. Оказывается, что при давлениях  $\sim 150$  кбар частота низкочастотной моды  $\omega \approx 23 \text{ см}^{-1}$  в GaS становится равной  $76 \text{ см}^{-1}$ . В рамках модели силовых постоянных это означает, что величины силовых констант, описывающих взаимодействие между слоями и внутри слоев, становятся равными. При 150 кбар GaS проявляет в этом смысле трехмерные свойства. Межслоевые

и внутрислоевые оптические колебания в слоистых кристаллах ведут себя по-разному и с изменением температуры. На рис. 9 приведены температурные зависимости частот двух КР-активных мод в GaS. Мода  $\omega_1$  соответствует межслоевому колебанию (см. рис. 8), мода  $\omega_2$  — внутрислоевому. Видно, что относительное изменение частоты межслоевой моды при изменении температуры происходит быстрее, чем изменение частоты внутрислоевой моды. В<sup>63</sup> оценена та доля полного изменения частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$  с температурой  $\eta$ , которая обусловлена тепловым расширением кристалла, т. е. непосредственно обусловлена изменением расстояний между атомами. Анализируя имеющиеся данные по температурному поведению частот оптических фононов в других слоистых кристаллах, а также в молекулярных кристаллах<sup>54</sup>, можно сделать вывод о наличии общей для указанных кристаллов закономерности поведения низкочастотных межслоевых или межмолекулярных колебаний и высокочастотных внутрислоевых или внутримолекулярных колебаний с температурой: вклад теплового расширения в полное изменение частоты межслоевого или межмолекулярного колебания составляет 70—80 %, в то время как внутрислоевые или внутримолекулярные колебания меняют свою частоту в результате теплового расширения лишь на 30—40 %. В табл. IV приведены результаты исследований температурного изменения частот КР-активных колебаний в слоистых и молекулярных кристаллах. Вклад теплового расширения в полное изменение частот с температурой определен из результатов экспериментов по влиянию всестороннего давления на спектры КРС слоистых кристаллов исследованию теплового расширения в них. При оценке вклада теплового расширения в изменение частот колебаний с температурой необходимо, как показывает анализ<sup>53</sup>, пользоваться результатами измерений, проведенных на одних и тех же образцах. Можно сделать вывод, что

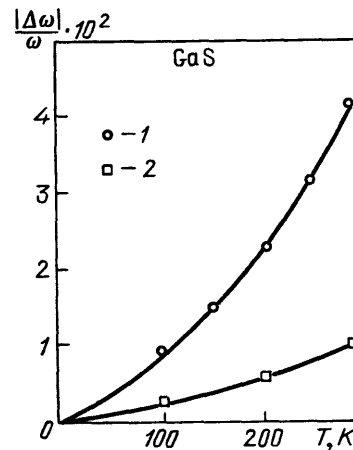


Рис. 9. Температурные зависимости частот КР-активных мод в GaS<sup>53</sup>.

1 —  $\omega = 23,2 \text{ см}^{-1}$ ; 2 —  $\omega = 190,1 \text{ см}^{-1}$

Таблица IV. Вклад теплового расширения в температурную зависимость частот оптических фононов в слоистых и молекулярных кристаллах

Кристалл	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\eta$
GaSe, GaS <sup>53</sup>	20; 22, межслоевое	0,75
	134; 188 внутрислоевое	0,4
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> <sup>54</sup>	39—65, межмолекулярное	0,78
	350, внутримолекулярное	0,27
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> <sup>54</sup>	46—125, межмолекулярное	1,5

температурные зависимости частот колебаний в слоистых и молекулярных кристаллах однотипны, что указывает на схожую природу сил связи в слоистых и молекулярных кристаллах.

Заканчивая рассмотрение особенностей колебательных и упругих свойств слоистых кристаллов, отметим, что эти особенности определяют необычное поведение физических явлений в указанных материалах. Одно из таких явлений — тепловое расширение — мы рассмотрим в следующем разделе.

### 3. ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ

#### 3.1. Анизотропия линейного теплового расширения графита и нитрида бора

Мы рассмотрели изменения, происходящие в фоновых спектрах и упругих свойствах слоистых кристаллов под давлением. В настоящем разделе мы будем пользоваться этими данными при описании теплового расширения в анизотропных телах.

Тензор линейного теплового расширения кристалла определяется выражением<sup>55</sup>

$$\alpha_{ik} = \left( \frac{\partial u_{ik}}{\partial T} \right)_p. \quad (3.1)$$

Воспользуемся вторым началом термодинамики в виде

$$dF = -s dT - u_{ik} d\sigma_{ik}; \quad (3.2)$$

здесь  $F$  (термодинамический потенциал),  $s$  (энтропия) отнесены к единице объема. Для тензора теплового расширения получим

$$\alpha_{ik} = - \frac{\partial^2 F}{\partial \sigma_{ik} \partial T}. \quad (3.3)$$

Термодинамический потенциал  $F$  запишем, рассматривая твердое тело как набор невзаимодействующих гармонических осцилляторов с частотами  $\omega_i$ .

Без учета энергии нулевых колебаний имеем

$$F = \frac{kT}{V} \sum_i \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\hbar \omega_i}{kT} \right) \right]. \quad (3.4)$$

Главные значения тензора  $\alpha_{ik}$  в кристалле с осевой симметрией примут вид

$$\begin{aligned} \alpha_{zz} &= - \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{V} \sum_i \frac{\hbar \partial \omega_i / \partial \sigma}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} \right], \\ \alpha_{xx} + \alpha_{yy} &= - \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{V} \sum_i \frac{\hbar \partial \omega_i / \partial p}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} \right]; \end{aligned} \quad (3.5)$$

здесь  $\sigma \equiv \sigma_{zz}$ ,  $p$  — напряжение, созданное всесторонним давлением в плоскости, перпендикулярной оси симметрии.

Формулы (3.5) записаны в так называемом квазигармоническом приближении. В таком рассмотрении предполагается, что частоты независимых осцилляторов могут меняться с давлением.

В одноосном кристалле с параметрами элементарной ячейки  $a$  и  $c$  производные частот по напряжению имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_i}{\partial \sigma} &= \frac{\partial \omega_i}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial \sigma} + \frac{\partial \omega_i}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial \sigma}, \\ \frac{\partial \omega_i}{\partial p} &= \frac{\partial \omega_i}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial p} + \frac{\partial \omega_i}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial p}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Подставим (3.6) в (3.5) и введем параметры Грюнайзена  $\gamma_{zz}$  и  $\gamma_{xx}$ . Они, в отличие от  $\Gamma_\omega$  (см. п. 2.3)), характеризуют относительные изменения частот,



при соответствующих удлинениях кристалла вдоль оси симметрии (ось  $C$ ) и в перпендикулярном направлении:

$$\gamma_{zz} = \frac{\sum_i \gamma_{zz, i} C_i}{\sum_i C_i} = -\frac{1}{C} \frac{\partial}{\partial T} \left[ \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln c} \right],$$

$$\gamma_{xx} = \gamma_{yy} = \frac{\sum_i \gamma_{xx, i} C_i}{2 \sum_i C_i} = -\frac{1}{2C} \frac{\partial}{\partial T} \left[ \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\hbar \omega_i / kT) - 1} \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln a} \right];$$
(3.7)

здесь  $C = \sum C_i$ ,  $C_i$  — вклад  $i$ -й моды в теплоемкость.

Изменение параметров ячейки с давлением  $\partial c / \partial \sigma$ ,  $\partial a / \partial \sigma$ ,  $\partial c / \partial p$  и  $\partial a / \partial p$  можно в рамках теории упругости выразить через упругие постоянные. Формулы для  $\alpha_{ik}$  приобретают удобный для анализа вид:

$$\alpha_{zz} = \frac{C}{V} \left[ \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2} \gamma_{zz} - \frac{2C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2} \gamma_{xx} \right],$$

$$\alpha_{xx} = \frac{C}{V} \left[ \frac{C_{33}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2} \gamma_{xx} - \frac{C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2} \gamma_{zz} \right].$$
(3.8)

Для одноосного слоистого кристалла обозначим  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \equiv \alpha_{\parallel}$  ( $\parallel$  слою в кристалле),  $\alpha_{zz} \equiv \alpha_{\perp}$  ( $\perp$  слою).

Экспериментально тепловое расширение изучают дилатометрическими методами. Используют как традиционные методы измерения длины с помощью кварцевого дилатометра или рентгеновских методов, так и методы лазерной интерференционной дилатометрии, емкостные методы и некоторые другие<sup>56,57</sup>.

Температурную зависимость теплового расширения пиролитического графита впервые наиболее подробно изучали в<sup>58</sup>. Рентгеновским методом определения параметров решетки была обнаружена широкая область температур, в которой  $\alpha_{\parallel}$  отрицательно, и установлена значительная анизотропия линейного расширения. В последующих экспериментах как рентгеновскими<sup>59-61</sup>, так и интерферометрическими методами<sup>62</sup> было подтверждено, что в области температур 20–650 К в графите  $\alpha_{\parallel}$  отрицательно. Было также обнаружено, что в нитриде бора<sup>63</sup> область соответствующих температур еще шире — вплоть до 850 К.

Отрицательное линейное расширение слоев графита свойственно материалу, различным образом приготовленному<sup>64</sup>, а также его интеркалированным соединениям<sup>65</sup>. На рис. 10 продемонстрированы кривые линейного теплового расширения графита и нитрида бора. Для того чтобы количественно рассмотреть температурную зависимость коэффициентов линейного расши-

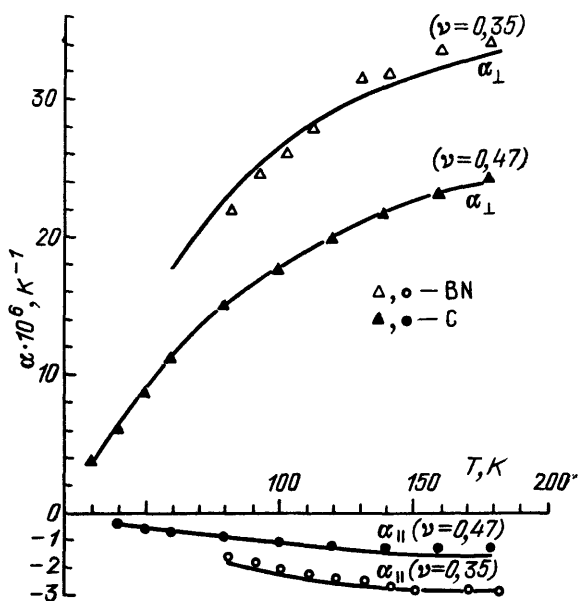


Рис. 10. Коэффициенты линейного расширения графита<sup>62</sup> и нитрида бора<sup>63</sup>.

Сплошные линии — расчет<sup>69,70</sup>

рения в рамках формул (3.8), необходимо располагать законом дисперсии фононных ветвей, знать, как ведут себя соответствующие частоты при наличии давления, располагать данными о теплоемкости. Обсудим возможную природу отрицательного теплового расширения в анизотропных кристаллах, используя выражение (3.8) и следуя<sup>66,67</sup>. Отрицательное значение  $\alpha_{||}$  в графите связывается с доминирующей ролью второго члена в формуле (3.8). Фактически предполагается, что боковое сжатие, вызванное сильным расширением в направлении, перпендикулярном слоям, много больше, чем величина расширения слоев при увеличении температуры. Последнее утверждение, с учетом сильной анизотропии,  $C_{33}, (C_{11} + C_{12}) \gg 2C_{13}^2$ , позволяет представить (3.8) в виде

$$\begin{aligned}\alpha_{\perp} &\approx \frac{C}{V} \gamma_{zz} \frac{1}{C_{33}}, \\ \alpha_{||} &\approx - \frac{C}{V} \gamma_{zz} \frac{C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) C_{33}}.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Отсюда

$$\frac{|\alpha_{||}|}{\alpha_{\perp}} \approx \frac{C_{13}}{C_{11} + C_{12}}. \quad (3.10)$$

Стоящее в правой части равенства (3.10) отношение есть коэффициент Пуассона в кристалле гексагональной симметрии, который характеризует изменение размеров кристалла в плоскости слоев при приложении давления вдоль оси симметрии. При комнатной температуре в графите  $|\alpha_{||}|/\alpha_{\perp} = 0,04$ , а  $C_{13}/(C_{11} + C_{12}) = 0,01$ . Роль бокового сжатия, обусловленного расширением кристалла вдоль оси  $c$ , весьма мала.

Таким образом, существование в графите широкой области температур, при которой при нагревании кристалл сжимается, нельзя объяснить пуассоновским сжатием. Необходимо предположить отрицательность  $\gamma_{xx}$ . Последнее означает, что при нагревании полная энергия кристалла стремится минимизироваться за счет уменьшения частот колебаний, вызванного не увеличением размеров кристалла, как в большинстве случаев, а их уменьшением. Прежде чем перейти к рассмотрению такого случая более подробно, обсудим совокупность имеющихся в литературе данных о тепловом расширении слоистых полупроводников.

### 3.2. Тепловое расширение слоистых полупроводников

Несмотря на большое количество известных сегодня слоистых полупроводников, коэффициенты теплового расширения измерены в широкой температурной области лишь для немногих кристаллов. Наиболее полно изучены зависимости  $\alpha_{||}(T)$ ,  $\alpha_{\perp}(T)$  для полупроводников группы  $A^3B^6$ . Впервые в<sup>68</sup> с использованием кварцевого дилатометра изучено тепловое расширение крупных образцов GaSe, GaS и InSe размерами до 30 мм. В<sup>69,70</sup> проводили аналогичные исследования образцов размерами до 5 мм интерференционным методом. На рис. 11 представлены температурные зависимости  $\alpha_{||}$ ,  $\alpha_{\perp}$ , построенные для сульфида галлия по данным<sup>68,69</sup>. В то время как кривые, полученные в<sup>69,70</sup>, демонстрируют значительную анизотропию теплового расширения, а в области температур 30–50 К отрицательны  $\alpha_{||}$ , данные, полученные в<sup>68</sup>, свидетельствуют о малой анизотропии; коэффициенты  $\alpha_{||}$  положительны. Малая анизотропия линейного расширения скорее всего свидетельствует о том, что большие образцы, использованные для измерений в<sup>68</sup>, содержали разориентировку слоев и дефекты стыковки. На рис. 12 приведены данные для селенидов галлия и индия, которые также характеризуются анизотропией  $\alpha$  и отрицательным  $\alpha_{||}$  в области 30–50 К.

Имеются данные о тепловом расширении йодистого кадмия<sup>71</sup> (рис. 13), характеризующегося монотонным ходом и положительными значениями  $\alpha_{||}$  и  $\alpha_{\perp}$ .

Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения трехкомпонентных кристаллов  $\text{TlInS}_2$  и  $\text{TlGaS}_2$  приведены на рис. 14<sup>69,72</sup>. Для

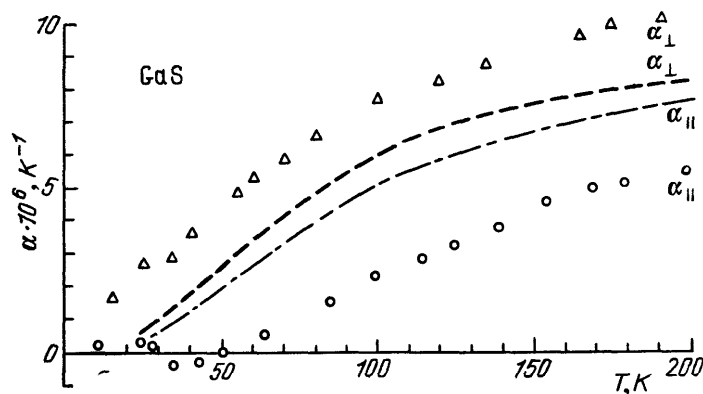


Рис. 11. Коэффициенты линейного расширения  $\text{GaS}$ <sup>69</sup>. Штриховая и штрихпунктирная кривые — данные работы<sup>68</sup>

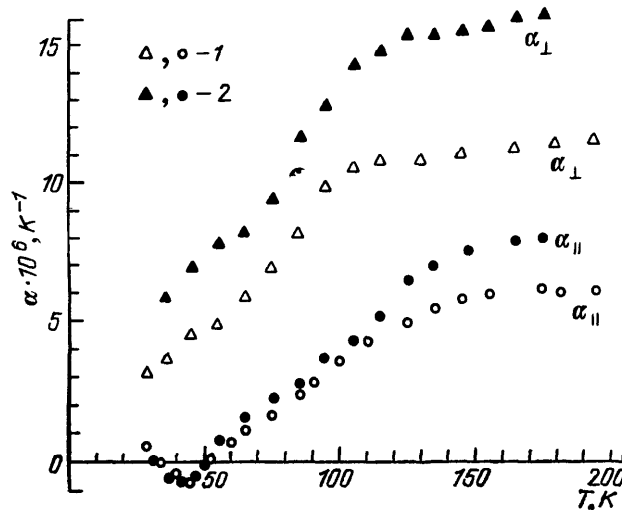


Рис. 12. Тепловое расширение  $\text{GaS}$  (1) и  $\text{InSe}$  (2)<sup>69,70</sup>

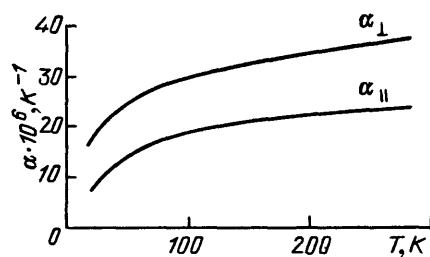


Рис. 13. Тепловое расширение  $\text{CdI}_2$ <sup>71</sup>

этих кристаллов  $\alpha_{||} > 0$ , аномалия  $\alpha_{\perp}$  в  $\text{TlInS}_2$  при 200 К связывается со структурными фазовыми переходами.

Фазовые переходы, связанные с существованием волн зарядовой плотности, характеризуют кривые температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения полупроводников типа  $\text{TaSe}_2$ <sup>73,74</sup>. Мы не будем об-

суждать природу теплового расширения в этих кристаллах. Что же касается остальных экспериментов, то можно обратить внимание на следующее. Анизотропия теплового расширения характерна для кристаллов, у которых велика и анизотропия упругих констант. Область отрицательного теплового

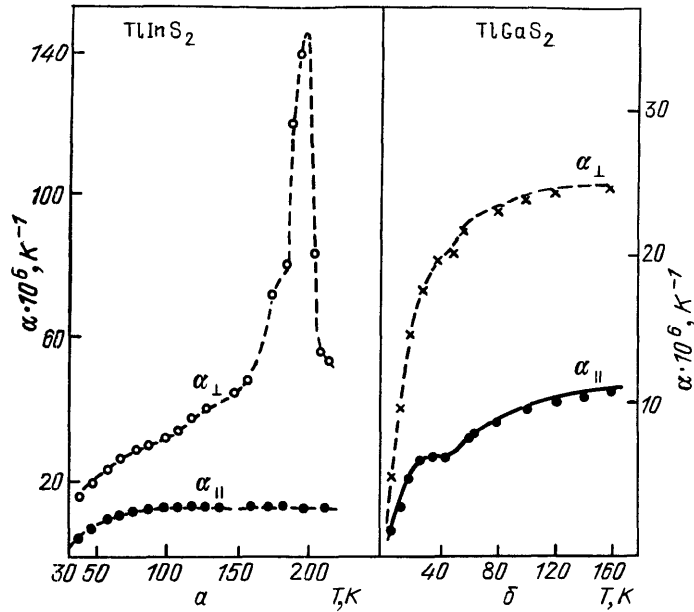


Рис. 14. Тепловое расширение  $\text{TlInS}_2$ <sup>69</sup> (а) и  $\text{TlGaS}_2$ <sup>72</sup> (б)

расширения характерна для кристаллов, упругие свойства которых сильно анизотропны.

В следующем разделе мы обсудим природу температурной зависимости коэффициентов линейного расширения графита и слоистых полупроводников группы  $\text{A}^3\text{B}^6$  в рамках теории тепловых свойств сильно анизотропных кристаллов.

### 3.3. Природа отрицательного теплового расширения слоистых кристаллов. Мембранный эффект Лифшица

Приступая к расчету коэффициентов линейного расширения сильно анизотропного кристалла, запишем законы дисперсии для акустических волн (2.9) в виде, предложенном И. М. Лифшицем:

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &= c_1^2 (k_x^2 + k_y^2) + c^2 \eta^2 k_z^2, \\ \omega_2^2 &= c_2^2 (k_x^2 + k_y^2) + c^2 \eta^2 k_z^2, \\ \omega_3^2 &= c^2 \eta^2 (k_x^2 + k_y^2) + c^2 \xi^2 k_z^2 + \gamma^2 (k_x^2 + k_y^2)^2;\end{aligned}\tag{3.11}$$

в (3.11)

$$\begin{aligned}c_1^2 &= \frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}, \quad c_2^2 = \frac{C_{11}}{\rho}, \quad c^2 = \frac{2c_1^2 c_3^2}{c_1^2 + c_2^2}, \\ \eta^2 &= \frac{C_{44}}{\rho c^2}, \quad \xi^2 = \frac{C_{33}}{\rho c^2},\end{aligned}$$

$\xi, \eta$  — малые параметры ввиду сильной анизотропии упругих свойств. Величина  $\gamma$ , характеризующая изгибную жесткость, оценена в<sup>2</sup> исходя из пред-

положения, что предельные частоты изгибных колебаний не могут превышать самые большие частоты акустического спектра:

$$\gamma \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 = \nu c \frac{\pi}{a}, \quad \gamma = \frac{cav}{\pi}; \quad (3.12)$$

здесь  $\pi/a$  — максимальное значение волнового вектора, а  $\nu$  — подгоночный параметр, меньший 1. Используя данные об упругих постоянных графита (см. табл. II), экспериментальные результаты, приведенные на рис. 5, можно описать, выбрав  $\nu = 0,47$ .

Из законов дисперсии (3.11) следует, что изгибным колебаниям соответствует максимальная плотность состояний и они вносят преобладающий вклад в тепловые свойства при достаточно низких температурах. К примеру, при малых значениях  $k_x, k_y$ , когда членом  $\sim (k_x^2 + k_y^2)^2$  можно пренебречь, функция плотности состояний имеет вид

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_1^2 \eta} + \frac{1}{c_2^2 \eta} + \frac{1}{c^2 \eta^2 \xi} \right). \quad (3.13)$$

Ввиду малости  $\eta$  и  $\xi$  наибольшая плотность состояний соответствует изгибной ветви. Это обстоятельство оказывается важным при рассмотрении тепловых свойств сильно анизотропных кристаллов.

Перейдем к расчету коэффициентов линейного расширения. Выражение (3.5) для компонент тензора теплового расширения перепишем, интегрируя по волновому вектору внутри зоны Бриллюэна и учитывая только вклад изгибной ветви:

$$\alpha_{\perp} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_{-\mathbf{k}_m}^{+\mathbf{k}_m} \frac{\hbar \partial \omega_3^2 / \partial \sigma}{2\omega_3 [\exp(\hbar \omega_3 / kT) - 1]} d^3 \mathbf{k},$$

$$\alpha_{\parallel} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\partial}{\partial T} \int_{-\mathbf{k}_m}^{+\mathbf{k}_m} \frac{\hbar \partial \omega_3^2 / \partial p}{2\omega_3 [\exp(\hbar \omega_3 / kT) - 1]} d^3 \mathbf{k}. \quad (3.14)$$

Учитывая закон дисперсии (3.11), выражение для  $\alpha_{\perp}$  можно привести к виду

$$\alpha_{\perp} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial T} \int_{-\mathbf{k}_m}^{+\mathbf{k}_m} \frac{\hbar \left[ (k_x^2 + k_y^2) \frac{\partial C_{44}}{\partial \sigma} + k_z^2 \frac{\partial C_{33}}{\partial \sigma} + (k_x^2 + k_y^2)^2 \frac{\partial (\rho \gamma^2)}{\partial \sigma} \right]}{2\rho \omega_3(\mathbf{k}) [\exp(\hbar \omega_3(\mathbf{k}) / kT) - 1]} d^3 \mathbf{k}. \quad (3.15)$$

Для расчетов необходимо располагать, кроме величин упругих констант, их производными по давлению. Причем нужно иметь данные о влиянии одноосного давления на величину упругих постоянных  $C_{44}, C_{33}, C_{11}, C_{12}$ . Значения упругих констант  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{44}$  для графита приведены в табл. II, данные о влиянии одноосного давления на величины компонент тензора упругости в слоистых кристаллах практически отсутствуют. Воспользуемся табл. III, в которой собраны результаты экспериментов по влиянию всестороннего сжатия на упругие константы слоистых кристаллов. Правомочность использования данных по гидростатическому давлению обусловлена тем, что в кристаллах со слабой связью между слоями уменьшение межatomных расстояний при сжатии вдоль оси  $c$  такое же, как и при гидростатическом давлении. Данные табл. II и III свидетельствуют, что  $\partial C_{44} / \partial \sigma \ll \partial C_{33} / \partial \sigma$ . Более того, ввиду слабой связи между слоями уменьшение межслоевых расстояний при давлении  $p \parallel c$  должно слабо влиять на величины «внутрислоевых» упругих констант. Неравенства  $\partial C_{11} / \partial \sigma, \partial C_{12} / \partial \sigma \ll \partial C_{33} / \partial \sigma$  можно считать выполняющимися. С учетом выполнения указанных неравенств при вычислениях  $\alpha_{\perp}$  можно в числителе выражения (3.15) оставить только второй член

и свести число подгоночных параметров к двум:  $\partial C_{33}/\partial\sigma$  и  $\nu$ . Выбрав  $\nu = 0,47$  и  $\partial C_{33}/\partial\sigma = -16,5$ , можно хорошо описать экспериментальные данные для графита<sup>70,75</sup>, рис. 10. Значение  $\nu = 0,47$ , как уже отмечалось, соответствует законам дисперсии акустических волн в графите, а значение  $\partial C_{33}/\partial\sigma = -16,5$  хорошо согласуется с экспериментальными данными табл. II и III (знак «—» соответствует росту  $C_{33}$  при сжатии).

Целесообразно отметить, что, как показали расчеты, в области температур до 200 К изменение упругой константы  $C_{44}$  в пределах  $0,04 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>  $\leq C_{44} \leq 0,2 \cdot 10^{11}$  дин/см<sup>2</sup> слабо влияет на величину  $\alpha_{\perp}$ , последняя меняется всего на несколько процентов. Дело в том, что в указанном температурном интервале в выражении закона дисперсии для изгибных волн членом  $\left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)(k_x^2 + k_y^2)$  можно пренебречь.

Температурную зависимость  $\alpha_{\perp}(T)$  в нитриде бора также удастся удовлетворительно описать, используя упругие параметры графита и выбрав  $\nu = 0,35$ <sup>70,75,76</sup> (см. рис. 10).

Несколько по-другому обстоит дело с расчетами  $\alpha_{\parallel}$  в графите и нитриде бора. В<sup>70,75</sup> при вычислении  $\alpha_{\parallel}(T)$  в графите и нитриде бора авторы воспользовались представлением о «мембранном эффекте». Идея этого эффекта впервые была сформулирована И. М. Лифшицем в 1952 г.<sup>2</sup> Проявление эффекта в тепловом расширении заключается в том, что при возбуждении в слоистом кристалле изгибных акустических волн в области температур, где вклад таких волн в тепловые свойства кристалла превалирует, размеры кристалла вдоль слоев уменьшаются без изменения расстояний между соседними атомами в слое, и, таким образом,  $\alpha_{\parallel} < 0$ .

Из (3.14) следует, что знак  $\alpha_{\parallel}$  определяется знаком производной  $\partial\omega_i/\partial p$ . При низких температурах, как уже указывалось, вклад изгибных волн в тепловые свойства превалирует и знак производной будет определять  $\partial\omega_3/\partial p$ .

Когда к кристаллу приложено давление, растягивающее слои, последние становятся подобными мембранам — тонким, растянутым пластинкам. В мембране (как и в натянутой струне) силы, возникающие при смещении атомов в направлении, перпендикулярном мембране, определяются главным образом величиной продольного растяжения<sup>34,35</sup>. Частоты поперечных колебаний в мембране (струне) пропорциональны корню квадратному из возрастающей силы.

Для мембраны закон дисперсии для колебаний изгибного типа имеет вид

$$\omega^2 \approx \frac{p}{\rho} \kappa^2;$$

здесь  $p = F/l$ ,  $F$  — всесторонняя растягивающая сила,  $l$  — периметр мембраны,  $\kappa^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Сказанное позволяет закон дисперсии для изгибной ветви написать в виде<sup>2</sup>

$$\omega_3^2 = c^2 \eta^2 \kappa^2 + c^2 \xi^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4 + \frac{p}{\rho} \kappa^2. \quad (3.16)$$

Вычислим производную  $\partial\omega_3/\partial p$  для растянутого слоя:

$$\frac{\partial\omega_3}{\partial p} = \frac{1}{2\omega_3} \left[ \kappa^2 \frac{\partial(c^2 \eta^2)}{\partial p} + k_z^2 \frac{\partial(c^2 \xi^2)}{\partial p} + \kappa^4 \frac{\partial\gamma^2}{\partial p} + \kappa^2 \frac{1}{\rho} \right]. \quad (3.17)$$

Первыми двумя членами в уравнении (3.17) можно пренебречь, поскольку изменение межслоевых постоянных мало при растяжении слоя. Тогда, при учете значения  $\gamma^2 = c^2 a^2 \nu^2 / \pi^2$ ,  $\partial\omega_3/\partial p$  примет вид

$$\frac{\partial\omega_3}{\partial p} = \frac{\kappa^2}{2\rho\omega_3} \left[ 1 + \frac{\nu^2}{\pi^2} (a\kappa)^2 \frac{\partial(\rho c^2)}{\partial p} \right]. \quad (3.18)$$

Величина  $\partial(\rho c^2)/\partial p$  определяется зависимостью внутрислоевых констант от давления и имеет порядок величины 10. Учитывая, что в длинноволновом приближении  $ak \ll 1$  и  $\nu < 1$ , можно записать

$$\frac{\partial \omega_3}{\partial p} \approx \frac{\kappa^2}{2\rho\omega_3} > 0. \quad (3.19)$$

Эффект возрастания частот «изгибных» колебаний при растяжении И. М. Лифшиц назвал «мембранным эффектом».

Поскольку  $\partial\omega_3/\partial p$  оказывается положительным, коэффициент  $\alpha_{\parallel}$  будет иметь отрицательный знак. Воспользовавшись выражениями (3.19) для расчета  $\alpha_{\parallel}(T)$  и значениями  $\nu = 0,47$  для графита и  $\nu = 0,35$  для нитрида бора, удается удовлетворительно описать имеющийся эксперимент (см. рис. 10). Таким образом, особенности теплового расширения графита и нитрида бора обусловлены наличием «изгибных» волн, свойственных акустическому спектру сильно анизотропного кристалла. Изгибные волны приводят к отрицательному линейному расширению в плоскости слоя из-за «мембранного эффекта».

Обсудим теперь, какова может быть роль «мембранного эффекта» в тепловом расширении других слоистых кристаллов. Остановимся прежде всего на наиболее изученной группе полупроводников со структурой селенида галлия. Кривые зависимостей  $\alpha_{\parallel}(T)$ ,  $\alpha_{\perp}(T)$  приведены на рис. 11, 12. Температурное поведение величин  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  для GaSe, GaS, InSe имеет общий характер: зависимость  $\alpha_{\parallel}(T)$  проходит через область отрицательных значений  $\alpha_{\parallel}$  в интервале температур 30–50 К; выше 50 К во всех кристаллах  $\alpha_{\parallel}$  становится положительным и перестает зависеть от температуры при  $T \geq 150$  К.

Природу отрицательного теплового расширения слоистых бинарных полупроводников типа  $A^3B^6$  обсудим, следуя<sup>75</sup>, на примере сульфида галлия, кристалла, характеризующегося наибольшей анизотропией упругих констант в ряду его структурных аналогов (табл. II). Акустический спектр сульфида галлия имеет те же особенности, что и спектр графита (см. рис. 5, 6)<sup>17</sup>. Анизотропия упругих постоянных в GaS, GaSe и InSe выражена не столь ярко,

как в графите (см. табл. II). Связь внутри слоев в графите много сильнее. Теперь при расчетах теплового расширения вкладом ветвей  $\omega_1$  и  $\omega_2$  нельзя пренебрегать. Это утверждение легко проверить, воспользовавшись выражением для плотностей состояний (3.13). Рассмотрение природы теплового расширения сульфида галлия и его аналогов требует учета ветвей  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Авторы<sup>75</sup> провели такие вычисления, используя данные табл. II и воспользовавшись значениями  $\nu = 0,6$ ;  $dC_{11}/dp = -16$ . Рис. 15 демонстрирует удовлетворительное согласие между экспериментом и численным расчетом. По-видимому, наличие в узкой температурной области отрицательных значений коэффициентов линейного расширения  $\alpha_{\perp}$  в сульфиде галлия и его аналогах можно связать с проявлением «мембранного эффекта». При дальнейшем повышении температуры вклад мод  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , связанных с внутрислоевыми колебаниями атомов, возрастает, значения  $\alpha_{\parallel}$  становятся положительными. Положительный вклад ветвей  $\omega_1$  и  $\omega_2$  обусловлен знаком производной

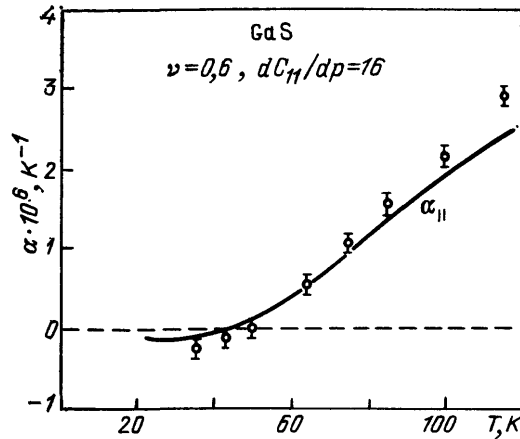


Рис. 15. Зависимость от температуры  $\alpha_{\parallel}$  в GaS<sup>69</sup>.  
Сплошная кривая — расчет

$\partial\omega_{1(2)}/\partial p$ , при растяжении кристалла упругие внутрисловные постоянные уменьшаются. В рамках сказанного становится ясно, что в слоистых кристаллах, анизотропия которых еще более слабая, чем в сульфиде галлия, область отрицательных значений  $\alpha_{\parallel}$  может и не наблюдаться (например, в  $\text{PbI}_2$  и его аналогах). Отрицательное линейное расширение, обусловленное «мембранным эффектом», может не наблюдаться и в сильно анизотропных кристаллах, если по той или иной причине велика изгибная жесткость слоев. В этом случае изгибные волны будут возбуждаться в области достаточно высоких температур, когда велика роль оптических колебаний. Такая ситуация может иметь место в тройных полупроводниках типа  $\text{TlGaS}_2$ . Наконец, заметим, что мембранный эффект может иметь место в любом сильно анизотропном кристалле либо обуславливая отрицательные значения  $\alpha_{\parallel}$ , либо занижая значение величины соответствующих компонент тензора. С этой точки зрения следует анализировать экспериментальные данные о тепловом расширении теллура, цинка<sup>77,78</sup> и т. д.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЗОННУЮ СТРУКТУРУ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

##### 4.1. Зонная структура слоистых полупроводников

К настоящему времени зонная структура рассчитана для ограниченного числа слоистых полупроводников. По-видимому, наиболее детальные расчеты проведены методом эмпирического псевдопотенциала для полупроводниковых кристаллов группы  $\text{A}^3\text{B}^6$ <sup>79-81</sup>. В последнее время появились данные

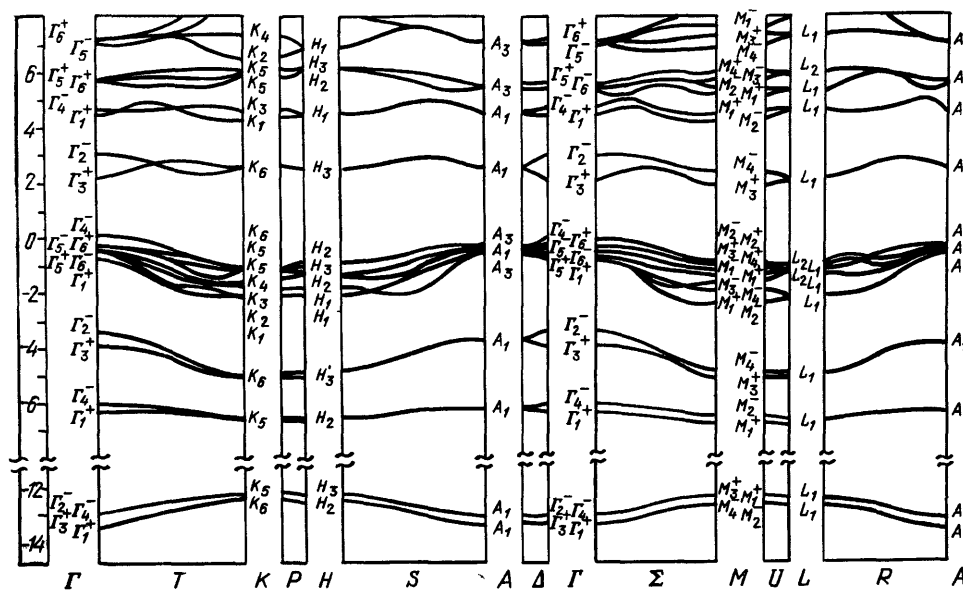


Рис. 16. Зонная структура  $\beta\text{-GaSe}$ <sup>79</sup>

о зонной структуре слоистых кристаллов  $\text{A}^4\text{B}^6$ <sup>82</sup>. Первые расчеты зонной структуры  $\text{GaSe}$ , выполненные в двумерном приближении около 20 лет назад<sup>83-89</sup>, хорошо описывают порядок расположения состояний в валентной зоне и энергетические зазоры между экстремумами зон. Однако полная картина оптических переходов, их поляризационные особенности, наконец, представления о распределении электронной плотности в слоистом кристалле были получены при рассмотрении реальной трехмерной кристаллической структуры селенида галлия<sup>79</sup>. Рассматривался  $\beta\text{-GaSe}$  пространственной группой симметрии  $D_{6h}^4$ , рис. 16. Потолком валентной зоны, согласно такой



схеме, оказывается при  $K = 0$  состояние  $\Gamma_4^-$ . Зона проводимости имеет два минимума в центре зоны Бриллюэна  $\Gamma_3^+$  и на краю  $M_3^+$ . Дальнейшие эксперименты<sup>85</sup> показали, что энергии этих минимумов весьма слабо отличаются. Прямые и непрямые переходы разрешены для электрического вектора ориентации  $E \parallel c$ . Переходы  $E \parallel c$  становятся разрешенными в результате межзонного смешивания состояний  $\Gamma_4^-$  и  $\Gamma_{5,6}^+$ , обусловленного спин-орбитальным взаимодействием.

Важным обстоятельством является трехмерный характер прямых экситонов в селениде галлия. Экспериментальные исследования<sup>85-87</sup> показали, что экситонная серия в GaSe хорошо описывается трехмерной зависимостью

$$E_n = -Rn^{-2} \quad (n = 1, 2, 3),$$

а не двумерной

$$E_n = -R \left( n + \frac{1}{2} \right)^{-2} \quad (n = 0, 1, 2, 3).$$

Анизотропия эффективных масс электронов и дырок в селениде галлия  $m_{\parallel}/m_{\perp}$  (значок  $\parallel$  означает вдоль слоев,  $\perp$  — поперек) оказалась небольшой<sup>1</sup>. Зонная структура селенида индия не отличается от описанной зонной схемы GaSe с учетом отличия ширин запрещенных зон: для селенида галлия при 4,2 К  $E_g^{\text{пр}} = 2,132$  эВ, а для InSe  $E_g^{\text{пр}} = 1,36$  эВ<sup>88-90</sup>.

Сульфид галлия — кристалл более широкозонный:  $E_g^{\text{непр}} = 2,36$  эВ, а величина  $E_g^{\text{пр}} = 3,08$  эВ<sup>91</sup>. Тем не менее общая картина оптических переходов во всех кристаллах весьма похожа. Отличительной особенностью зонной схемы всех трех кристаллов является наличие зон двух типов: 1) волновые функции которых концентрируются в основном вокруг и между атомов металла внутри отдельного слоя; 2) волновые функции которых включают  $p_z$ -орбиты, расположенных на границе соседних слоев атомов Se, вследствие чего сосредоточены в пространстве между отдельными слоями.

Состояния первого типа имеют малую «ширину» в направлении вдоль  $k_z$  гексагональной зоны Бриллюэна, такие зоны двумерны и являются, как показали теоретические расчеты, валентными зонами ( $\Gamma_{5,6}^+$ ). Однако наивысшая валентная зона и наинизшая зона проводимости при  $K = 0$  в GaS, GaSe и InSe — трехмерные зоны, поскольку формируются при значительном участии  $p_z$ -орбиталей селена или серы. Существование двумерных и трехмерных зон в слоистых кристаллах, так же как и справедливость вычислений<sup>79</sup>, была доказана при использовании получившего в последние годы широкое распространение метода фотоэмиссии с угловым разрешением<sup>92-95</sup>.

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>79</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  $k_z$  ( $\sim 0,3$  эВ). Эти состояния проявляют главным образом  $p_{x,y}$ -характер (см. рис. 16). Степень примешивания  $p_z$ -подобных зарядов, локализованных вокруг атомов Se, определяет различную величину дисперсии для более глубоких состояний  $\Gamma_3^+$ ,  $\Gamma_3^-$  и  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_4^-$ .

На примере селенида галлия и его аналогов мы попытались продемонстрировать, что в слоистых кристаллах электронные состояния могут быть как двумерными, так и трехмерными. 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 величины упругих постоянных, характеризующих межслоевые колебания (см. 1).

В то же время слабо перекрывающиеся между отдельными слоями орбитали металла и  $p_{x,y}$ -орбитали халькогенов формируют электронную плотность, соответствующую сильно анизотропным и двумерным состояниям; величина и распределение сосредоточенной между отдельными атомами слоя плотности электронного заряда характеризует высокие частоты внутрислоевых фононных мод.

Еще одной важной особенностью электронных спектров слоистых кристаллов является то обстоятельство, что в кристалле, элементарная ячейка которого содержит два слоя, состояния носят парный характер, межслоевое взаимодействие приводит к расщеплению зон на пары. В изображенной на рис. 16 схеме это зоны, имеющие различную четность относительно операции инверсии (например,  $\Gamma_4^-$  и  $\Gamma_1^+$ ;  $\Gamma_3^-$  и  $\Gamma_2^-$ , и т. д.). Парный характер состояний свойствен электронным спектрам и других слоистых полупроводников, например GeSe и его аналогов.

Наличие двух типов состояний, расщепление зон межслоевым взаимодействием в электронной структуре обуславливает интерес к изучению влияния давления, как всестороннего, так и одноосного, на различные свойства слоистых кристаллов. Прикладывая давление, варьируя расстояния между слоями, можно менять межслоевое взаимодействие и установить, в какой мере оно определяет характер электронного спектра того или иного слоистого полупроводника. В последующих разделах мы обсудим результаты влияния давления на оптические свойства некоторых полупроводников со слоистым типом кристаллической решетки.

#### 4.2. Влияние гидростатического давления на оптические спектры слоистых полупроводников

Рассмотрим результаты экспериментальных исследований влияния всестороннего сжатия на экситонные спектры полупроводников типа селенида галлия, зонная структура которых обсуждалась достаточно подробно в предыдущем разделе. Такие эксперименты проводились в основном двумя группами физиков<sup>96–103</sup>, использовавшими похожие экспериментальные методы. Тонкие, ~10–16 мкм, сколотые с массивных блоков кристаллы селенида и сульфида галлия помещались в камеру высокого давления, снабженную сапфировыми окнами; в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь метанол-этанола или полисилоксановая жидкость, при низких температурах (77 К) использовался гелий. Давление измерялось либо при помощи датчиков давления, либо по сдвигу линии излучения эталона под лазерным возбуждением.

На рис. 17, а приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения GaSe в области энергий прямых экситонных переходов, зарегистрированные при различных давлениях, при комнатной температуре. На рис. 18, а приведены аналогичные зависимости для GaS, в этом случае эксперимент проводился при 77 К.

На рис. 17, а и 18, а хорошо заметно изменение величины коэффициента поглощения в максимуме экситонного пика в GaSe и GaS.

Причина такого поведения, по-видимому, связана с изменением при приложении давления величины межзонного смешивания зоны  $\Gamma_4^-$  ( $p_z$ -характер) с группой двумерных зон  $\Gamma_{5,6}^{(\pm)}$ , обладающих  $p_{x,y}$ -характером. Различная анизотропия этих зон, их различная симметрия, предопределяет различие соответствующих деформационных потенциалов.

Хорошо заметен сдвиг энергетического положения максимума экситонного пика в длинноволновую сторону (см. рис. 17, б и 18, б). Регистрируемый в таких экспериментах энергетический сдвиг следует считать результатом изменения с давлением величины запрещенной зоны, а не изменением энергии связи экситона. Действительно, поскольку энергия связи определя-

ется главным образом диэлектрической проницаемостью и эффективной массой, малое изменение указанных параметров практически не скажется на энергии связи экситона.

Уменьшение ширины запрещенной зоны в результате приложения давления находит свое объяснение в рамках зонной структуры, представленной

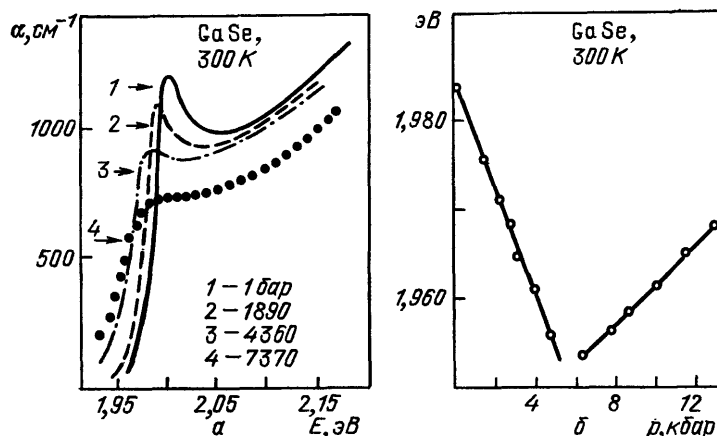


Рис. 17. *a* — Спектры экситонного поглощения GaSe при различных значениях гидростатического давления<sup>98</sup>. *б* — Зависимость энергии экситонного состояния  $E$  от давления (*б*)<sup>98</sup>

на рис. 16. Уже отмечалось, что одной из особенностей зонной структуры слоистых кристаллов типа GaSe является парный характер зон, обусловленный

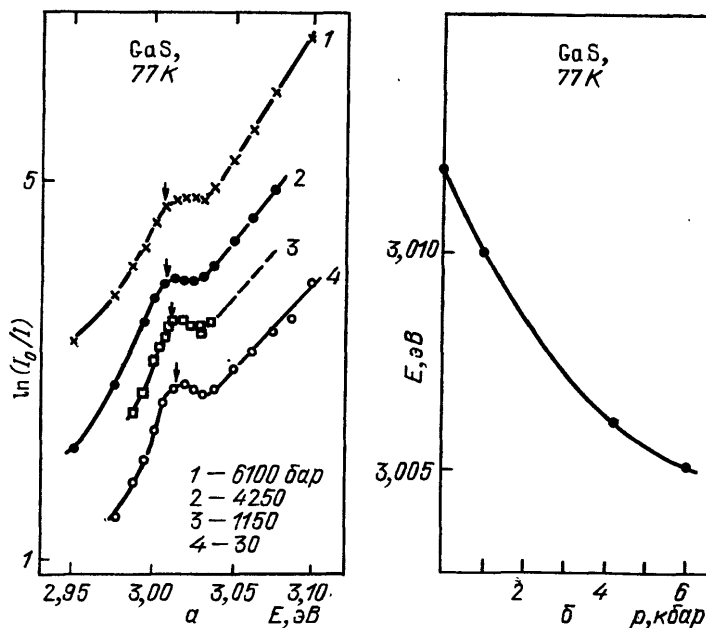


Рис. 18. *a* — Спектры экситонного поглощения GaS при различных значениях гидростатического давления<sup>102</sup>. *б* — Зависимость энергии экситонного состояния от давления<sup>102</sup>

межслоевым взаимодействием. В  $\beta$ -GaSe и GaS два слоя формируют элементарную ячейку таким образом, что их можно совместить, используя операцию инверсии. Это означает, что каждое энергетическое состояние в уединенном слое расщепляется на два в кристалле (такое расщепление в молекулярных кристаллах носит название Давыдовского, или расщепления фактор-

группы <sup>104</sup>). Увеличивая взаимодействие между слоями, например прикладывая давление, можно добиться роста величины расщепления. Зона проводимости в GaSe и GaS (Г-точка) является нижней компонентой дублета  $\Gamma_3^+$  и  $\Gamma_2^-$ , валентная зона, наоборот, — верхняя компонента дублета  $\Gamma_4^-$  и  $\Gamma_1^+$ . Рис. 19 демонстрирует природу длинноволнового сдвига экситонных переходов с  $K = 0$  в GaSe и GaS при приложении давления.

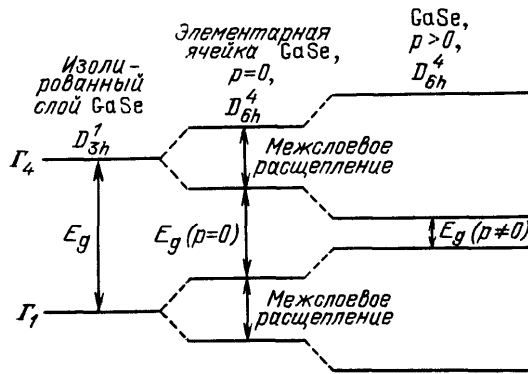


Рис. 19. Схема сдвига зон в слоистом кристалле под давлением  
1 —  $p = 0$ ; 2 —  $p \parallel c$ ; 3 —  $p \perp c$

мированную при участии  $p_z$ -орбиталей атомов, расположенных на границе слоев. В  $\text{HfS}_2$  потолок валентной зоны формируется при значительной примеси  $p_z$ -орбиталей серы, в  $\text{SnS}_2$  и  $\text{SnSe}_2$  обе зоны проводимости и валентная включают  $p_z$ -орбиты S и Se <sup>109,110</sup>. В каждом случае изменение межслоевого расстояния существенно сдвигает по энергии зоны, электронные плотности которых расположены между слоями.

Изложенный выше общий подход к объяснению барических коэффициентов ряда слоистых кристаллов, несомненно, не является универсальным. В полупроводниках, на краю поглощения которых будут располагаться электронные состояния другой, чем в GaSe, природы, величины и знаки барических коэффициентов  $\partial E_g / \partial p$  могут быть самыми различными. Характерными примерами в этом смысле являются кристаллы  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  и некоторые другие. В этих кристаллах главный вклад в состояния на краю поглощения вносят атомы металла, находящегося внутри слоев <sup>109,111,112</sup>. Барические коэффициенты  $\partial E_g^{\text{np}} / \partial p$  в этих кристаллах при гидростатическом давлении и 300 К оказываются положительными в  $\text{CdI}_2$  и  $\text{MoS}_2$  и отрицательными в  $\text{PbI}_2$  <sup>105,113–115</sup>.

Из данных, приведенных в табл. V, следует, что в GaSe (GaS) и  $\text{SnSe}_2$  ( $\text{SnS}_2$ ) отрицательные барические коэффициенты характерны и для непрямых переходов. Если знак  $\partial E_g^{\text{непр}} / \partial p$  не вызывает удивления, то большие по сравнению с  $\partial E_g^{\text{пр}} / \partial p$  значения величин  $\partial E_g^{\text{непр}} / \partial p$  трудно понять исходя из зонной структуры этих полупроводников.

Вызывают определенные трудности и объяснения особого вида зависимостей барических коэффициентов в GaSe и GaS от давления. На рис. 17, б и 18, б приведены зависимости от величины давления сдвига энергии экситонного максимума поглощения (для  $K = 0$ ) в GaSe и GaS, полученные в <sup>98,102</sup>, соответственно. Хорошо заметен эффект смены знака барического коэффициента  $\partial E_g^{\text{np}} / \partial p$  в GaSe и резкая зависимость величины  $\partial E_g^{\text{np}} / \partial p$  от давления в GaS.

Обсуждая результаты экспериментальных исследований, выполненных с использованием методики всестороннего сжатия, трудно сделать выводы о причинах зависимости  $\partial E_g^{\text{np}} / \partial p$  от давления в слоистых кристаллах. Мы вернемся к этому вопросу после того, как изложим результаты экспериментов по

Такой подход, по-видимому, остается справедливым при рассмотрении поведения с давлением свойств ряда слоистых полупроводников, ширины запрещенных зон которых уменьшаются под давлением:  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$  <sup>105–108</sup>. Характерным обстоятельством является то, что в большинстве названных кристаллов, согласно вычислениям зонной структуры, так же как и в GaSe, по крайней мере одно из состояний на краю поглощения имеет электронную плотность, сфор-

Таблица V. Барические коэффициенты изменения ширины запрещенных зон слоистых кристаллов,  $10^{-6}$  эВ/бар

Кристалл	T, К	P	$E_g^{\text{пр.}}$	$E_g^{\text{непр.}}$	Литература
HfS <sub>2</sub>	300	Всестороннее	-7	—	105
HfSe <sub>2</sub>	То же	»	-9,6	—	105
SnS <sub>2</sub>	» »	»	-2	-11,5	106
SnSe <sub>2</sub>	» »	»	-4,5	-10,5	106
GaS	77	»	-2	-12	102
	5	$p \parallel c$	+4	-2	117, 118, 120
	5	$p \perp c$	—	-5	118
GaSe	300	Всестороннее	-4	-11,5	98, 100, 103
	5	$p \parallel c$	+2	—	117
	5,300	$p \perp c$	-10	—	116, 118
InSe	300	Всестороннее	-3,5	—	51
GeS	То же	»	-5	—	108
SnSe	» »	»	-6,5	—	107
MoS <sub>2</sub>	» »	»	+1,4	—	105
PbI <sub>2</sub>	» »	»	-17,5	—	113
CdI <sub>2</sub>	» »	»	+2	—	114

одноосной деформации GaSe и GaS. В заключение настоящего параграфа заметим, что существует малоизученная проблема структурных фазовых переходов, которые могут иметь место в кристаллах со слабой связью под давлением. По-видимому, могут иметь место два типа переходов такого рода: переход из одного политипа в другой и структурные переходы внутри одного политипа<sup>99</sup>. Поскольку энергии, соответствующие ширинам зон, отличаются на несколько десятков мэВ для различных политипов, фазовые переходы привлекаются для объяснения различных аномалий, возникающих в зависимостях от давления: энергетического положения пиков поглощения, максимумов интерференции в полосе прозрачности, коэффициентов температурного сдвига зон.

#### 4.3. Влияние одноосной деформации на оптические свойства слоистых полупроводников

Специфика кристаллического строения слоистых материалов затрудняет проведение исследований их свойств в условиях одноосной деформации. Прежде всего достаточно трудно обеспечить обратимый характер приложенных возмущений. При оптических экспериментах рабочей гранью кристалла чаще всего является плоскость скола, перпендикулярная оси  $c$ . Таким образом, при деформации вдоль оси  $c$  необходимо направлять световой поток и деформации вдоль одного и того же направления. При исследовании влияния растяжения тонких пластин ( $\leq 100$  мкм) на их оптические свойства возникает опасность возникновения разрыва слоев, их пластического течения. Указанные обстоятельства обуславливают малочисленность экспериментальных результатов, посвященных влиянию направленных деформаций на энергетические спектры слоистых кристаллов. Имеющиеся литературные данные об исследовании слоистых полупроводников A<sup>3</sup>B<sup>6</sup> мы обсудим в настоящем разделе.

Авторами<sup>117–119</sup> изучены спектры поглощения и люминесценции кристаллов GaSe, GaS и InSe, подвергнутых одноосному сжатию вдоль оси  $c$  ( $p \parallel c$ ) и растяжению вдоль слоев ( $p \perp c$ ) в области температур 5–150 К. Величина давления не превышала 2 кбар. Упругость создаваемых напряжений контролировалась следующим образом: регистрировался спектр поглощения (люминесценции) недеформированного образца, затем — спектр образца после деформации и, наконец, заново спектр свободного кристалла. Совпа-

дение первого и третьего спектра являлось критерием упругого характера деформаций.

На рис. 20 приведен спектр экситонного поглощения GaSe при 5 К. Давление  $p \parallel c$  доходило до 2 кбар. Спектр поглощения, приведенный на рис. 20, характеризуется экситонными линиями поглощения, соответствующими состояниям с  $n = 1$  и  $n = 2$ . Сжатие образца, как видно, приводит к сдвигу экситонных пиков поглощения в сторону больших энергий на одну и ту же величину — 4 мэВ. Таким образом, можно утверждать, что сдвиг экситонных линий поглощения обусловлен изменением ширины прямой запрещенной зоны. На том же рисунке приведен спектр пропускания того же образца селенида галлия, подвергнутого одноосному растяжению ( $p \perp c$ ); заметно, что растяжение образца вдоль плоскости слоя приводит к сдвигу

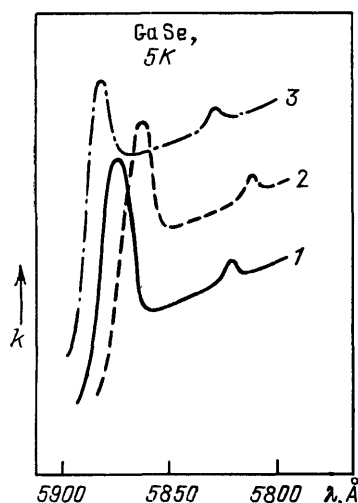


Рис. 20. Влияние одноосного давления на спектр прямого экситонного поглощения GaSe при низкой температуре<sup>117</sup>  
1 —  $p = 0$ ; 2 —  $p \parallel c$ ; 3 —  $p \perp c$

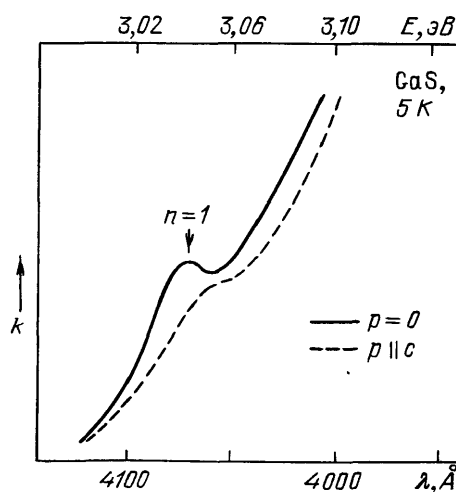


Рис. 21. Влияние одноосного давления на спектр прямого экситонного поглощения GaS при низкой температуре<sup>117</sup>

экситонных линий поглощения с различными  $n$  в сторону меньших энергий на одну и ту же величину. Таким образом, растяжение образца в направлении слоев уменьшает ширину прямой запрещенной зоны GaSe.

К таким же выводам можно прийти, анализируя влияние давления на спектры фотолюминесценции GaSe. На рис. 21 приведен спектр поглощения одноосно,  $p \parallel c$ , деформированного GaS. Как и в случае GaSe, при сжатии кристалла  $p \parallel c$  экситонный пик смещается в сторону более высоких энергий, при  $p = 1$  кбар сдвиг составляет 5 мэВ. Растяжение GaS в плоскости слоя, так же как и в случае GaSe, сдвигает экситонный пик поглощения в сторону меньших энергий. Аналогичные результаты получены и при исследовании спектров экситонного поглощения одноосно деформированного InSe; сжатие  $p \parallel c$  приводит к росту  $E_g^{\text{пр}}$ , растяжение — к уменьшению.

Для того чтобы получить информацию о поведении с давлением величины непрямой запрещенной зоны в кристаллах типа  $A^3B^6$ , удобнее всего изучить сульфид галлия. Поскольку авторы<sup>118</sup> экспериментировали с тонкими кристаллами, для определения энергии ширины запрещенной зоны  $E_g^{\text{непр}}$  использовался анализ спектров люминесценции упругодеформированных и недеформированных образцов.

Излучение, возбуждаемое светом стационарного лазера ( $h\nu_{\text{возб}} = 2,80$  эВ), регистрировалось от поверхности слоя монокристаллического образца сульфида галлия при 5 К (рис. 22). Природа спектров эмиссии GaS надежно установлена<sup>121–123</sup>. Коротковолновые полосы  $\lambda_2$ ,  $\lambda_4$  и  $\lambda_5$  обусловлены

излучательным распадом непрямых свободных и связанных экситонов, происходящим с эмиссией фононов. Линия  $\lambda_2$  — результат распада свободного экситона с эмиссией фонона  $\hbar\omega = 10$  мэВ. Линии  $\lambda_4$  и  $\lambda_5$  обусловлены распадом связанного экситона с эмиссией фононов 10 и 30 мэВ соответственно. Хорошо заметен длинноволновой сдвиг линий излучения как при одноосном сжатии кристаллов  $p \parallel c$ , так и при растяжении  $p \perp c$ . Ширина запрещенной зоны кристаллов сульфида галлия для непрямых переходов ( $\Gamma_4^- - M_3^+$ ) (см. зонную структуру на рис. 16) уменьшается в обоих случаях. При сжатии образца вдоль оси  $c$  энергетический зазор между двумя минимумами зоны проводимости в кристаллах GaSe, GaS и InSe возрастает, рис. 22, б. Этот вывод был подтвержден при исследованиях образцов селенида индия<sup>118</sup>.

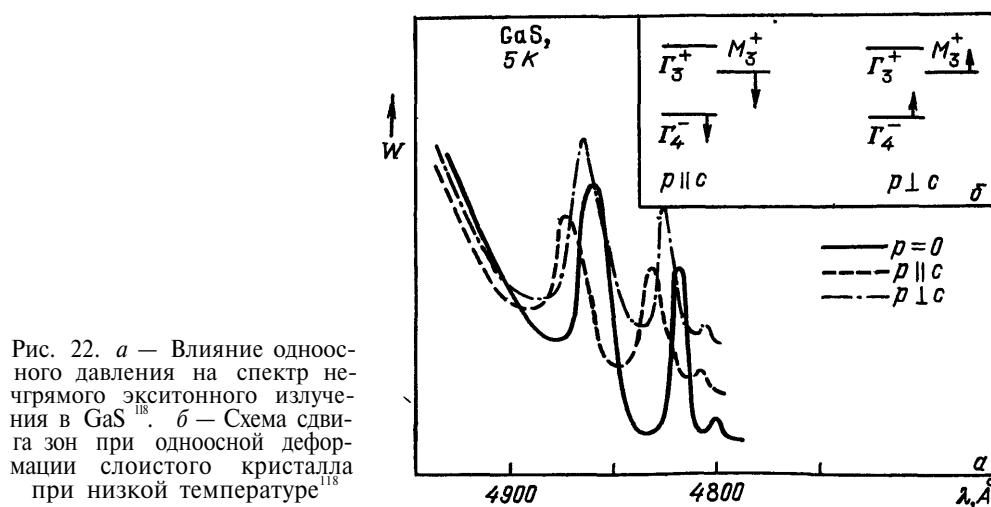


Рис. 22. а — Влияние одноосного давления на спектр непрямого экситонного излучения в GaS<sup>118</sup>. б — Схема сдвига зон при одноосной деформации слоистого кристалла при низкой температуре<sup>118</sup>

Схема на рис. 22, б демонстрирует еще одно важное обстоятельство: барические коэффициенты  $\partial E_g^{\text{np}}/\partial p$  при 5 К оказываются положительными в условиях одноосной деформации  $p \parallel c$  — результат, совершенно противоположный зарегистрированному в случае гидростатического давления при 300 К<sup>98, 103</sup>. Напомним, что в слоистых кристаллах одноосное давление  $p \parallel c$  практически эквивалентно всестороннему сжатию.

Для полноты экспериментальной картины целесообразно рассмотреть, как зависят от температуры барические коэффициенты в селениде галлия и его аналогах. Соответствующие экспериментальные данные приведены для GaSe на рис. 23 и 24<sup>119</sup>. Проводились два типа экспериментов; в первом при данной температуре регистрировался спектр поглощения (люминесценции) недеформированного образца, затем прикладывалось давление и определялась величина  $\Delta E = E_g^{\text{np}}(p \neq 0) - E_g^{\text{np}}(p = 0)$ , затем образец разгружался, и точно такая же процедура повторялась при другой температуре (рис. 23, а). Второй тип экспериментов состоял в исследовании температурных зависимостей энергетического положения экситонных пиков поглощения в свободном от давления кристалле и сжатом вдоль оси  $c$ . На рис. 23, б приведены соответствующие кривые  $E_{\text{ex}}(T)$ . При  $T \sim 80$  К кривые  $E_{\text{ex}}(T)$  пересекаются. Данные, приведенные на рис. 23, свидетельствуют о том, что при температурах ниже 80 К сжатие  $p \parallel c$  приводит к росту  $E_g^{\text{np}}$ , а при  $T > 80$  К — к уменьшению  $E_g^{\text{np}}$ . На рис. 24 приведены кривые  $E_{\text{ex}}(T)$  для случая одноосного растяжения ( $p \perp c$ ). Хорошо видно, что при таком давлении  $E_g^{\text{np}}$  уменьшается при всех исследованных температурах. В сульфиде галлия и селениде индия также обнаруживается инверсия знака барического коэффициента с температурой для прямой запрещенной зоны при давлении  $p \parallel c$  в области температур  $\sim 80$  К<sup>117</sup>.

Если попытаться теперь представить всю совокупность экспериментальных данных по влиянию давления (гидростатического и одноосного) на энергетическую структуру полупроводников GaS, GaSe и InSe вблизи края поглощения, то окажется, что ряд результатов не может быть понят в рамках простой зонной структуры GaSe<sup>79</sup>. Сюда, прежде всего, следует отнести два необычных для полупроводников эффекта, обнаруженных в GaSe. Смена знака барических коэффициентов  $\partial E_g^{np}/\partial p$  с давлением (гидростатика,  $T = 300$  К) и с температурой (одноосное  $p \parallel c$ ,  $p \sim 1$  кбар).

Специального обсуждения требует зависимость  $E_g^{np}(p)$  при гидростатическом давлении в сульфиде галлия. Качественное понимание природы названных эффектов может быть достигнуто, если учесть, что в слоистом селениде галлия и его аналогах в элементарную ячейку входят атомы двух

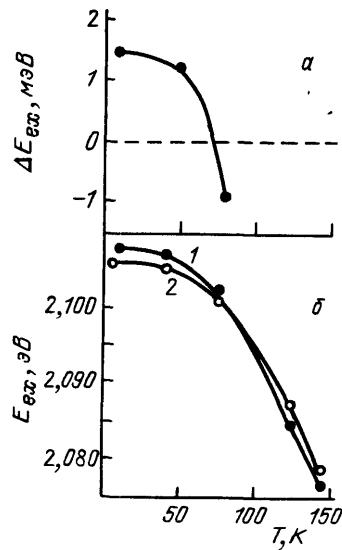


Рис. 23. *a* — Температурная зависимость величины  $\Delta E_{ex} = E_{ex}(p \parallel c) - E_{ex}(p = 0)$  в GaSe<sup>119</sup>. *б* — Температурная зависимость  $E_{ex}$  в GaSe при  $p \parallel c$  (1) и при  $p = 0$  (2)<sup>119</sup>

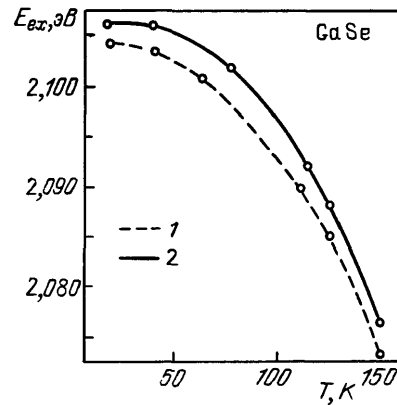


Рис. 24. Зависимость от температуры энергетического положения экситонного пика поглощения GaSe при  $p \perp c$  (1) и при  $p = 0$  (2)

слоев. Расстояния между атомами внутри слоя (сильная связь) и между слоями (слабая связь) по-разному могут меняться при изменении температуры и давления. Вклады соответствующих деформаций (если их рассматривать отдельно) в перестройку энергетического спектра кристалла при приложении давления могут меняться в зависимости от температуры и давления. Такие рассуждения имеют под собой конкретную основу. Уже говорилось о том, что в графите упругие константы, описывающие взаимодействие между слоями, растут с уменьшением температуры быстрее, чем «внутрислоевые» упругие постоянные. В то же время при увеличении давления в слоистых кристаллах значения упругих постоянных, характеризующих связь между атомами внутри слоев, возрастают медленнее, чем соответствующие «межслоевые» постоянные (см. 2.2).

В следующем параграфе мы попытаемся описать деформационные эффекты в слоистых кристаллах в рамках модели деформационного потенциала, учитывающей зависимость упругих констант от давления и температуры.

#### 4.4. Модель деформационного потенциала для слоистых полупроводников

Приложенная к кристаллу малая однородная деформация описывается тензором деформации. Энергетический сдвиг того или иного электронного состояния в кристалле определяется в общем случае тензором деформацион-



ного потенциала. Для вырожденных зон деформация приводит не только к смещению зоны как целого, но может вызвать расщепление зон в результате частичного или полного снятия вырождений при понижении симметрии. В силу этого характер изменения спектра при деформации может оказаться довольно сложным, например, как для валентных зон германия и кремния<sup>124</sup>.

В слоистых полупроводниках группы  $A^3B^6$  зоны на краю поглощения не вырождены, поэтому понижение симметрии не играет определяющей роли при деформации, и в этом смысле ситуация простая. В то же время классическое рассмотрение, при котором тензор деформации описывает изменение элементарной ячейки в целом (относительные смещения атомов внутри ячейки, пропорциональные нагрузке, различны для различных атомов) не всегда позволяет понять природу деформационных эффектов в слоистых полупроводниках.

Рассмотрим представленные выше экспериментальные результаты в рамках модели деформационного потенциала. Простая зонная структура GaSe и его аналогов позволяет представить выражение для энергетического изменения ширины запрещенной зоны, возникшего при деформации, в виде

$$\Delta E = D_{\parallel} \cdot u_{zz} + D_{\perp}(u_{xx} + u_{yy}). \quad (4.1)$$

Для определения значений деформационных потенциалов  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  нужно из экспериментальных данных определить  $\Delta E$ , зная величину приложенного давления  $p$ , и вычислить, пользуясь соотношениями теории упругости, значения компонент тензора деформации  $u_{zz}$ ,  $u_{xx}$ ,  $u_{yy}$  при данном давлении. Необходимо располагать данными двух деформационных экспериментов различного типа.

Рассмотрим эксперименты по одноосному растяжению  $p_{\perp}$  с и всестороннему сжатию, проведенные при комнатной температуре, ограниченные областью давлений  $p < 5$  кбар. В этих случаях барические коэффициенты  $\partial E_g^{\text{np}}/\partial p$  равны для селенида галлия соответственно  $10 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар<sup>116,118</sup> и  $-4 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар<sup>98, 101</sup>. Знак барических коэффициентов (—) соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны. Вычисляя с помощью табл. III и формул (2.1 и 2.2) значения  $u_{zz}$ ,  $u_{xx}$  и  $u_{yy}$ , уравнение (4.1) можно записать: всестороннее сжатие

$$-4 \cdot 10^{-6} = -0,244 \cdot 10^{-5} D_{\parallel}^{\text{np}} - 0,106 \cdot 10^{-5} D_{\perp}^{\text{np}},$$

растяжение

$$-10 \cdot 10^{-6} = -0,028 \cdot 10^{-5} D_{\parallel}^{\text{np}} + 0,080 \cdot 10^{-5} D_{\perp}^{\text{np}}.$$

Вычисленные величины  $D_{\parallel}^{\text{np}}$  и  $D_{\perp}^{\text{np}}$  оказались равными соответственно  $D_{\parallel}^{\text{np}} = +(6 \pm 1)$  эВ и  $D_{\perp}^{\text{np}} = -(10 \pm 2)$  эВ. Точность вычисления деформационных потенциалов ограничивается точностью определения барических коэффициентов и компонент тензора упругости.  $D_{\parallel}^{\text{np}}$  и  $D_{\perp}^{\text{np}}$  имеют разные знаки — уменьшение размеров кристалла вдоль оси  $c$  приводит к уменьшению ширины прямой запрещенной зоны  $E_g^{\text{np}}$ , в то же время уменьшение размеров в плоскости слоя к росту  $E_g^{\text{np}}$ . При любом виде деформации изменение ширины зоны  $E_g^{\text{np}}$ , вызванное деформацией, будет определяться обоими эффектами. Можно оценить величины вкладов каждого из них в случае гидростатического давления. Окажется, что величина  $\Delta E_g^{\text{np}}$  будет в этом случае определяться двумя близкими по величине слагаемыми, имеющими разные знаки, что определяет относительно малые значения барических коэффициентов  $\partial E_g^{\text{np}}/\partial p$  в кристаллах аналогах селенида галлия (см. табл. V). Становится понятной природа инверсии знака этих барических коэффициентов с давлением. Действительно, при комнатной температуре с ростом давления

растут упругие константы кристаллов и, следовательно, меняются величины  $u_{zz}$ ,  $u_{xx}$ ,  $u_{yy}$ . Из данных, приведенных в разделе 2.2, следует, что упругая константа  $C_{33}$ , характеризующая взаимодействие между слоями, растет быстрее, чем  $C_{11}$ , описывающая связь между атомами в слое. Простые оценки, приведенные на основе выражения (4.1), показывают, что при давлениях  $\sim 5$  кбар величина положительного члена станет больше, чем отрицательного. Барический коэффициент поменяет знак.

Теперь определим величины деформационных потенциалов, воспользовавшись экспериментами по влиянию одноосных деформаций  $p \parallel c$  и  $p \perp c$  на величину  $E_g^{\text{np}}$  в GaSe при температуре 5 К. Барические коэффициенты в этом случае оказываются соответственно равными  $+2 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар и  $-10^{-5}$  эВ/бар. Запишем для

$$\begin{aligned} p \parallel c: \quad & 2 \cdot 10^{-6} = -0,299 \cdot 10^{-5} D_{\parallel}^{\text{np}} + 0,056 \cdot 10^{-5} D_{\perp}^{\text{np}}, \\ p \perp c: \quad & -10 \cdot 10^{-6} = -0,028 \cdot 10^{-5} D_{\parallel}^{\text{np}} + 0,080 \cdot 10^{-5} D_{\perp}^{\text{np}}. \end{aligned}$$

Определенное значение  $D_{\perp}^{\text{np}} = (-13 \pm 2)$  эВ почти то же, что и при комнатной температуре, а значение  $D_{\parallel}^{\text{np}}$  изменилось и стало равным  $-3 \pm 1$  эВ. Деформационный потенциал  $D_{\parallel}^{\text{np}}$  изменил знак с температурой. Следует заметить, что мы везде пользовались значениями упругих констант, приведенными в табл. II и определенными при комнатной температуре. В силу этого при вычислении значений потенциалов может быть допущена ошибка. Однако компоненты тензора деформации могут отличаться при разных температурах только модулем величины, знаки деформационных потенциалов, определяемые знаками соответствующих барических коэффициентов, указаны правильно.

Обсудим теперь возможную природу эффекта инверсии знака деформационного потенциала  $D_{\parallel}^{\text{np}}$  с температурой в слоистых кристаллах. Результаты теоретических вычислений<sup>79, 125</sup> свидетельствуют о том, что ширина зоны  $E_g^{\text{np}}$  при уменьшении толщины слоя селенида галлия растет. С другой стороны, в слоистых кристаллах при понижении температуры упругие константы, описывающие межслоевую связь, растут быстрее, чем «внутрислоевые» (см. (2.2)). Как уже отмечалось, тензоры деформации и деформационного потенциала обычно относятся к элементарной ячейке в целом. Если учесть, что в ячейку селенида галлия входят два слоя, то можно феноменологически ввести две компоненты тензора деформации:  $u_{\parallel}$  (слоя) и  $u_{\perp}$  (межслоевое). Введя соответствующие обозначения  $u_{zz}^{\text{сл}}$ ,  $u_{zz}^{\text{межсл}}$ ,  $D_{\parallel}^{\text{сл}}$  и  $D_{\parallel}^{\text{межсл}}$ , можно переписать выражение (4.1) в виде

$$\Delta E = (D_{\parallel}^{\text{сл}} \alpha_1 + D_{\parallel}^{\text{межсл}} \alpha_2) u_{zz} + D_{\perp} (u_{xx} + u_{yy}); \quad (4.2)$$

здесь

$$\alpha_1 = \frac{u_{zz}^{\text{сл}}}{u_{zz}}, \quad \alpha_2 = \frac{u_{zz}^{\text{межсл}}}{u_{zz}}, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

При понижении температуры и данном давлении величина  $\alpha_1$  растет, а  $\alpha_2$  падает. Учитывая, что  $D_{\parallel}^{\text{сл}} < 0$ ,  $D_{\parallel}^{\text{межсл}} > 0$ , можно понять природу инверсии знака величины  $D_{\parallel}^{\text{np}}$  с температурой.

Когда деформируется слоистый кристалл селенида галлия, то при низких температурах главный вклад в изменение  $E_g^{\text{np}}$  вносит изменение расстояний между атомами внутри слоя. При высоких температурах  $T > 80$  К основную роль играют межслоевые расстояния.

До сих пор мы обсуждали деформационные потенциалы, описывающие изменение величины прямой запрещенной зоны с давлением. Аналогичные рассуждения применимы и для случая не прямых переходов. В табл. VI приведены величины деформационных потенциалов, вычисленные из экспе-

риментальных данных. Сравнение с теоретическими расчетами<sup>125</sup> демонстрирует удовлетворительное согласие. Анализируя данные табл. VI, можно

Таблица VI. Деформационные потенциалы слоистых кристаллов типа GaSe, эВ

Низкие $T$				Высокие $T$			
$D_{\parallel}^{\text{пр}}$	$D_{\perp}^{\text{пр}}$	$D_{\parallel}^{\text{непр}}$	$D_{\perp}^{\text{непр}}$	$D_{\parallel}^{\text{пр}}$	$D_{\perp}^{\text{пр}}$	$D_{\parallel}^{\text{непр}}$	$D_{\perp}^{\text{непр}}$
$-3 \pm 1$	$-13 \pm 2$	0	$-5 \pm 1$	$+6 \pm 1$	$-10 \pm 2$	$+6 \pm 1$	$-5 \pm 1$

понять, что относительно большие значения  $|\partial E_g^{\text{непр}}/\partial p|$  обусловлены малостью величин  $D_{\perp}^{\text{непр}}$ . В силу этого обстоятельства второй член формулы (4.2), дающий положительный вклад в  $\Delta E$ , мал. По этой же причине происходящее с ростом давления уменьшение  $u_{zz}$  не приводит к инверсии знака барических коэффициентов.

Все проведенные обсуждения и численные данные, приведенные выше, касающиеся прямых переходов, относились к селениду галлия, непрямым — к сульфиду галлия. Однако авторы<sup>118</sup> подчеркивают, что общая картина деформационных эффектов не меняется в ряду кристаллов GaSe, GaS и InSe. Поскольку политипный состав исследуемых образцов, как правило, различен (см. (2.1)), это утверждение свидетельствует о слабом отличии величин деформационных потенциалов в кристаллах различных политипов. Имеются экспериментальные доказательства равенства барических коэффициентов в кристаллах GaSe различного политипного состава<sup>102</sup>.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы настоящего обзора не ставили своей целью описать исчерпывающим образом все экспериментальные результаты, касающиеся изучения влияния давления на свойства многочисленных кристаллов со слоистой структурой решетки. В обзоре обсуждаются главным образом эффекты, характер которых обусловлен особенностью кристаллического строения объектов исследования — наличием слабого межслоевого взаимодействия. Затронутые в обзоре вопросы не стоят особняком в физике кристаллов со слабой связью, а, как мы полагаем, связаны или имеют отношение к ряду новых эффектов, обнаруженных в последнее время. Имеются ввиду фазовые структурные переходы, возникающие в слоистых кристаллах под давлением<sup>7, 9, 99</sup>, сегнетоэлектрические фазовые переходы при изменении температуры<sup>126</sup>, обнаружение низкотемпературного (4,2 К) пластического течения селенида галлия не в базисной ( $\parallel$  слоям) плоскости, а в пирамидальной (расположенной под углом к плоскости слоя)<sup>127</sup>.

Сведения о поведении с температурой компонент тензора деформации и величинах деформационных потенциалов позволяют разделить вклад в экспериментально установленные температурные зависимости энергий электронных и фононных состояний, обусловленные тепловым расширением, с одной стороны, и собственной частью электрон-фононного и фонон-фононного взаимодействия — с другой. Такой анализ позволил, например, выявить низкотемпературные особенности электрон-фононного взаимодействия в сульфиде галлия<sup>128</sup>. Располагая значениями деформационных потенциалов, удалось продемонстрировать применимость модели виртуального кристалла<sup>129</sup> к твердым растворам слоистых полупроводников; эта информация окажется полезной при изучении энергетической структуры гетеропереходов, созданных на основе слоистых кристаллов<sup>130–131</sup>.

Наконец, вопрос о том, как меняется энергетический спектр кристалла при изменении расстояния между слоями, несомненно имеет отношение к продолжающейся развиваться области физики слоистых кристаллов — физики интеркалированных соединений (см., например, <sup>132</sup>).

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить А. А. Абриковского и Д. Е. Хмельницкого, беседы с которыми стимулировали написание настоящего обзора, и Н. А. Абдуллаева за помощь при подготовке текста.

Институт физики АН АзССР

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Г. Л., Стопачинский В. Б. // УФН. 1983. Т. 140. С. 233.
2. Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1952. Т. 22. С. 475.
3. Levy F. // Nuovo Cimento. Ser. B. 1977. V. 38. P. 359.
4. Wyckoff R. W. G. Crystal Structures. V. 1. — N.Y.: Intersciences, 1964.
5. Pease R. S. // Acta Crystall. 1952. V. 5. P. 359.
6. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1975. V. 31. P. 46.
7. D'Amour H., Holzapfel W. B. // Sol. State Commun. 1982. V. 44. P. 853.
8. Семилетов С. А. // Кристаллография. 1958. Т. 3. С. 288.
9. Shinriki H., Takemura K., Asaumi K., Minemura S. // 19th European High Pressure Conference Abstracts. — 1981. — P. 15.
10. Bowman J. C., Krumhansl J. A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 5. P. 367.
11. Dolling G., Brockhaus B. N. // Phys. Rev. Ser. B. 1962. V. 128. P. 1120.
12. Gauster W. B. // Phil. Mag. 1972. V. 25. P. 687.
13. Komatsu K. // J. Phys. Chem. 1958. V. 6. P. 380.
14. Komatsu K. // Ibidem. 1964. V. 25. P. 707.
15. Blakslee O. L., Proctor D. G., Seldin E. J., Spence G. B., Weng T. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 3373.
16. Seldin E. J., Nezbeda C. W. // Ibidem. P. 3309.
17. Powell B. M., Jandl S., Brebner J. L., Levy F. // J. Phys. Ser. C. 1977. V. 10. P. 3039.
18. Polian A., Besson J. M., Grimsditch M., Vogt H. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. P. 334.
19. Hamaguchi C., Wasa K., Yamanaki M. // The 3rd Intern. Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter. — Providence, 1980. — P. 441.
20. Adashi S., Hamaguchi C. // Sol. State. Commun. 1979. V. 31. P. 245.
21. Gatulle M., Fisher M., Chevy A. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1983. V. 119. P. 327.
22. Tanaka M., Yamyda M., Hamaguchi C. // J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 38. P. 1708.
23. Chiang T. L., Dumas I., Shen Y. R. // Sol. State Commun. 1978. V. 28. P. 173.
24. Халилов Х. М., Рзаев К. Н. // Кристаллография. 1966. Т. 11. С. 929.
25. Ковтун В. М., Михальченко В. П. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». 1980. Т. 16. С. 1203.
26. Искендерзаде З. А., Фараджев В. Д. // ФТТ. 1970. Т. 19. С. 851.
27. Stirling W. G., Dorner B., Cheeke I. P., Revelli I. // Sol. State Commun. 1976. V. 18. P. 931.
28. Moncton D. E., Axe J. D., Di Salvo F. J. // Phys. Rev. Ser. B. 1977. V. 16. P. 800.
29. Brebner J. L., Jandl S., Powell B. M. // Nuovo Cimento. Ser. B. 1977. V. 38. P. 263.
30. Green I. F., Bolsaitis P., Spain I. L. // J. Phys. Chem. 1973. V. 34. P. 1927.
31. Gauster W. B., Fritz I. J. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 3309.
32. Polian A., Besson J. M., Grimsditch M., Vogt H. // Phys. Rev. Ser. B. 1982. V. 25. P. 2767.
33. Рейсленд Дж. Физика фононов. — М.: Мир. 1975.
34. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. — М.: Наука, 1965.
35. Крауфорд Ф. Волны. — М.: Наука, 1974.
36. Косевич А. М. Физическая механика реальных кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1981.
37. Niclow R. H., Wakabayashi N., Smith H. G. // Phys. Rev. Ser. B. 1972. V. 5. P. 4951.

38. Wakabayashi N., Switch H. G., Niclow R. H.//*Ibidem*. 1975. V. 12. P. 659.
39. Wakabayashi N.//*Nuovo Cimento. Ser. B*. 1977. V. 38. P. 256.
40. Jandl S., Brebner J. L., Powell B. M.//*Phys. Rev. Ser. B*. 1976. V. 13. P. 1686.
41. Zallen R., Slade M. L., Ward A. T.//*Ibidem*. 1971. V. 3. P. 4257.
42. Лисица М. П., Яремко А. М., Тарасов Г. Г., Валах М. Я., Березинский Л. И.//ФТТ. 1973. Т. 14. С. 2744.
43. Verble J. L., Wieting T. J., Read P. R.//*Sol. State Commun.* 1972. V. 11. P. 941.
44. Wieting T. J., Verble J. L.//*Phys. Rev. Ser. B*. 1972. V. 5. P. 1473.
45. Науек М., Брафман О., Лиетх Р. А. М.//*Ibidem*. 1973. V. 8. P. 2772.
46. Алиева Л. Н., Беленький Г. Л., Решина И. И., Салаев Э. Ю., Штейншрайбер В. Я.//ФТТ. 1979. Т. 21. С. 126.
47. Besson J. M., Le Toullec R., Pinceaux J. P., Chevy A., Fair H.//*High Temp.— High Press.* 1975. V. 7. P. 710.
48. Vinogradov E. A., Zhizhin G. N., Melnik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Allakhverdiev K. R., Babaev S. S., Zhitov V. F.//*Phys. Stat. Sol. Ser. b*. 1980. V. 99. P. 215.
49. Zallen R.//*Phys. Rev. Ser. B*. 1974. V. 9. P. 4485.
50. Виноградов Е. А., Гасанлы Н. М., Гончаров А. Ф., Жижин Г. Н., Мельник Н. Н., Панфилов В. В., Рагимов А. С., Субботин С. И.//ФТТ. 1982. Т. 24. С. 139.
51. Martinez G. *Handbook in Semiconductors*.— Amsterdam: North-Holland.—V. 2. P. 181.
52. Polian A., Kunc K., Kuhn A., Dorner B.//*Proc. of Intern. Conference on Physics of Semiconductors*.— Edinburgh, 1978. P. 907.
53. Aliieva L. N., Abdullaev N. A., Suleimanov R. A.//*Phys. Stat. Sol. Ser. b*. 1985. V. 129. P. K13.
54. Zallen R., Conwell E. M.//*Sol. State Commun.* 1979. V. 31. P. 557.
55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*.— М.: Наука, 1964.
56. Новикова С. И. *Тепловое расширение твердых тел*.— М.: Наука, 1974.
57. Barron T. H. K., Collins I. C., White G. K.//*Adv. Phys.* 1980. V. 29. P. 609.
58. Nelson J. B., Riley D. P.//*Proc. Phys. Soc.* 1945. V. 57. P. 477.
59. Natsuyama E.//*Carbon*. 1958. V. 7. P. 12.
60. Steward E. G., Cook B. P.//*Nature*. 1959. V. 185. P. 78.
61. Eutwisle F., Miss G.//*Phys. Lett.* 1962. V. 2. P. 236.
62. Bailey A. C., Yates B.//*J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. P. 5088.
63. Yates B., Overly H. J., Pirgon O.//*Phil. Mag.* 1975. V. 32. P. 847.
64. Kellet E. A., Richards B. P.//*J. Appl. Crystall.* 1971. V. 4. P. 15.
65. Hardcastle S. E., Zabel H.//*Phys. Rev. Ser. B*. 1983. V. 27. P. 6363.
66. Kelly B. T., Walker P. L.//*Carbon*. 1970. V. 8. P. 211.
67. Munn R. W.//*Sol. State Commun.* 1972. V. 5. P. 535.
68. Алиев Н. Г., Керимов И. Г., Курбанов М. М., Мамедов Т. А.//ФТТ. 1972. Т. 14. С. 1522.
69. Belenkii G. L., Abdullaeva S. G., Solodukhin A. V., Suleimanov R. A.//*Sol. State Commun.* 1982. V. 44. P. 1613.
70. Беленький Г. Л., Сулейманов Р. А., Абдуллаев Н. А., Штейншрайбер В. Я.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 3560.
71. Ковалевская Ю. А., Стрелков П. Г.//ФТТ. 1966. Т. 8. С. 1302.
72. Abdullaev N. A., Allakhverdiev K. R., Belenkii G. L., Мамедов Т. Г., Suleimanov R. A., Sharifov Ya. N.//*Sol. State Commun.* 1985. V. 53. P. 601.
73. Givens F. L., Fredericks G. E.//*J. Phys. Chem. Sol.* 1977. V. 38. P. 1363.
74. Simpson A. M., Jericho M. H., Di Salvo F. J.//*Sol. State Commun.* 1982. V. 44. P. 1543.
75. Belenkii G. L., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A., Abdullaev N. A., Shteinshreiber V. Ya.//*Sol. State Commun.* 1985. V. 53. P. 967.
76. Kelly B. T.//*Phil. Mag.* 1975. V. 32. P. 859.
77. Новикова С. И.//ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3439.
78. McSammon R. D., White G. K.//*Phil. Mag.* 1965. V. 11. P. 1125.
79. Schluter M.//*Nuovo Cimento. Ser. B*. 1973. V. 13. P. 313.
80. Depersinge Y. U.//*Ibidem*. 1977. V. 38. P. 153.
81. McCannu I. V., Murray A.//*J. Phys. Ser. C*. 1977. V. 10. P. 1211.
82. Гашимзаде Ф. М., Гусейнова Д. А.//ФТТ. 1985. Т. 27. С. 2098.

83. Kamimura H., Nakao K.//J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. P. 1313.
84. Bassani F., Pastori-Parravicini G.//Nuovo. Cimento. Ser. B. 1968. V. 50. P. 95.
85. Бараев В. С., Беленький Г. Л., Зайцев В. В., Стопачинский В. Б.//ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2217.
86. Aldrich C. H., Fowler C. H., Cavid R. S., Garu W. B., Wittman W. G.//Phys. Rev. Ser. B. 1981. V. 23. P. 3970.
87. Ottaviani G., Canali C., Nava F., Schmid Ph., Mooser E., Minder K., Zsokee I.//Sol. State Commun. 1974. V. 14. P. 933.
88. Mooser E., Schluter M.//Nuovo Cimento. Ser. B. 1973. V. 18. P. 164.
89. Depeursinge Y., Doni E., Girlanda R., Baldereschi A., Mashke K.//Sol. State Commun. 1978. V. 28. P. 1449.
90. Gamassel I., Merle P., Mathechi N., Chevy A.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. P. 4718.
91. Andriyashik M. V., Sakhnovskii M. Yu., Tymofeev V. B., Yakimova A. S.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1968. V. 28. P. 277.
92. Aulich E., Brebner J. L., Mooser E.//Ibidem. 1969. V. 31. P. 129.
93. Larsen P. K., Schluter M., Smith N. V.//Sol. State Commun. 1977. V. 21. P. 775.
94. Larsen P. K., Chiang S., Smith N. V.//Phys. Rev. Ser. B. 1977. V. 15. P. 3200.
95. Margaritondo G., Rowe I. E., Christman S. B.//Ibidem. P. 3844.
96. Margaritondo G., Rowe I. E., Kasper H.//Nuovo Cimento. Ser. B. 1977. V. 38. P. 234.
97. Субботин С. И., Панфилов В. В., Верешагин В. Ф., Молчанова Р. Т., Ахундов Г. А.//ДАН СССР. 1972. Т. 202. С. 1039.
98. Панфилов В. В.//Ibidem. 1971. Т. 196. С. 559.
99. Panfilov V. V., Subbotin S. I., Vereshagin V. F., Ivanov I. I.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1975. V. 72. P. 823.
100. Subbotin S. I., Panfilov V. V., Molchanova R. T.//Ibidem. Ser. a. 1977. V. 39. P. 357.
101. Besson J. M.//Nuovo Cimento. Ser. B. 1977. V. 38. P. 478.
102. Besson J. M., Le Toullec R., Pinceaux J. P., Chevy A., Fair H.//V Intern. Conference on High Pressure and Technology. Moscow, 1975.
103. Mejatty M., Segura A., Le Toullec R., Fair H., Besson J. M., Chevy A.//J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. P. 25.
104. Besson J. M., Jain R. P., Kuhn A.//Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 936.
105. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. — М.: Наука, 1968.
106. Grant A. J., Wilson J. A., Ioffe A. D.//Phil. Mag. 1972. V. 25. P. 625.
107. Валюконис Г. Р., Гусейнова Д. А., Кривайте Г. З., Шилейка А. Ю.//ФТП. 1985. Т. 19. С. 282.
108. Powell M. J., Grant A. J.//Nuovo Cimento. Ser. B. 1977. V. 38. P. 486.
109. Valiucanis G. R., Krivaite G. Z., Bletska D. I., Shileika A. Yu.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1985. V. 128. P. K37.
110. Mattheis L. F.//Phys. Rev. Ser. B. 1973. V. 8. P. 3719.
111. Schlutter I. C., Schluter M.//Phys. Rev. Ser. B. 1974. V. 9. P. 1652.
112. Wright D. K., Tubbs M. R.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1970. V. 37. P. 551.
113. Anthony J. B., Brothers A. D.//Phys. Rev. Ser. B. 1973. V. 7. P. 1539.
114. Brothers A. D., Pajor J. T.//Ibidem. 1976. V. 14. P. 4570.
115. Corillon C., Martinez G.//Nuovo Cimento. Ser. B. 1977. V. 38. P. 486.
116. Гавалешко Н. П., Курик М. И., Дылевский Г. Б., Ковалюк З. Д., Савчук А. И., Скицко И. Ф.//УФЖ. 1974. Т. 19. С. 1741.
117. Belenkii G. L., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A., Mirzoev E. I.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1981. V. 63. P. 97.
118. Belenkii G. L., Suleimanov R. A.//Sol. State Commun. 1982. V. 41. P. 549.
119. Беленький Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А., Мирзоев Э. И.//ФТТ. 1980. Т. 22. С. 3153.
120. Sasaki Y., Hoshi K., Saito S., Yamaguchi K., Nishina Y.//J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. P. 3706.
121. Belenkii G. L., Godjaev M. O.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1978. V. 85. P. 433.
122. Беленький Г. Л., Годжаев М. О., Салаев Э. Ю.//Письма ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 385.

123. Разбирин Б. С., Караман М. И., Мушинский В. П., Старухин А. Н.//ФТП. 1973. Т. 7. С. 1112.
124. Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.— М.: Наука. 1972.
125. Мехтиев Т. Р., Рагимова С. М.//Деп. ВИНТИ АН СССР № 6394-83.— Москва, 1983.
126. Алиев Р. А., Аллахвердиев К. Р., Баранов А. И., Иванов Н. Р., Сардарлы Р. М.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1271.
127. Беленький Г. Л., Гончаров В. А., Негрий В. Д., Осипьян Ю. А., Сулейманов Р. А.//Ibidem. С. 3144.
128. Belenkii G. L., Salaev E. Yu., Suleimanov R. A., Abdullaev N. A.//Sol. State Commun. 1983. V. 47. P. 263.
129. Беленький Г. Л., Сулейманов Р. А.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 3706.
130. Spah R., Elrod V., Lux-Steiner M., Bucher E., Wagner S.//Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. P. 79.
131. Spah R., Lux-Steiner M., Bucher E.//Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 745.
132. Clarke R., Uber C.//Adv. Phys. 1984. V. 33. P. 469.