

На правах рукопису

УДК 537.311.322; 535.343.2;
535:548; 535.37;
535:540.182.

МОЦНИЙ
Федір Васильович

**ЕКСИТОННІ ТА ДЕФЕКТНІ СТАНИ
В СКЛАДНИХ НЕАТОМАРНИХ,
ІОННО-ЛЕГОВАНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ
І ЕПІТАКСІАЛЬНИХ СТРУКТУРАХ**

Спеціальність 01.04.10 — фізика напівпровідників
та діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників АН України

Науковий консультант — академік АН України
доктор фізико-математичних наук професор
М. П. Лисиця

Офіційні опоненти: академік АН України
доктор фізико-математичних наук професор
М. С. Бродин
член-кореспондент АН України
доктор фізико-математичних наук професор
В. Г. Литовченко
доктор фізико-математичних наук професор
Д. М. Берча

Провідна організація — Київський університет
імені Тараса ШЕВЧЕНКА

Захист відбудеться «28 травня» 1993 р. о 14 год. 15 хв. на засіданні Спеціалізованої ради Д 016.25.01 при Інституті фізики напівпровідників АН України (265650, ГСП, м. Київ-28, проспект Науки, 45)

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики напівпровідників АН України

Автореферат розіслано «10» квітня 1993 р.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00802984 (V)

Вчений секретар
Спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

С. С. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертаційної роботи визначається глибоким інтересом до шаруватих кристалів і шаруватих систем, унікальні фізичні властивості яких дозволяють на нових принципах розв'язувати численні задачі лазерної техніки, нелінійної оптики, метрології, мікро- і оптоелектроніки.

Шаруваті сполуки відрізняються сильною анізотропією хімічного зв'язку, що дозволяє розглядати їх як проміжний клас речовин між двовимірними і тривимірними. Тому в таких об'єктах можна очікувати появи властивостей, які не тільки віддзеркалюють специфіку їх будови, але й притаманні молекулярним та іонно-ковалентним кристалам. Зокрема, в екситонних спектрах може проявитися структура, зумовлена слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між окремими трансляційно-нееквівалентними шаровими пакетами.

На час постановки дисертаційної роботи систематичних досліджень екситонів великого і малого радіусів в шаруватих напівпровідниках не проводилося. Окрім того, явно недостатньо були вивчені зумовлені шаруватістю ефекти, поляритонне випромінювання, гіперболічні екситони, екситон-фононна і екситон-домішкова взаємодія, не було даних про можливий вплив просторової диспесії в кристалях з великим загасанням екситонних хвиль, про передбачувані теорією квазіповерхневі екситони, про міжполітипні перетворення в інтеркальованих сполуках, про локалізацію екситонів в міжшаровому просторі.

В зв'язку з проблемами низькорозмірних систем і високотемпературної надпровідності принциповим було питання про легування шаруватих кристалів. Вважалося, що домішкові атоми впроваджуються в ван-дер-ваальсовий простір між сусідніми шаровими пакетами. Не були відомі й причини значного розширення смуг, зумовлених домішками і дефектами ґратки, мало були вивчені й механізми випромінювальної рекомбінації.

Для розв'язування поставлених задач в роботі були використані шаруваті монокристали триїодидів вісмута і сурми, а також діїодид свинцю політипу 2H, інтерес до яких зумовлений перспективністю практичного використання як давачів іонізуючого випромінювання, можливістю інтеркалювання, використанням у безсрібній фотографії та голографії. Однак аналіз літературних даних за -

свідчив наявність протиріч і неповноту інформації стосовно їх оптичних властивостей в екситонній і домішковій областях. Не розв'язувалася і задача про зв'язок низькотемпературних лінійчатих спектрів триїодистого вісмута з утворенням нової квазі-частинки - біелектрона /біхола/. Вона виявилася однією з найбільш цікавих після теоретично обґрунтованої можливості реалізації на таких парах зарядженого надплинного бозе-газу і високотемпературної надпровідності.

Важливе значення проблема дефектоутворення має для напівізолюючого арсеніду галію, який широко використовується в сучасному напівпровідниковому виробництві. Однак практично відкритим залишалося питання про фонові домішки, недостатньо був вивчений вплив умов вирощування, різних технологічних обробок, імплантації йонів кремнію на склад і вміст дефектів, а також на рекомбінаційні процеси. Бракувало даних і про особливості їх спектрів фотолюмінесценції /ФЛ/ в області екситонних і домішкових переходів, неоднозначно трактувалася природа деяких ліній, не досліджувалися люкс-інтенсивнісні характеристики випромінювання ряду комплексів тощо.

Залишалися слабо дослідженими механізми випромінювальної рекомбінації в буферних шарах і шаруватих системах $i-n^+-n-n^+$ GaAs. Необхідна була і більша інформація про вплив режимів й умов росту на ФЛ властивості гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As$ /GaAs з двовимірним електронним газом. Відсутні були дані про екситонні та домішкові стани гетероструктур $GaAs$ / $Al_xGa_{1-x}As$, ширини поодиноких квантових ям /КЯ/ яких зростає в напрямку поверхні.

Всі вищезгадані питання були предметом детальних досліджень при виконанні дисертаційної роботи.

Мета роботи - виявлення і комплексне дослідження особливостей екситонних і дефектних станів в складних неатомарних, іонно леггованих напівпровідниках і епітаксіальних структурах.

При цьому розв'язувалися такі задачі:

1. Вивчалися спектри відбиття /СВ/ шаруватих напівпровідників на основі вісмута в області краю фундаментального поглинання.

2. Досліджувалися прикрайові спектри поглинання і відбиття, а також явища переносу в триїодистому вісмуті.

3. З'ясовувалася специфіка комбінаційного розсіювання /КР/ і прикрайові спектри ФЛ триїодидів вісмута і сурми.

4. Встановлювалися характер легування шаруватих кристалів та електрон-фононна взаємодія в триїодистому вісмуті.

5. Визначалася поведінка випромінювання шаруватих монокристалів двоїодистого свинцю політипу 2H в області основного екситонного переходу в залежності від інтенсивності падаючого світла при міжзонному і квазірезонансному лазерному збудженні.

6. Проводився пошук ефектів, зумовлених інтеркалюванням.

7. Вивчалася екситонна і домішкова ФЛ напівізолюючого арсеніду галію, отриманого в різних умовах і підданого різним технологічним обробкам.

8. Досліджувався вплив температури підкладинки, джерел арсену, режимів молекулярно променевої епітаксії /МПЕ/ при поетапному вирощуванні шаруватих систем на основі GaAs, які використовуються для створення надвисокочастотних /НВЧ/ польових транзисторів із затвором Шотткі /ППШ/ типу FET і HEMT, на деякі їхні електрофізичні параметри, ефективність і механізми випромінювальної рекомбінації, а також на склад фонових домішок та інші недосконалості кристалічної ґратки.

9. Вивчалися спектри ФЛ металоорганічних /МОС/ гідридних епітаксіальних гетероструктур GaAs /Al_xGa_{1-x}As двох типів - із спадаючими і зростаючими до поверхні ширинами поодиноких КЯ і буферів.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній вперше проведені систематичні комплексні дослідження особливостей екситонних і домішкових станів в не легованих, легованих та інтеркальованих шаруватих кристалах з різним станом поверхні, в тому числі атомарно чистому, а також в напівізолюючому арсеніді галію, вихідному і підданому зовнішнім активним впливам, і шаруватих структурах на його основі, вирощених методом МПЕ або МОС гідридної епітаксії. Отримані результати поглиблюють знання про екситони, поляритони, недосконалості кристалічної ґратки і сприяють прогресу фізики твердого тіла, розвиткові теорії напівпровідників, надпровідності та фізики поверхні.

Практичне значення результатів цієї дисертації полягає в тому, що в ній:

І. Встановлено характер легування і знайдено спосіб стабілі-

зації міжполітипних переходів шаруватих кристалів, які відкри - вають широкі можливості для цілеспрямованого керування фізич - ними параметрами таких об'єктів.

2. Продемонстрована доцільність використання КР і екситон - ної спектроскопії для виявлення політипних зростків шаруватих зразків, які не поступаються за точністю рентгеноструктурному дифрактометричному аналізу.

3. Визначені оптичні характеристики, тип провідності, темпе - ратурна поведінка концентрації і рухливості носіїв заряду три - йодистого вісмута.

4. Розроблено безконтактний неруйнівний метод контролю яко - сті напівізолюючого арсеніду галію, іонно-легованих і епітаксі - альних шаруватих структур на його основі. Знайдені фонові до - мішки у вихідному матеріалі; зареєстровано утворення в ньому провідного поверхневого шару і складних дефектних центрів після традиційного термічного відпалювання та імплантації йонів кремнію відповідно; визначено кращий напівізолюючий матеріал і його характерні ознаки; встановлено переважний спосіб відпа - лювання йонно-легованих пластин, причини значної відмінності робочих параметрів НВЧ ППШ типу FET, які отримані в єдино - му технологічному циклі; знайдена більш висока якість гетеро - структур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ для НВЧ ППШ типу HEMT, вироще - них в нових умовах; отримані дані про пробні псевдоморфні ге - тероструктури $\text{InGaAs}/\text{AlGaAs}$; виявлені флуктуації ширин по - одиноких КН вздовж шарів, відмінність їхньої форми від пря - мокутної та визначальний вплив на КН якості бар'єрних шарів. Названі технологічні розробки впроваджені на науково-виробничо - му об'єднанні "Сатурн" /м.Київ/, фактичний економічний ефект від їхнього впровадження склав 529,0 тис. крб. в цінах 1989 ро - ку /доля автора - 317,4 тис. крб./.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Загальні висновки про об'ємні і квазіповерхневі ексито - ни, ефекти просторової дисперсії та температурний зсув краю фундаментального поглинання.

2. Доказ того факту, що лінії $n = 3, 4, 5, 6$ не належать "оберненій водневоподібній серії", а є віддзеркаленням власних дефектів кристалічної ґратки BiI_3 в їхньому спектроскопічному проявленні. Лінія $n = 3$ і сукупність ліній $n = 4, 5, 6$ зу -

мовлені непарамагнітними центрами першого і другого типів відповідно, характерні особливості яких викликані анізотропією термодинамічних властивостей шаруватих сполук.

3. В триїодистому вісмуті смуги випромінювання 0,9 і 1,34 мкм зумовлені асоційованими дефектами і вакансіями атомів вісмута відповідно, причому великі півширини обох смуг викликані сильною електрон-фононою взаємодією; різке падіння концентрації електронів із зростанням температури пов'язане з захопленням електронів на центри прилипання з енергією $E_c = 0,34$ еВ, а повільне зростання холлівської рухливості - з розсіюванням електронів на оптичних коливаннях шаруватої ґратки.

4. Домішкові атоми впроваджуються в шаруваті кристали при легуванні переважно в середину шарових пакетів і заміщують у вузлах атоми основної ґратки. Зсув частот і низькочастотні моди в спектрах КР монокристалів триїодидів вісмута і сурми пов'язані з відмінністю мас атомів вісмута і сурми, що коливаються, та міжшаровими ґратковими коливаннями відповідно.

5. Специфіка поляритонного випромінювання і ефекти інтеркалювання в двоїодистому свинці /явище Сугакова, міжполітипний перехід, локалізація екситонів в міжшаровому просторі на молекулах інтеркалянта/.

6. Визначення екситонних і домішкових станів в напівізолюючому арсеніді галію, який отриманий в різних умовах і підданий різним технологічним обробкам.

7. Встановлення механізмів випромінювальної рекомбінації, складу фонових домішок та інших недосконалостей кристалічної ґратки в шаруватих МПЕ структурах на основі арсеніду галію, які використовуються для створення НВЧ ППШ типу ГЕТ і НЕМТ.

8. Інтерпретація триплетної структури у $1hh$ екситонних смуг, які відповідають КЯ шириною 40 та 80 Å в спектрах ФЛ нетрадиційних МОС-гідридних епітаксціальних гетероструктур $GaAs / Al_x Ga_{1-x} As$ із поодинокими КЯ.

Достовірність отриманих результатів базується на використанні високочутливих спектроскопічних методик /спектри поглинання і відбиття, КР, ФЛ у видимій та інфрачервоній /ІЧ/ областях та її спектр збудження/ в інтервалі температур 4,2 - 300 К при середньому і високому спектральному розділенні з використанням звичайних і перестроюваних лазерних джерел світла, до-

повнених вимірами явищ переносу, електронного парамагнітного резонансу /ЕПР/, С-V характеристик, електронно-мікроскопічними на растровому електронному мікроскопі JSM-35, а також хімічним, рентгенівським і спектроемісійним аналізом; теоретичним аналізом досліджуваних ефектів, узгодженням частини з них в роботах інших авторів і, нарешті, широким обговоренням на різних конференціях.

Науковий напрямок. Спектроскопія екситонних і дефектних станів в складних неатомарних, іонно-легованих напівпровідниках і епітаксialьних структурах.

Апробація роботи. Основні матеріали роботи доповідалися і обговорювалися на III Симпозіумі з напівпровідникового матеріалознавства /Ужгород, 1974/, III Всесоюзній раді з електронних властивостей широкозонних напівпровідників /Київ, 1975/, VI Міжгалузевій науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів /Москва, 1976/, XVIII, XX Всесоюзних з'їздах із спектроскопії /Горький, 1977; Київ, 1988/, XIV Всесоюзному семінарі "Екситони в кристалах" /Львів, 1979/, XXVII, XXIX Всесоюзних радах із люмінесценції /Езерпіекі, Латвія, 1980; Таллінн, 1987/, Всесоюзній раді з молекулярної люмінесценції та її застосуваннях /Харків, 1982/, VII Всесоюзному симпозіумі з спектроскопії кристалів, активованих іонами рідкоземельних і перехідних металів /Ленінград, 1982/, V Всесоюзній конференції з фізико-хімічних основ легування напівпровідникових матеріалів /Москва, 1982/, XVI Всесоюзному семінарі "Екситони і дефекти в молекулярних та іонних кристалах" /Юрмала, Латвія, 1983/, VI-VIII Республіканських школах-семінарах із спектроскопії молекул і кристалів /Чернігів, 1983; Одеса, 1985; Полтава, 1987/, VIII Раді з фізики поверхневих явищ в напівпровідниках /Київ, 1984/, Всесоюзних семінарах "Екситони в напівпровідниках" /Чорноголовка, 1984; Вільнюс, 1988/, Школі-семінарі "Фізика і хімія інтеркальованих та інших систем" /Харків, 1985/, X, XII Всесоюзних конференціях із фізики напівпровідників /Мінськ, 1985; Київ, 1990/, Міжнародній конференції з люмінесценції /Чангчун, КНР, 1987/, VII з'їзді з спектроскопії Чехословаччини з міжнародною участю /Ческе Будейовице, 1988/, IV Всесоюзному симпозіумі "Електронні процеси на поверхні в тонких шарах напівпровідників" /Новосибірськ,

1988/ та інших конференціях, радах і семінарах із фізики напівпровідників і твердого тіла.

Публікації. Основні матеріали дисертації відбиті в 43 наукових публікаціях в республіканських, колишніх союзних і міжнародних наукових журналах і збірниках, в тому числі в двох оглядах.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, семи розділів, закінчення, списку цитованої літератури і додатку. Вона викладена на 387 сторінках і містить 129 рисунків, 13 таблиць і список літератури, який включає 446 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дана загальна характеристика роботи: обґрунтовані актуальність теми, мета, наукове та практичне значення виконаних досліджень; сформульовані положення, які виносяться на захист; приведений короткий зміст дисертації по розділам.

В її першому розділі наведені результати досліджень шаруватих напівпровідників на основі вісмута в області краю фундаментального поглинання. Основна увага приділена тут екситонам.

Спочатку коротко проаналізовані відомі теоретичні дані про екситонне поглинання в ізотропних та анізотропних сполуках і відзначена специфіка останніх.

Далі наведені оригінальні результати. На основі температурних і поляризаційних досліджень СВ шаруватих монокристалів BiI_3 , отриманих сублімацією із газової фази і за методом Бріджмена, з різним станом поверхні /природня, атомарно чиста, механічно шліфувана і полірована, оброблена етиловим спиртом/ і за знайденими коефіцієнтами поглинання $7 \cdot 10^5$; $1,4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ /встановлена екситонна природа сильної і більш слабкої осциляції з енергіями в точках перегину 2,098 і 2,206 еВ /4,2 К; $\bar{\Gamma}$ і $\bar{C}$ / відповідно. Визначені ширина прямої забороненої зони і основні параметри екситонів: енергія зв'язку, радіус і зведена ефективна маса в тривимірному $/E_G^d = 2,242 \text{ еВ}$, $R = 144 \text{ меВ}$, $\mu_{ex} = 8 \text{ \AA}$, $\mu_{ex} = 0,4 m_0$ / і в двовимірному $/E_G^d = 2,220 \text{ еВ}$, $R = 30 \text{ меВ}$, $\mu_{ex} = 10 \text{ \AA}$, $\mu_{ex} = 0,08 m_0$ / випадках. Із по-

рівняння діаметра орбіти екситона в основному стані з товщиною окремого шарового пакета $I\text{-Bi-I}$ $/7,96 \text{ \AA}/$ і відстанню між найближчими шаровими пакетами $I\text{-Bi-I} - I\text{-Bi-I}$ $/3,98 \text{ \AA}/$, а також встановленого відношення інтенсивностей поглинання екситонних смуг $I : 5$ впливає об'ємний характер екситонів в трійодистому вісмуті, що узгоджується з відомими даними по вимірюванню фарадеевського обертання і магніто-Штарк ефекту. Оцінені сила осцилятора і радіаційний час життя екситона в стані $n = 1$, які дорівнюють $f = 4,6 \cdot 10^{-2}$ та $\tau_R = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ відповідно. Зіставлено перший параметр з таким для інших напівпровідників і відзначена його добра з ними кореляція.

Відомості про температурний зсув прямого краю фундаментального поглинання і екситон-фононну взаємодію в BiI_3 отримані з досліджень СВ і пропускання зразків як із природною, так і атомарно чистою поверхнею, утвореною сколом в рідкому гелії. Виходячи із співпадання точки перегину екситонної осциляції $n = 1$ з різким піком поглинання $/77 \text{ K}/$, вважалося, що півширина Γ екситонної смуги дорівнює спектральному інтервалові між екстремумами. Виявлено, що із зростанням температури від $4,2$ до 300 K зсув максимуму екситонної смуги носить аномальний характер: короткохвильовий з коефіцієнтом $dE_{\text{ex}}/dT = + 8 \cdot 10^{-5} \text{ еВ/град}$ при $4,2 \text{ K} \leq T \leq 45 \text{ K}$, незалежно від стану поверхні, і довгохвильовий при $T > 45 \text{ K}$ з коефіцієнтом dE_{ex}/dT , який дорівнює $- 1,5 \cdot 10^{-4}$ і $- 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/град}$ для кристалів з природною і атомарно чистою поверхнями відповідно. Зареєстрована особливість добре узгоджується з знайденою за точкою перегину: співпадає в тому ж температурному інтервалі і відрізняється незначно від неї при $T > 45 \text{ K}$
 $/dE_{\text{ex}}/dT = - 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/град /природна поверхня/}$ і
 $dE_{\text{ex}}/dT = - 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/град /атомарно чиста поверхня//}$, за свідчуючи достовірність отриманих результатів.

Встановлено, що півширина розглянутої смуги добре описується формулою для сильної екситон-фононної взаємодії з енергією фонона $\hbar\omega_{\phi} = 9,4 \text{ меВ}$. Знайдений фонон перевищує в багато разів енергію згинних акустичних коливань і разом з чітко виявленим розширенням контура смуги в області короткохвильового зсуву максимуму дозволяє зробити висновок про незначний внесок згинних акустичних хвиль в поведінку $E_{\text{ex}}(T)$ і визначаль-

ний низькочастотних оптичних. Це добре корелює з невеликою твердістю шарових пакетів трійодистого вісмута, а також із відомими даними з ЕПР і спін-гратковий релаксації. Показано, що ширина прямої забороненої зони BiI_3 збільшується в інтервалі температур 4,2–45 К $/dE_G^d/dT = +8 \cdot 10^{-5}$ еВ/град/ і зменшується при $T > 45$ К $/dE_G^d/dT = -2 \cdot 10^{-4}$ еВ/град/. Дано нове пояснення цього ефекта, пов'язане з визначальним внеском ангармонічних коливань шаруватої ґратки при низьких температурах і низькочастотних оптичних – при більш високих. В результаті із зниженням температури значно зростає коефіцієнт лінійного розширення в перпендикулярному до шарів напрямку по відношенню до таких в площині.

Знайдено, що при 55–300 К форма довгохвильового краю поглинання відповідає правилу Урбаха $/K_0 = (2,4 \pm 0,1) \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$;

$\hbar\omega_0 = (2,07 \pm 0,01) \text{ еВ}$ /. Визначено параметр $\sigma_0 = 0,9$, енергію взаємодіючого фонона $\hbar\omega_g = 22,3 \text{ меВ}$, константи електрон-фононої та екситон-фононої взаємодії і простежено кореляцію останньої з іонністю кристала та радіусом екситона. На основі зіставлення отриманих даних з висновками теорії Тоядзави і численних експериментальних результатів для інших напівпровідників і діелектриків показано, що в трійодистому вісмуті має місце не тільки сильна взаємодія екситонів з фононами, але й значна локалізація екситонів, а також сильна електрон-фононна взаємодія.

На прикладі трійодистого вісмута з атомарно чистою поверхнею проаналізовано екситонний спектр кристалів з великим загасанням екситонних хвиль на основі теорії просторової дисперсії з врахуванням граничних умов Пекара. Знайдено, що задовільний опис експериментальної кривої теорією досягається тільки при великих масах $M_1 = 100m_0$ / і загасаннях $/\hbar\gamma = 33 \text{ меВ}$ / екситонів, що засвідчує мализну їх кінетичної енергії. Показано, що причиною цього є поляризуючий характер екситонів в BiI_3 . Оцінено співвідношення $\hbar\gamma / \hbar\gamma_{\text{крит}}$, яке становить тисячу і вказує на те, що ефекти просторової дисперсії в розглянутій сполучі нехтовно малі і хвилі Пекара не можуть виникнути.

Вперше експериментально виявлені і досліджені передбачені теоретично Товстенком для молекулярних ґраток квазіповерхневі екситони в трійодистому вісмуті з атомарно чистою поверхнею. Встановлена їх висока чутливість до стану поверхні і температу-

ри. Показано, що зумовлена ними смуга 5836 Å розширюється при введенні в кристали парамагнітних іонів Mn^{2+} і Cr^{3+} з концентрацією 10^{18} см^{-3} . Проаналізовані особливості утворення квазі-поверхневих екситонних станів на основі теорії Сугакова і зроблено висновок про більш високу енергію збудження атомарно чистого шарового пакета порівняно з енергією в об'ємі, що зв'язано з сильною анізотропією хімічного зв'язку і незвичайно малим для напівпровідників радіусом екситона Ваньє-Мотта, який не перевищує 10 Å. Відсутність смуги 5836 Å в СВ зразків з природною поверхнею і свіжесколотою в атмосфері повітря пояснено розширенням її за рахунок неоднорідності окисленої поверхні, екрануванням потенціалу взаємодії екситона з поверхнею, а також їх загасанням внаслідок розсіювання.

Проаналізовані інші смуги відбиття A_3-A_{10} , розташовані з короткохвильового боку від екситонних в області енергій 2,45 - 3,19 еВ, з залученням міркувань про основні і збуджені стани екситонів другої валентної зони, віддаленої від першої на 0,4 еВ, про міжзонні переходи в інших точках зони Бріллєна, про переходи в більш високі підзони провідності або ж їхні комбінації.

З'ясовані причини появи в СВ особливостей у вигляді провалів B (6420 Å) і B_1 (6160 Å) на довгохвильовому крилі екситонної осциляції $n = 1$. Перший провал зумовлений приповерхневими дефектами кристалічної ґратки BiI_3 , а другий - в основному відбиттям світла від задньої дзеркальної поверхні зразка, а не відбиттям від приповерхневого шару, діелектрична проникливість якого змінюється з товщиною.

За допомогою даних з відбиття і дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніґа розраховані оптичні характеристики $n(E)$, $\kappa(E)$, $\varepsilon_1(E)$, $\varepsilon_2(E)$ і $n_{ef}(E)$ BiI_3 в області міжзонних переходів при 4,2 К і $\vec{E} \perp \vec{C}$. Зареєстровано перегин на залежності $n_{ef}(E)$ при енергії 3,5 еВ в районі падіння $R(E)$, який пов'язаний із включенням в процес електронів більш глибоких підзон валентної зони, розташованої нижче стелі на 1,3 еВ.

В ближній ультрафіолетовій області виявлена смуга 3260 Å, яка має при 4,2 К і $\vec{E} \perp \vec{C}$ вигляд інтенсивного піка в СВ монокристалів BiI_3 як із природною, так і атомарно чистою поверхнею. Показано, що коефіцієнт поглинання в максимумі відпо-

відної її смуги поглинання досить великий і досягає порядку 10^5 см^{-1} . Встановлено, що вона відрізняється сильною температурною залежністю: в інтервалі температур 5-270 К її півширина Γ і енергетичне положення максимуму $E_{\text{макс}}$ задовільно описуються такими співвідношеннями:

$$\Gamma(T) = (\Gamma_0^2 + A \cdot T^2)^{1/2}, \quad (1.1)$$

де $\Gamma_0 = 85 \text{ меВ}$, $A = 150 \text{ мев}^2/\text{град}^2$.

$$E_{\text{макс}}(T) = 3,804 - 6,2 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T^2}{T + 240 \text{ К}} \text{ (еВ)} \quad (1.2)$$

Отримані експериментальні факти є достатніми ознаками екситонної природи смуги 3260 Å. Показано, що вона зумовлена гіперболічними екситонами, енергія зв'язку яких дорівнює 0,6 еВ, а час життя в 2,4 рази менше, ніж у параболічних.

Простежено вплив домішок на екситонні стани BiI_3 на прикладі зразків із вмістом ізоелектронних до атомів Bi ($6s^2 6p^3$) елементів As ($4s^2 4p^3$) і Sb ($5s^2 5p^3$), а також із незаповненими $3d$ (Mn ($3d^5 4s^2$), Cr ($3d^5 4s^1$)) - і $4f$ (Gd ($4f^7 5d^1 6s^2$)) - оболонками /4,2 К; $\bar{E} \pm \bar{C}$ /. Зафіксовано зниження відбиття легованими зразками, викликане розсіюванням світла мілкими нерегулярностями на їхній поверхні. Виявлено значний короткохвильовий зсув/на 11,4 мев/ основної екситонної осциляції і аномально велике для напівпровідників її розширення/на 34,6 меВ/ при впровадженні в ґратку 5 мас. % Sb , зумовлене впливом фактора шаруватості.

В кінці розділу розглянуті СВ нових трикомпонентних шаруватих напівпровідників $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ та $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$. Показано, що знайдені смуги і пічкова структура розумно пояснюються в рамках моделі вільних об'ємних і зв'язаних на дефектах кристалічної ґратки екситонів і міжзонних переходів. Встановлено, що заміна йонів йода на бром зсуває край фундаментального поглинання в короткохвильовий бік на 0,4 еВ.

В другому розділі вивчені прикрайові спектри поглинання, відбиття і явища переносу в триїодистому вісмуті.

В його першому оглядовому параграфі коротко проаналізовані роботи, виконані раніше. Далі приведені оригінальні результати,

отримані переважно фотографічним методом. Вони свідчать про залежність спектрів трійодистого вісмута від технології їхнього вирощування. Навіть зразки, отримані, здавалося б, в одних і тих же умовах, при одному і тому ж надлишку вісмута і йода в шихті, часто дають зовсім різні результати. Однак, незалежно від технології, спектри поглинання монокристалів BiI_3 поблизу краю фундаментального поглинання $/4,2 \text{ К; } \overline{\text{E}}\text{I}\overline{\text{C}}/$ вдається розділити на три типи.

В першому типі із так званої "оберненої водневоподібної серії" $/\text{OBC//лінії } n = 3 \text{ } /6173 \text{ Å/}, n = 4 \text{ } /6210 \text{ Å/}, n = 5 \text{ } /6230 \text{ Å/}, n = 6 \text{ } /6242 \text{ Å/}/$ присутня лише одна, найбільш короткохвильова лінія $/n = 3/$. Окрім неї можуть спостерігатися слабкі вузькі лінії $6163,8; 6177,3; 6231,7$ і $6255,5 \text{ Å}$, які не вписуються в згадану серію.

Спектри другого типу мають дискретну структуру. Однак, окрім неї, можуть проявлятися й інші вузькі лінії $/6231,7$ і $6255,5 \text{ Å/}$. Встановлено порушення характеру розподілу інтенсивності ліній поглинання, які складають OBC $/лінія } n = 3$ може мати більшу, сумірну або ж значно меншу інтенсивність порівняно з лінією $n = 4$, а в деяких випадках вона навіть слабша від решти ліній OBC/.

Виявлена різна поведінка ліній, що розглядаються, по висоті спектрів поглинання ряду зразків. Так, лінія $n = 3$ спостерігається по висоті всього спектра, тоді як лінії $n = 4, 5, 6$ можуть проявитися начебто "підрізаними" однаково з однієї або ж обох сторін. Останні три лінії інколи зростають або зменшуються за інтенсивністю, якщо зразок зсувати паралельно щільні спектрографа, в той час як лінія $n = 3$ не зазнає таких змін. Більше того, при сколі деяких зразків вздовж площини спайності вдалося отримати дві пластинки, одна з яких зберігла всю серію, а друга мала тільки її перший член, вказуючи тим самим на їхній зв'язок із локальними порушеннями кристалічної ґратки. Характерно, що жодна з трійки ліній $n = 4, 5, 6$ не спостерігалася окремо від двох інших. Зберігалася завжди і співвідношення інтенсивностей між ними: кожна більш короткохвильова лінія інтенсивніша від довгохвильової. Стосовно ж лінії $n = 3$ відмітимо, що її поведінка в спектрах поглинання кристалів обох типів досить невизначена: вона проявляється

як чіткий або менш чіткий дублет, або ж як одна лінія, змінюється також її спектральне положення $6173,1 - 6173,9 \text{ \AA}$.

В спектрах поглинання монокристалів BiI_3 третього типу ліній OBC зовсім немає, тоді як інші слабкі вузькі лінії, зокрема $6231,7 \text{ \AA}$, можуть проявитися.

Вивчена поведінка ліній OBC із зростанням температури від $4,2$ до $20,4 \text{ K}$ і показано, що лінія $n = 3$ і сукупність ліній $n = 4, 5, 6$ зсуваються в короткохвильову область з різними коефіцієнтами $dE_n/dT = + 8 \cdot 10^{-5} \text{ eB/град}$, $dE_n = 4, 5, 6/dT = + 1 \cdot 10^{-4} \text{ eB/град}$.

Подібність в структурі і хімічному складі триїодидів вісмута і сурми спонукала нас виконати на монокристалах останньої аналогічні експерименти $/4,2 \text{ K}; \vec{E} \perp \vec{C}/$. Жодних ліній і смуг знайдено не було, хоч було проміряно більше сотні зразків.

Для перевірки загальної природи ліній OBC в тій же поляризації $\vec{E} \perp \vec{C}$ були досліджені прикорайові СВ BiI_3 . Встановлено, що при $4,2 \text{ K}$ в СВ кристалів другого типу спостерігаються тільки три лінії $n = 4, 5, 6$ із чотирьох, зареєстрованих у поглинанні. Вони мають вигляд характерних дисперсійних кривих. В СВ кристалів першого і третього типів, як і в поглинанні, ці лінії також не проявлялися.

Оскільки в моделі біелектрона $/\text{біхола}/$ оптичні переходи із зони провідності E_1 симетрії Γ_1^+ в зону провідності E_2 протилежної парності Γ_1^- заборонені для поляризації $\vec{E} \perp \vec{C}$ і дозволені для $\vec{E} \parallel \vec{C}$, здавалося природним очікувати на зміни в спектрах поглинання OBC із зміною напрямку вектора $\vec{k}$ падаючого світла відносно оптичної осі $\vec{C}$. Однак, змінюючи кут між віссю $\vec{C}$ і вектором $\vec{k}$, не вдалося помітити якихось змін у спектрі. З тією ж метою при $4,2 \text{ K}$ проміряно міжшарове поглинання в поляризованому світлі $\vec{E} \parallel \vec{C}$ і $\vec{E} \perp \vec{C}$ на чотирьох спеціально приготовлених зразках із віссю $\vec{C}$ в площині шару. Але жодної лінії "оберненої серії" не було виявлено, хоч, як в області їх розташування, так і в більш довгохвильовій частині спектра, зареєстровані інші лінії і смуги $/6231,7; 6255,5; 6350; 6385; 6394; 6410; 6420; 6540; 6580; 6600 \text{ \AA}/$, інтенсивності і енергетичне положення яких не залежали від поляризації падаючого світла.

На основі даних з обробки поверхні і хімічного аналізу

показано, що наявність в низькотемпературних спектрах ліній $n = 3, 4, 5, 6$ не пов'язана із станом поверхні і переходами "локальних електронів", викликаних надлишковими атомами вісмута.

Дослідженнями при $4,2\text{ K}$ і $\bar{E}1\bar{C}$ прикрайових спектрів поглинання монокристалів BiI_3 , легованих елементами Ag , Pb , $\text{Ag} + \text{Pb}$, Cu , As , Sb , Mn , Cr або Gd і вирощених із спектрально брудного порошку марки "Ч", встановлено, що лінії $n = 3, 4, 5, 6$ не зумовлені якоюсь із названих домішок.

Визначені абсолютні значення коефіцієнтів поглинання в лініях ОВС і знайдено, що в максимумах найбільш інтенсивних ліній $n = 3, 4$ вони не перевищують кількох тисяч обернених сантиметрів. Виявлені відмінності коефіцієнтів поглинання і півширин одних і тих же ліній різних зразків, які свідчать про їх концентраційну залежність. Показано, що співвідношення інтенсивностей між лініями $n = 4, 5, 6$ не спадає за законом n^{-2} , передбачуваним теоретично для моделі біелектрона /біхола/. Оцінені мінімальна концентрація центрів і максимальний переріз поглинання для найбільш інтенсивної лінії $n = 4$, які дорівнюють за порядком величини 10^{16} см^{-3} і 10^{-13} см^2 відповідно.

З'ясовано також, що опромінювання монокристалів BiI_3 γ - квантами дозою 10^7 рад протягом двох годин при кімнатній температурі не впливає на їхні спектри поглинання.

Аналіз наведених вище результатів дозволяє зробити такі висновки:

1. Лінії $n = 3, 4, 5, 6$, об'єднані в "обернену водневоподібну серію", фактично їй не належать і не є наслідком утворення особливої квазічастинки - біелектрона /біхола/. Вони є результатом прояву дефектів ґратки і не пов'язані з якоюсь домішкою.

2. Тільки три лінії / $n = 4, 5, 6$ / виявляють спільність походження.

3. Лінія $n = 3$ і сукупність ліній $n = 4, 5, 6$ зумовлені центрами першого і другого типів відповідно, причому другі з них пов'язані з власними дефектами ґратки.

4. Лінія $n = 3$ викликана, ймовірно, за все, тек власними дефектами ґратки, які не належать, однак, до дефектів другого типу.

Далі розглянуті виявлені в спектрах поглинання інші лінії та смуги. Показано, що лінії 6163,8; 6177,3; 6231,7; 6245,7 і 6255,5 Å зумовлені неконтрольованими фоновими домішками, лінія 6219,9 Å - марганцем, смуга 6420 Å - приповерхневию, а смуги 6394, 6540, 6580, 6600 Å - об'ємними дефектами ґратки.

Зареєстроване додаткове поглинання на довгохвилювому краї поглинання монокристалів BiI₃, легованих Sb, As, Mn або Cr, яке пояснюється локалізацією екситонів в ямах потенціального рельєфу, створеного флуктуаціями складу.

Відмінність оптичних властивостей, яка чітко проявляється в спектрах поглинання і відбиття, стимулювала дослідження електричних властивостей триюдистого вісмута /тип провідності, рухливість носіїв заряду тощо/. З цією метою визначено знак термо-е.р.с. і вивчено ефект Холла в темноті і при освітленні. Встановлено, що: а/ в інтервалі температур 300-90 K провідність усіх зразків відповідає n-типу; б/ при 300 K темнова концентрація електронів змінюється від $1,4 \cdot 10^{12}$ до $4,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а холлівська рухливість - від 0,4 до $4,3 \text{ см}^2/\text{В.с}$, незалежно від належності кристалів до першого, другого або третього типів; в/ фоточутливість кристалів перших двох типів досягає максимуму при енергії $h\nu = 1 \text{ еВ}$, а для кристалів третього типу цього не спостерігається; г/ при освітленні кристалів першого і другого типів концентрація електронів збільшується приблизно на порядок, а третього - майже не змінюється.

Розглянуті також температурна і спектральна поведінка концентрації і рухливості електронів, термостимульовані струми. Знайдені два нових рівня прилипання $E_c = 0,14$ і $E_c = 0,6 \text{ еВ}$. Зафіксоване різке падіння концентрації електронів $/2 \cdot 10^{14} - 1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}/$ і незначне зростання холлівської рухливості $/2 - 22 \text{ см}^2/\text{В.с}/$ із зростанням температури від 300 до 90 K в області максимальної фоточутливості BiI₃. Показано, що перше спричинене прилипанням електронів на центри з енергією $E_c = 0,34 \text{ еВ}$, а друге - розсіюванням електронів на оптичних коливаннях шаруватої ґратки.

В третьому розділі відбиті результати досліджень спектрів КР і прикрайової ФІ монокристалів BiI₃ та SbI₃.

При 4,2 К отримані частоти ґраткових мод триїодидів вісмута /22, 34, 53, 58, 96, 114 см⁻¹/ і сурми /42, 49, 69, 83, 135, 160 см⁻¹/ і ототожнено їхній тип симетрії. Показано, що відмінності частот ґраткових коливань обох сполук задовільно пояснюються відмінністю мас атомів Bi та Sb, що коливаються. Виявлені низькочастотні дублети A_g , E_g /22-34 см⁻¹ для BiI₃ і 42-49 см⁻¹ для SbI₃/, які відповідають міжшаровим ґратковим коливанням.

Розглянуті спектри ФЛ монокристалів BiI₃ трьох типів, досліджених в тих же умовах, що й авторами моделі біелектрона /біхола/. Показано, що вони відтворюють в основному спектри поглинання. Однак поряд із цим чітко проявилися такі особливості: а/ поява різної кількості ліній ОБС в спектрах ФЛ відносно спектрів поглинання; б/ порушення характеру розподілу інтенсивності випромінювання ліній $n = 3, 4, 5, 6$ із зростанням квантового числа n ; в/ зсув максимумів ФЛ ліній $n = 4$ і $n = 5$ в довгохвильовий бік на 2,2 та 2,4 Å відповідно в порівнянні з їхнім положенням в спектрах поглинання. Зареєстровано швидке падіння інтенсивності випромінювання лінійчатих спектрів із зростанням температури до 20,4 К, внаслідок чого лінії $n = 4, 5, 6$ перетворюються в слабкі розмиті смуги, зсунуті в короткохвильовий бік відносно їхнього положення для 4,2 К, а лінія $n = 3$ і довгохвильові максимуми 6255,5; 6231,7; 6275; 6284; 6298 і 6308 Å відсутні. Помічено, що при 77 К лінії $n = 3, 4, 5, 6$ ані в спектрах ФЛ, ані в спектрах поглинання не проявляються.

Вивчено вплив умов збудження на ФЛ властивості триїодистого вісмута. Встановлено, що спектр ФЛ, який збуджується гелій-кадмійовим лазером, суттєво відрізняється від збуджуваного ртутною лампою: перший більш розмитий, максимум лінії $n = 5$ розташований майже на одному рівні з максимумом лінії $n = 6$, а довгохвильова структура практично зникає. Більше того, лінійчаті спектри взагалі не виникають, якщо енергія збуджуючих квантів світла менша енергетичного положення лінії $n = 6$.

Таким чином, отримані дані з ФЛ підтверджують висновок попереднього розділу про те, що лінії $n = 3, 4, 5, 6$ не утворюють єдину серію і не пов'язані з біелектроном /біхолом/, а

в віддзеркаленні власних дефектів шарової ґратки в їхньому спектроскопічному проявленні.

Проведено аналіз появи смуги 6420 Å в спектрах поглинання, збудження, ФЛ та фотопровідності, з якого випливає, що монокристали BiI_3 зберігають n-тип провідності аж до 4,2 К. Це означає, що при знайдених концентраціях електронів /порядка 10^9 см^{-3} / і використаних товщинах зразків /20 - 30 мкм/ практично неможливо виявити лінії поглинання, зв'язані зі збудженням бі-електрона. Показано, що зареєстровані смуги ФЛ 6444, 6480 і 6650 Å є фононними повтореннями ліній 6417, 6422 і смуги 6610 Å відповідно з частотами фононів 53,2; 148,3 і 91,2 см^{-1} . Встановлено, що центри випромінювальної рекомбінації, які відповідають за ряд смуг в області 6350 - 6700 Å, не є причиною гасіння випромінювання прикрайових лінійчатих спектрів.

Далі наведені результати пошуків випромінювальної рекомбінації екситонів в трійодистому вісмуті. Виявлено сильний вплив різних недосконалостей кристалічної ґратки на характер рекомбінаційних процесів через наявність яких імовірність без-випромінювального розпаду прямих екситонів є визначальною. Знайдено, що атомарно чиста поверхня в меншій мірі підвладна безвипромінювальній рекомбінації. При цьому зареєстровано дві нові смуги 6680 та 6740 Å, які є першим і другим фононним повторенням лінії 6610 Å.

Тут же викладені результати температурних досліджень спектрів ФЛ монокристалів SbI_3 , які складаються із двох смуг 0,65І та 1,08 мкм. Вивчені механізми їхнього збудження, характер температурного гасіння і показано, що перша смуга викликана донорно-акцепторними /Д-А/ парами, а друга - Д-А парами при низьких температурах і електронними переходами між зоною провідності і акцептором /донором-валентною зоною/ при більш високих. Встановлено, що при впровадженні в ґратку SbI_3 гадолінія з концентрацією 10^{18} см^{-3} старі центри випромінювальної рекомбінації не зникають, а нові не утворюються.

В четвертому розділі наведені дані досліджень ІЧ ФЛ в області довжин хвиль 0,8 - 2,5 мкм і ЕПР тих самих трьох типів вихідних і легованих домішками різної природи монокристалів BiI_3 . Головна увага зосереджена тут на питаннях, які стосуються характеру легування шаруватих сполук, природи ІЧ-смуг

випромінювання, електрон-фононної взаємодії та аналізові механізмів виникнення ліній $n = 3, 4, 5, 6$.

На основі вимірів ІЧ-спектрів ФЛ встановлено, що однією з основних причин, які приводять до гасіння лінійчатих спектрів, є утворення в триїодистому вісмуті глибоких центрів, що перехоплюють енергію збудження кристалічної ґратки і зумовлюють інтенсивні ІЧ-смуги 0,9 та 1,34 мкм. З'ясовано, що обидві смуги є елементарними і збуджуються як власним, так і домішковим світлом, причому перша смуга збуджується краще всього поблизу 20,63 мкм, а друга – в більш широкому спектральному інтервалі. Їхні інтенсивності змінюються від інтенсивності збудження лінійно і відповідають рекомбінації через локальні центри. Далі вивчена поведінка цих смуг із зростанням температури від 4,2 до 101 К і знайдено, що положення їх максимумів зберігається, тоді як форма веде себе по-різному: короткохвильова змінюється від пекаріана до гауссіана, довгохвильова – залишається гауссовою. Виходячи з наведених фактів і отриманих результатів із легування встановлено, що смуга 0,9 мкм зумовлена складними асоційованими дефектами, якими можуть бути тісно зв'язані Д-А пари, що містять домішкові атоми Ag, Pb, Ag + Pb, As, Sb або Cu, тоді як смуга 1,34 мкм – вакансіями атомів Bi і викликана рекомбінацією електронів зони провідності на акцепторах.

Встановлено, що теорія Пекара-Кривоглаза добре описує експеримент при великому тепловиділенні в об'ємі зразка /число випромінених фононів $S = 79$, енергія ефективного локального фонона $\hbar\omega_g = 8,28$ меВ/. Визначені стоксовий зсув /1,308 еВ/, енергія чисто електронного переходу /2,032 еВ/ і проаналізовані можливі причини відхилення енергетичного положення розрахованого максимуму смуги збудження порівняно з експериментальним. Показано, що теоретично передбачена температура переходу пекаріана в гауссіан /96 К/ задовільно корелює з експериментально визначеною 101 К.

Розглянуто вплив температури на другу згадану смугу з використанням теорії Копилова-Піхтіна, розробленої для переходів типу зона провідності-глибокий домішковий рівень, коли останній утворено простим центром. Відзначено повне узгодження між терією та експериментом у всьому дослідженому інтервалі

температур, яке разом із наведеними вище фактами засвідчує, що в триїодистому вісмуті має місце сильна електрон-фононна взаємодія, яка і спричиняє значні півширини обох смуг.

Зареєстровані та досліджені чотири нові ІЧ-смуги 0,64; 1,1; 1,43 і 1,85 мкм, викликані надлишковими атомами Ві, домішками Мп, Gd і Сг відповідно.

Температурними дослідженнями спектрів ІЧ ΦI і ЕІР чистих і легованих різними елементами монокристалів BiI_3 , а також чистих і легованих Gd монокристалів SbI_3 встановлено, що домішкові атоми впроваджуються в шаруваті ґратки переважно в середину шарових пакетів. Показано, що атоми марганцю, гадолінію та хрому входять в ґратку BiI_3 як іони Mn^{2+} , Gd^{3+} та Cr^{3+} і заміщують у вузлах іони Bi^{3+} , а атоми гадолінія проявляються в ґратці SbI_3 як іони Gd^{3+} на місці іонів Sb^{3+} . Відзначено, що відповідальні за лінії $n = 3, 4, 5, 6$ центри не є парамагнітними.

В кінці розділу проаналізовані відомі моделі глибокого дискретного рівня, Д-А пар і локалізованих непрямих екситонів. Показано, що такими моделями неможливо пояснити наші результати і дані інших авторів. Однак всі вони /особливості спектрів поглинання, збудження, ΦI і фотопровідності, тонка структура, "ефекти зразка", кінетика, вплив температури і тиску, досліді з магнітним полем, з двома пучками, з передачею збудження, з нелінійною відповіддю/ знаходять розумне пояснення в запропонованій нами моделі, яка базується на двох типах непарамагнітних центрів і враховує анізотропії термодинамічних властивостей шаруватих ґраток.

В п'ятому розділі підсумовані результати фотолумінесцентних досліджень вихідних і інтеркальованих гідразином монокристалів 2H-PbI_2 в області основного екситонного резонансу.

Вивчені СВ та ΦI , а також КР високоякісних зразків, отриманих із водного розчину і за методом Вріджмена, і встановлено, що ΦI основного екситонного переходу двоїодистого свинцю політипу 2H формується поляритонами: лінії 4955 і 4969 Å утворюють дублет і викликані випромінюванням поляритонів верхньої та нижньої віток. Зафіксована поява короткохвильового компонента й подальше зростання його інтенсивності з підвищенням рівня збудження, які пояснюються високим пропус -

канити на межі кристала і закидом поляритонів на верхню вітку за рахунок розсіювання поляритонів нижньої вітки на різних недосконалостях кристалічної ґратки з наступним висвічуванням.

Вивчена динаміка зменшення розмаху екситонної осциляції $n = I$ при підвищенні інтенсивності підсвіткі внаслідок зменшення ефективності генерації екситонів через ефекти екранування. Виміряні лже-інтенсивнісні характеристики ряду ліній і показано, що канал випромінювальної рекомбінації через зв'язані на нейтральному донорі /4979 Å/ екситони є найбільш ефективним: він надлінійний / $I_{\text{фл}} = I_{\text{збуд}}^{\alpha}$, де $\alpha = 1,4-1,5$ / при густині потужності накачки $P \lesssim 30 \text{ Вт/см}^2$ і насичується при більших рівнях збудження. При цьому встановлено, що лінії 4994, 5020 і 5003, 5031 Å викликані першим і другим фононними повтореннями ліній 4969 і 4979 Å відповідно з енергією фонона 12,5 меВ симетрії A_{1g} , найбільш активного в спектрах КР.

Тут викладені також результати, зумовлені специфікою поляритонів верхньої та нижньої віток. Використавши міжзонне та квазірезонансне збудження, встановлено, що форма контура першої лінії не залежить від величини відстроювання збуджуючої частоти від основного екситонного резонансу, тоді як другої визначається нею.

Нові ефекти, спричинені інтеркалюванням, розглянуті в заключній частині розділу.

Виявлене передбачене теоретично Сугаковим явище підсилення випромінювання з верхньої поляритонної вітки /більш ніж в тридцять разів/ з наступним гасінням при збільшенні концентрації гідрозину в міжшаровому просторі. Показано, що воно зумовлене перетворенням поляритонів нижньої вітки в поляритони верхньої внаслідок розсіювання на включеннях гідрозину і визначається їхніми розмірами.

Приведені дані зареєстрованого при інтеркалюванні перетворення одного політипу /2H/ в інший /4H/, який відрізняється від створеного термічним відпалюванням високою стабільністю. Як впливає в проведених дослідів з впливу деформації зсуву на екситонні СВ та Φ_L , аналізу кристалічної структури, ця властивість пов'язана з пониженням внутрішньої енергії системи в цілому порівняно з енергією чистого кристала внаслід-

док утворення гідразином "ковалентних містків" з сусідніми шаровими пакетами.

Виявлена локалізація екситонів на міжшарових включеннях інтеркалянта. Показано, зокрема, що новий дублет /4928, 4934 Å/, який спостерігається при 4,2 К між екситонними станами $n = 1$ і $n = 2$ в спектрах ФЛ інтеркальованих гідразином зразків $2H-PbI_2$, зумовлений двома просторово-нееквівалентними положеннями молекул гідрозину в ван-дер-ваальсовому просторі в результаті як появи зародків політипу $4H$ в шаруватій ґратці $2H-PbI_2$, так і реалізації міжполітипного переходу $2H \rightarrow 4H$, і є в якійсь мірі аналогом давидівського розщеплення.

Друга частина роботи, яка складається з двох розділів, шостого та сьомого, логічно продовжує першу. Вона присвячена вивченню ФЛ властивостей арсеніду галію і шаруватих структур на його основі в зв'язку з потребами технології.

В шостому розділі розглянуті напівізолюючі та йонно-леговані кристали арсеніду галію.

Починається розділ даними досліджень впливу умов вирощування методом Чохральського, легування позитивними іонами кремнію, термічного та імпульсного фотонного відпалювань на спектри ФЛ промислових АГП-2, АГП-3, АГП-4, АГП-5 і отриманих в лабораторних умовах AP-19, AP-40 зразків і показано, що однією з основних фонових домішок в цих матеріалах є вуглець. Оцінена якість вихідних кристалів, реальний зміст домішок та інших дефектів, проаналізовані канали випромінювальної рекомбінації. Встановлено, що високотемпературне відпалювання підкладок в потоці водню при наявності суміші порошків графіту, $Ge(As)$ і напівізолюючого $GaAs$ погіршує їхню структурну досконалість внаслідок дисоціації $GaAs$, збіднення приповерхневої ділянки атомами As , дифузії C , Si , Cu та інших елементів як із арматури, так і, мабуть, із об'єму в приповерхневу область. В результаті кристалічна ґратка поблизу поверхні порушується найбільш суттєво і утворюється провідний шар товщиною в кілька мкм, виявлений прямими вимірами питомого опору при пошаровому стравлюванні.

Виявлено, що при йонній імплантації кремнію відбувається не тільки впровадження атомів Si в ґратку $GaAs$, але й виникають складні дефектні комплекси типу $D - V_{Ga}$, в яких до-

нором може бути Si , Sn або Ge . Показано, що концентрація таких дефектів в n^+ -шарі не висока і спадає в напрямку n -шару. Знайдено, що досконалість n - i структур більш висока при використанні імпульсного фотонного відпалювання, ніж високотемпературного термічного, що пояснюється як відсутністю глибокої дифузії та перерозподілу домішок в приповерхневих шарах, так і виключенням можливості впровадження вуглецю в зразки з зовнішнього середовища.

В цьому розділі наведені також дані досліджень спектрів ФЛ нової серії промислових напівізолюючих матеріалів АГЧП-3, АГЧП-4, АГЧП-5 і традиційного $GaAs(Cr)$. Вони свідчать про належність вуглецю до числа основних фонових домішок і в цих об'єктах. Показано, що АГЧП-3 та АГЧП-5 відрізняються від решти напівізолюючих матеріалів більш високою якістю, причому другий з них кращий, так як вміст вуглецю в ньому на порядок менший. Відмічено також, що низький квантовий вихід ФЛ в екситонній області АГЧП-4 зумовлений наявністю центрів безвипромінювальної рекомбінації.

Далі наведені результати, отримані при високому спектральному розділенні. Вперше виявлена тонка структура смуг ФЛ в області екситонних і домішкових переходів $GaAs$, яка складається з дублетів, триpletів і визначається специфікою технології. За допомогою температурних та інтенсивнісних вимірювань, розрахунків Богардуса і Беба встановлена природа компонентів тонкої структури, яка зумовлена випромінювальною рекомбінацією вільних дірок на мілкому нейтральному донорі з енергією термічної іонізації $5 \text{ meV} / D^0, h // 1,5133 \text{ eV}$; зв'язаними на мілких нейтральних акцепторах $/ C_{As}^0, X // 1,5124 \text{ eV}$ і точкових структурних дефектах $/ d, X // 1,5113 \text{ eV}$ екситонами; електронними переходами між зонам провідності та мілким нейтральним акцептором $C_{As}^0 / 1,4922 \text{ eV}$, Д-А парами, в яких акцептором є той самий $C_{As}^0 / 1,4894 \text{ eV}$ і, можливо, $Xn_{As}^0 / 1,4862 \text{ eV}$ в основному $IS_{3/2}$ -стані з енергіями іонізації $26,5$ і $30,2 \text{ meV}$ відповідно. Зареєстровано новий акцепторний рівень $E_v + 0,052 \text{ eV}$, причиною появи якого є дефекти, привнесені впровадженням в ґратку домішкових атомів In .

Встановлено, що локс-інтенсивнісні характеристики $/ D^0, h /$ -, $/ C_{As}^0, X /$ - і $/ d, X /$ - комплексів змінюються

за законом $I_{\Phi L} = I_{\text{збудж}}^{\Delta_i}$, де Δ_i дорівнює 2,3-2,4 і 1,1-1,2 при малих і більш високих збудженнях відповідно, і задовільно описуються теорією Бродина-Хотяїнцева. Виявлені наддінійні ділянки на таких же залежностях для Д-А пар при малих рівнях накачування $\Delta_i = 2,9-3,1$, можливою причиною яких є конкуренція різних механізмів рекомбінації.

Зареєстровано перекачування інтенсивності ΦL від ліній I,5113; I,4862 еВ до ліній I,5133 і I,4894 еВ відповідно при зростанні $I_{\text{збудж}}$ від низьких рівнів до таких, коли взаємодія між екситонами нехтовно мала, що викликано зміною каналів випромінювальної рекомбінації від d,X -екситонів і Д-А пар з участю акцепторних $IS_{3/2}$ -станів $2p_{As}^0$ до споріднених каналів D^0,h і Д-А пар, які включають уже основний стан C_{As}^0 .

Показано, що квантовий вихід випромінювальної рекомбінації промислових спеціально не легованих напівізолюючих кристалів АГЧП-5В GaAs більш високий порівняно з кращими напівізоляторами АГЧП-5 та АГЧП-3, а притаманна їм тонка структура крайової смуги багатша, нагадує таку епітаксialьних шарів GaAs і складається з квінтета ліній: двох вищерозглянутих /I,5133; I,5124 еВ/ і трьох додаткових короткохвильових /I,5163; I,5153; I,5144 еВ/ 4,2 К/. Знайдено, що лккс-інтенсивності характеристики ліній I,5163 і I,5144 еВ аналогічні лініям I,5133; I,5124 і I,5113 еВ і також задовільно узгоджуються з теорією Бродина-Хотяїнцева. Вивчена температурна поведінка названих ліній і отримані дві енергії термічної активзації для ліній I,5144 еВ /1,1; 5,0 меВ/ і тільки одна для ліній I,5163 /3,5; I,5133 /5,0/ і I,5124 еВ /2,7 меВ/. Встановлено, що лінії I,5163 і I,5153 еВ утворюють дублет і зумовлені випромінюванням поляритонів верхньої та нижньої віток відповідно, тоді як лінія I,5144 еВ - зв'язаними на мілких нейтральних донорах екситонами D^0,X /.

Показано, що матеріал АГЧП-5В є одним із кращих напівізолюючих матеріалів. Визначені його характерні ознаки: наявність поляритонної ΦL , значний вміст мілких донорних і нових акцепторних центрів /смуга I,4947 еВ/, надзвичайно низький вміст інших точкових дефектів. Відмічено, що канал випромінювальної рекомбінації $E_c - C_{As}^0$ залишається для нього основним

в домішковій області.

В останньому, сьомому розділі розглянута випромінювальна рекомбінація в епітаксialьних структурах на основі арсеніду галію.

В першому оглядовому параграфі коротко проаналізована роль ФЛ в оптимізації технології вирощування шарів, гетеропереходів, надграток і КЯ.

В наступних параграфах подані оригінальні результати. Вивчені буферні n^- і n -шари GaAs і встановлено, що вони значно якісніші від підкладинок, на яких вирощені. Зафіксована додаткова смуга 1,4840 еВ /4,2 К/ в спектрі ФЛ n -шару, зумовлена Д-А парами, де $A = Si_{As}^0$ в $I 8_{3/2}$ -стані з енергією іонізації 35,1 меВ. Простежено вплив температури підкладинок, різних джерел арсена, рівня легування n^- та n^+ -шарів кремнієм на ФЛ властивості і деякі електрофізичні параметри $i-n^-n-p^+$ -структур GaAs. Продемонстрована доцільність використання низькотемпературної ФЛ на всіх етапах відпрацювання технології вирощування таких структур методом МПЕ. Виявлена широка смуга 1,520 еВ в спектрах ФЛ деяких n^- та n -шарів GaAs /4,2 К/ з короткохвильового боку від екситонної $n = 1$, яка зумовлена накладанням ряду ліній, спричинених випромінювальним розпадом збуджених екситонних станів із $n = 2, 3, \dots$ і міжзонними переходами. Визначено концентраційний профіль розподілу носіїв заряду і показано, НВЧ ППШ не можна виготовляти на основі тих $i-n^-n-p^+$ -структур GaAs, спектри крайової ФЛ n^- , n -шарів і межі розділу n^- -шару з підкладинкою яких формуються вільними і зв'язаними на нейтральних донорах екситонами.

Встановлено, що істотні відмінності шумових температур і коефіцієнтів підсилення звичайних НВЧ ППШ / FET /, виготовлених на основі вирощених в єдиному технологічному МПЕ-циклі $i-n^-n-p^+$ -структур GaAs на напівізолюючих підкладинках АГЧП-5В, не зв'язані ані з вуглецем, ані з кремнієм, а зумовлені дислокаціями росту, які виникають внаслідок натікання кисню в ростову камеру. Показано, що це приводить до неоднорідності пластин, зниження рухливості електронів і перетворення чітких ФЛ ліній, викликаних вільними екситонами в стані $n = 2$ /1,5187 еВ/, випромінюванням поляритонів верхньої /1,5157/ та нижньої /1,5148 еВ/ віток, / D^0, X^- -, / D^0, h^- -комплексами,

електронними переходами між $E_c - A$ і $D-A$ парами, в яких $A = C_{As}^0$ і Si_{As}^0 /1,4938; 1,4915; 1,4877; 1,4806 еВ/, в широку безструктурну смугу 1,5233 еВ з різким короткохвильовим крилом і пологим довгохвильовим, на яке накладається смуга з слабким розмитим максимумом при 1,492 еВ /4,2 К/. Проведені оцінки створеного такими дислокаціями локального тиску в кристалічній ґратці, який становить 390 бар і зумовляє помітне зміщення крайової смуги в область більших енергій.

Досліджені спектри ФЛ гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ для НВЧ ППШ з високою рухливістю електронів /НЕМТ/, отриманих методом МПЕ в нових технологічних умовах /обертання підкладинок навколо своєї вісі під час нарощування шарів, зміна режимів росту n^- -спасег-шару $Al_xGa_{1-x}As$, варіація мольнової долі Al / і звичайним способом. Показано, що перші гетероструктури досконаліші за другі і відрізняються від них наявністю широкої безструктурної смуги 1,750 еВ, характерної для твердих розчинів $Al_xGa_{1-x}As$ з мольною долею $x = 0,20 - 0,22$, приблизно вдвічі більшим квантовим виходом випромінювання при рекомбінації та меншим вмістом центрів розсіювання, які приводять до більш низького співвідношення між інтенсивностями ФЛ верхньої та нижньої поляритонних віток, а також в 1,2-2,3 рази більшою високою рухливістю двовимірних електронів, що становить $86200 \text{ cm}^2/\text{В.с.}$

Для пробних псевдоморфних гетероструктур $InGaAs/AlGaAs$, вирошених методом МПЕ, властиві безвипромінювальні канали рекомбінації. З'ясовано, що їхні підкладинки за своїми ФЛ параметрами нагадують слабколеговані кристали $GaAs$ з концентрацією вільних електронів порядку 10^{17} cm^{-3} .

Останній параграф розділу присвячений металоорганічним з'єднанням гідридних епітаксіальних гетероструктур $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ з чотирма спадаючими до поверхні ширинами поодиноких КЯ /100, 70, 45, 30 Å//тестові/ і трьома зростаючими /40, 80, 120 Å//дослідні/. Зареєстровані смуги випромінювання від бар'єрів $Al_xGa_{1-x}As$ з мольною долею $x = 0,18$ і $0,25$, КЯ $GaAs$ різних ширин і буферних шарів $GaAs$. Вперше виявлена триплетна структура у $InAs$ екситонних смуг, яка відповідає поодиноким КЯ шириною 40 /1,704/ і 80 Å/1,582 еВ/ і зумовлена флуктуаціями їхніх ширин вдовж шарів. Зареєстровано перероз-

поділ інтенсивності між крайніми компонентами триплетів при переході від однієї КЯ до іншої, який пов'язаний з різною густинєю розподілу флуктуацій ширин КЯ з $d_{\pm} + a$ і $d_{\pm} - a$, де $d_{\pm}$ - ширина КЯ, а a - товщина одного-двох моносарів. Показано, що енергетичне положення максимумів смуг ФЛ КЯ лише якісно описується теорією Ян Цин Фу, що пояснюється недосить строгою апроксимацією їхніх КЯ прямокутною формою. Встановлено, що обидві гетероструктури ще далекі від досконалості, причому визначальний вплив на якість розглянутих КЯ чинять бар'єрні шари.

З короткохвильового боку від поляритонних ліній знайдена нова лінія 1,5162 еВ, а в домішковій області, поряд із відомими лініями 1,4940; 1,4912 еВ, ще одна - 1,4881 еВ. Вони можуть бути викликані локалізацією екситонів в області межі поділу GaAs - Al_xGa_{1-x}As і домішками, народженими в процесі росту. Показано, що концентрація фоновой домішки вуглецю в буферних шарах GaAs дослідних зразків значно більша, ніж в тестових.

В додаткові наведено довідки про впровадження результатів наукових досліджень у виробництво та отриманий економ - ефект.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертації узагальнені результати проведених комплексних досліджень не легованих, легованих та інтеркальованих шаруватих кристалів з різним станом поверхні, в тому числі атомарно чистої, а також одинадцяти марок вихідних і підданих різним технологічним обробкам напівізолюючого арсеніду галію і семи епітаксціальних структур на його основі, включаючи гетероструктури з двовимірним електронним газом і поодинокими квантовими ямами. Це дозволило виявити ряд нових ефектів і отримати досить повну інформацію про фізичні явища і особливості оптичних властивостей таких об'єктів, зумовлені екситонами і дефектами ґратки, а також запропонувати практичні рекомендації з наступним впровадженням їх у виробництво разом із розробленою фотолюмінесцентною методикою безконтактного неруйнівного контролю якості зразків.

Основні результати дисертаційної роботи:

1. В триїодистому вісмуті ефекти просторової дисперсії нехтовно малі, екситони носять не двовимірний, а тривимірний /об'ємний/ характер, сильно взаємодіють з фононами і в термінології Пекара є поляризуєчими.

2. Зареєстровано і вивчено аномальний температурний хід прямого краю фундаментального поглинання BiI_3 . Показано, що його не можна пояснити теорією згинних акустичних коливань шаруватих пакетів. Запропоноване нове пояснення, яке пов'язане з переважанням ангармонічних коливань шаруватої ґратки при низьких температурах і низькочастотних оптичних - при більш високих.

3. Вперше виявлені та досліджені гіперболічні та квазіповерхневі екситони в триїодистому вісмуті.

4. Встановлено вплив фактора шаруватості на розширення і зсув екситонних смуг поглинання легованих шаруватих кристалів, а також значну схожість спектрів відбиття нових трикомпонентних напівпровідників $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ та $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ із спектрами BiI_3 .

5. В спектрах BiI_3 лінії $n = 3, 4, 5, 6$ не утворюють "оберненої водневоподібної серії" і не пов'язані з гіпотетичною квазічастинкою - біелектроном /біхолом/, а є віддзеркаленням власних дефектів кристалічної ґратки, причому лінія $n = 3$ і сукупність ліній $n = 4, 5, 6$ зумовлені непарамагнітними центрами першого і другого типів відповідно. Отримані й відомі експериментальні результати пояснюються моделлю, в якій враховується анізотропія фізичних властивостей шаруватих сполук.

6. В спектрі триїодистого вісмута знайдено більше двох десятків інших смуг і ліній, більшість з яких вперше, і встановлено, що частина з них викликана неконтрольованими фоновими домішками, а частина - приповерхневими та об'ємними дефектами, фононними повтореннями, асоційованими центрами, надлишковими атомами вісмута та їхніми вакансіями, домішками марганцю, гадо-лінія і хрома; визначені причини гасіння прикорайових лінійчатих спектрів і характер електрон-фононої взаємодії; виявлене різке падіння концентрації електронів і повільне зростання їх холлівської рухливості при пониженні температури від 300 до 90 K і показано, що причиною таких змін є центри прилипання з енергією $E_c = 0,34$ еВ і розсіювання електронів на оптичних коливаннях шаруватої ґратки відповідно.

7. Встановлено, що домішкові атоми впроваджуються в шаруваті кристали переважно в середину шарів, причому марганець, гадоліній та хром входять в ґратку BiI_3 як іони Mn^{2+} , Gd^{3+} і Cr^{3+} і заміщують у вузлах іони Bi^{3+} , а гадоліній в ґратці SbI_3 проявляється як іон Gd^{3+} і заміщує іон Sb^{3+} .

8. Відмінності частот ґраткових коливань BiI_3 і SbI_3 задовільно описуються відмінністю мас атомів Bi та Sb, що коливаються, а зафіксовані в обох сполуках резонансні низькочастотні моди відповідають міжшаровим ґратковим коливанням.

9. Виявлені й вивчені особливості ФЛ в області основного екситонного резонансу шаруватих монокристалів 2H-PbI_2 в залежності від інтенсивності падаючого світла при міжзонному та квазірезонансному збудженні. Показано, що вони зумовлені специфікою утворення поляритонів верхньої та нижньої віток.

10. Знайдене передбачене раніше Сугаковим явище підсилювання випромінювання з верхньої поляритонної вітки /більше ніж в тридцять разів/ з наступним гасінням при збільшенні концентрації гідразину в міжшаровому просторі 2H-PbI_2 , яке зумовлене перетворенням поляритонів нижньої вітки в поляритони верхньої внаслідок розсіювання на включеннях гідразину і визначається розмірами останніх.

11. Виявлена локалізація екситонів в міжшаровому просторі на молекулах інтеркалянта, яка зумовлює появу нового дублета між екситонними переходами $n = 1$ і $n = 2$ в спектрах ФЛ інтеркальованих гідрaziном зразків 2H-PbI_2 /4,2 K/.

12. Виявлено перетворення одного політипу /2H/ в інший /4H/ при впровадженні гідразину в ґратку 2H-PbI_2 . Встановлена висока стабільність отриманого політипу і показано, що вона може бути пов'язана з утворенням гідрaziном "ковалентних містків" із сусідніми шаровими пакетами.

13. Зареєстрована тонка структура в спектрах екситонних і домішкових станів напівізолюючого GaAs , яка складається з дублетів, триплетів і квінтетів; показано, що вона зумовлена поляритонами верхньої та нижньої віток, $/D^0, h / -$, $/D^0, X / -$, $/C_{As}^0, X / -$ і $/d, X / -$ комплексами, електронними переходами між $E_c - C_{As}^0$ і D-A парами. Виявлена і вивчена зміна каналів випромінювальної рекомбінації із зростанням інтенсивності збуджуючого світла від $/d, X / -$ комплексів і D-A пар, в яких

акцептом може бути Σn_{As}^0 , до $/D^0, h/$ -комплексу і $D - C_{As}^0$ парам. Знайдено, що лєкс-інтенсивності залежності комплексів випромінювання $/D^0, h/$, $/C_{As}^0, X/$ і $/d, X/$ задовільно описуються теорією Бродина-Хотятінцева.

І4. Встановлено, що вуглець - одна із основних фонових домішок в напівізолюючих матеріалах AP-19, AP-40, АГП-2, АГП-3, АГП-4, АГП-5, АГЧП-3, АГЧП-4, АГЧП-5, АГЧП-5В і GaAs(Cr). Кращим серед них є АГЧП-5В. Визначені його характерні ознаки і показано, що при традиційному високотемпературному відпалюванні напівізолюючих пластин утворюється провідний поверхневий шар товщиною в кілька мкм.

І5. Імплантація йонів Si^+ в напівізолюючі кристали GaAs супроводжується утворенням складних дефектних центрів типу $D - V_{Ga}$, концентрація яких спадає від n^+ -шару до n -шару. Імпульсне фотонне відпалювання йонно-легованих зразків доцільніше від високотемпературного термічного.

І6. На всіх етапах відпрацювання режимів технологічного циклу МПЕ і в кінцевому виробництві доцільно використовувати ФЛ метод як об'єктивний досить інформативний неруйнівний метод контролю структурної досконалості шаруватих систем на основі арсеніду галію.

І7. Визначені ФЛ критерії, при наявності яких не можна створювати НВЧ ППШ на базі шаруватих структур $i-n^-n-p^+$ GaAs. З'ясовані причини значної відмінності робочих параметрів НВЧ ППШ типу FET, які виготовлені на основі $i-n^-n-p^+$ GaAs, що отримані в єдиному технологічному циклі. Встановлена більш висока якість гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As$ /GaAs для НВЧ типу HEMT, які вирощені в нових технологічних умовах. Показано, що безвипромінювальні канали рекомбінації характерні для дослідних псевдоморфних гетероструктур $InGaAs$ /AlGaAs, причому їхні підкладинки нагадують за ФЛ властивостями низьколеговані кристали GaAs.

І8. Досліджені спектри ФЛ традиційних і нетрадиційних МОС-гідридних епітаксціальних гетероструктур GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ із поодинокими квантовими ямами і виявлена триплетна структура у $1hh$ екситонних смуг з різним розподілом інтенсивності між крайніми компонентами, які відповідають квантовим ямам шириною 40 та 80 Å. Показано, що вона зумовлена флуктуаціями їхніх ши-

рин вздовж шарів. Знайдено, що енергетичне положення максимумів смуг випромінювання квантових ям обох структур лише якісно описується теорією Ян Цин Фу. Встановлено, що на якість використаних квантових ям переважний вплив чинять бар'єрні шари.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Гудыменко Л.Ф., Моцный Ф.В., Блецкан Д.И. К вопросу об обратной водородоподобной серии в оптических спектрах монокристаллов BiI_3 //Укр. физ. журн.-1974.-19, № 5.-С.858-860.
2. Лисица М.П., Гудыменко Л.Ф., Моцный Ф.В., Блецкан Д.И. Низкотемпературные спектры поглощения и отражения монокристаллов BiI_3 //Физ. тв. тела.-1974.-16, вып. 7.-С.1965-1973.
3. Лисица М.П., Гудыменко Л.Ф., Моцный Ф.В., Блецкан Д.И. О низкотемпературной фотолюминесценции BiI_3 //Физ. тв. тела.-1974.-16, вып. 9.-С.2400.
4. О низкотемпературных спектрах поглощения и фотолюминесценции монокристаллов SbI_3 /М.П.Лисица, Л.Ф.Гудыменко, Ф.В.Моцный, Д.И.Блецкан, Б.К.Круликовский //Физ. и техн. полупроводн.-1975.-9, вып. 5.-С.960-963.
5. Мартинайтис А.В., Моцный Ф.В., Сакалас А.П. Холловская подвижность электронов в монокристаллах BiI_3 //Укр. физ. журн.-1976.-21, № 1.-С.150-152.
6. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Блецкан Д.И. Особенности низкотемпературной фотолюминесценции монокристаллов BiI_3 //Физ. тв. тела.-1976.-18, вып. 3.-С.888-890.
7. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Влияние дефектности на низкотемпературную фотолюминесценцию монокристаллов BiI_3 //Укр. физ. журн.-1976.-21, № 6.-С.1025-1031.
8. Моцный Ф.В. Край поглощения и правило Урбаха в слоистых монокристаллах йодистого висмута //Укр. физ. журн.-1977.-22, № 1.-С.152-155.
9. Моцный Ф.В., Иденко С.С., Окулов С.С., Блецкан Д.И. О природе инфракрасной фотолюминесценции и характере легирования слоистых монокристаллов йодистого висмута //Физ. и техн. полупроводн.-1977.-11, вып. 6.-С.1043-1048.

10. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Терехова С.Ф. Прямые экситоны в слоистых монокристаллах трехйодистого висмута //Укр. физ. журн.-1977.-22, № 9.-С.1484-1490.
11. Моцный Ф.В. Экситонные и дефектные состояния в монокристаллах трехйодистого висмута //Дис. канд. физ.-мат. наук.-Киев, ИП АН Украины.-1977.-164 С.
12. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Роль примесей в образовании линейчатых спектров монокристаллов трехйодистого висмута //Укр. физ. журн.-1979.-24, № 3.-С.413-415.
13. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Свойства трехйодистого висмута при обычном и лазерном возбуждении / Обзор / //Квант. электрон.-1979.-17.-С.26-45.
14. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Об экситон-фононном взаимодействии в слоистом BiI_3 //Материалы XIV Всесоюзного семинара "Экситоны в кристаллах".-Львов, 1979.-С.52-53.
15. ЭПР и фотолуминесценция легированных гадолинием монокристаллов BiI_3 и SbI_3 /С.С.Ищенко, В.Г.Грачев, Ф.В.Моцный, А.А.Климов, С.М.Окулов //Физ. тв. тела.-1981.-23, вып. II.-С.3218-3220.
16. Моцный Ф.В. Природа полосы излучения 1,34 мкм в спектрах слоистых монокристаллов BiI_3 //Укр. физ. журн.-1982.-27, № 1.-С.133-135.
17. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Боханов К.И. Фотолуминесценция глубоких центров BiI_3 //Укр. физ. журн.-1982.-27, № 5.-С.779-781.
18. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Особенности излучательной рекомбинации BiI_3 , обусловленной дефектами решетки //Укр. физ. журн.-1982.-27, № 6.-С.854-860.
19. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Влияние электрон-фононного взаимодействия на фотолуминесценцию монокристаллов BiI_3 //Физ. тв. тела.-1982.-24, вып. 10.-С.3120-3122.
20. Моцный Ф.В. О фотолуминесценции трехйодистого висмута вблизи края собственного поглощения //Укр. физ. журн.-1984.-29, № 9.-С.1303-1308.
21. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Обнаружение квазиповерхностных экситонов по спектрам отражения слоистых монокристаллов BiI_3 //Письма в журн. эксперимент. и теор. физики.-1984.-40, вып. 10.-С.434-437.

22. Лисица М.П., Моцный Ф.В. Влияние поверхности на оптические свойства BiI_3 //Тезисы докладов VIII Сессии физики поверхностных явлений в полупроводниках.-Киев, 1984.-Ч. 2.-С.27-28.
23. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Яремко А.М., Литвинчук А.П. Излучение поляритонов в слоистых монокристаллах 2H-PbI_2 //Физ. тв. тела.-1985.-27, вып. 4.-С.1008-1011.
24. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Яремко А.М. Эффекты лазерного возбуждения в спектрах поляритонов и связанных экситонов сильно анизотропных полупроводников //Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по физике полупроводников.-Минск, 1985.-Ч. 3.-С.70-71.
25. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Яремко А.М. Влияние интенсивности возбуждения на фотолуминесценцию связанных экситонов слоистых монокристаллов 2H-PbI_2 //Физ. тв. тела.-1986.-28, вып. 10.-С.3175-3177.
26. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Яремко А.М. Исследование поляритонов слоистых монокристаллов 2H-PbI_2 при квазирезонансном лазерном возбуждении //Укр. физ. журн.-1987.-32, № 8.-С.1185-1190.
27. Гассанов Л.Г., Лауре Е.П., Лисица М.П., Моцный Ф.В. Фотолуминесценция GaAs и ее использование в полупроводниковом приборостроении //Препринт № II Института физики АН Украины. Киев.-1987.-72 С.
28. Lisitsa M.P., Motsnyi F.V. Volume and quasisurface excitonic states in layered semiconductor BiI_3 //J.Lumines.-1988.-40, 41.-P.497-498.
29. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Яремко А.М. Влияние примесей и интенсивности лазерного излучения на экситонные состояния BiI_3 и 2H-PbI_2 //Тезисы докладов Всесоюзного Сессии "Экситоны в полупроводниках-88", -Вильнюс, 1988.-С.163-164.
30. Дудак И.А., Горелик В.С., Веневцев Д.Н., Моцный Ф.В. Комбинационное рассеяние света в слоистых кристаллах BiI_3 и SbI_3 //Журн. прикладн. спектроскоп.-1988.-49, № 3.-С.503-506.
31. Лисица М.П., Моцный Ф.В., Сергеев С.О. Влияние изоэлектронных примесей и с незаполненными $3d$ - и $4f$ -оболочками на экситонные спектры BiI_3 //Журн. прикладн. спек -

- троскоп.-1988.-49, № 4.-С.630-635.
32. Моцный Ф.В. Фотолюминесценция как неразрушающий метод контроля полуизолирующего GaAs и структур на его основе //Микроэлектрон.-1989.-Сер. 3, вып. I /297/.-С.209.
 33. Получение и исследование новых слоистых полупроводников $Cs_3Bi_2I_9$ и $Cs_3Bi_2Br_9$ /А.В.Кун, С.В.Кун, В.И.Кулишов, М.П.Лисица, Ф.В.Моцный, Е.Ю.Переш, С.О.Сергеев //Журн. прикладн. спектроскоп.-1990.-53, № 2.-С.331-333.
 34. Использование метода фотолюминесценции для оптимизации и контроля технологических процессов ионного легирования и молекулярно-лучевой эпитаксии арсенида галлия /М.И.Калинин, Е.П.Лаурс, М.П.Лисица, Ф.В.Моцный, Е.М.Семашко //Тезисы докладов XII Всесоюзной конференции по физике полупроводников.-Киев, 1990.-С.253-254.
 35. Калинин М.И., Лаурс Е.П., Лисица М.П., Моцный Ф.В. Влияние условий выращивания и различных технологических обработок на фотолюминесцентные свойства полуизолирующих кристаллов GaAs //Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.-1990.-18.-С.67-74.
 36. Калинин М.И., Лаурс Е.П., Лисица М.П., Моцный Ф.В. Исследование промышленных полуизолирующих подложек арсенида галлия методом низкотемпературной фотолюминесценции //Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.-1991.-19.-С.56-58.
 37. Бутенко О.А., Лисица М.П., Моцный Ф.В. Флуктуации ширины одиночных квантовых ям в металлоорганических соединениях гидридных эпитаксиальных гетероструктур GaAs / $Al_xGa_{1-x}As$ //Укр. физ. журн.-1992.-37, № 2.-С.210-217.
 38. Калинин М.И., Лисица М.П., Моцный Ф.В. Тонкая структура в спектрах фотолюминесценции экситонных и примесных состояний арсенида галлия //Укр. физ. журн.-1992.-37, № 3.-С.330-341.
 39. Калинин М.И., Лисица М.П., Моцный Ф.В. Особенности экситонной фотолюминесценции специально не легированного полуизолирующего GaAs //Укр. физ. журн.-1992.-37, № 4.-С.528-533.
 40. Лисица М.П., Мележик А.В., Моцный Ф.В. Усиление поляризованного излучения интеркалированных гидразином монокристаллов $2H-PbI_2$ //Укр. физ. журн. /Письмо в Редакцию/.-1992.-37, № 6.-С.827-829.

41. Лисица М.П., Мощный Ф.В., Сергеев С.О. Локализация экситонов на межслоевых включениях гидразина в монокристаллах $2H-PbI_2$ //Укр. физ. журн. /Письмо в Редакцию/.- 1992.-37, № 7.-С.967-971.
42. Калинин М.И., Лаурс Е.П., Лисица М.П., Мощный Ф.В. Фотолюминесценция эпитаксиальных слоев арсенида галлия и гетероструктур на его основе при низких уровнях лазерного возбуждения //Квант. электрон.-1993.-44.-С.57-65.
43. Вирко С.В., Лисица М.П., Мощный Ф.В., Сергеев С.О. О пространственной дисперсии в экситонных спектрах слоистых монокристаллов трехйодистого висмута //Физ. тв. тела.- 1993.-35, вып. 4.-С.974-979.

Підписано до друку 19.03.93. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум.друк.арк. 2,09. Тираж 100 прим. Зам. 687в

Інститут фізики напівпровідників, 252050 Київ 28, пр. Науки, 45
ВПІ корпорації УкрНТІ, 252171 Київ 171, вул. Горького, 180.

464826

AB 27.108