

# ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В МОНОСЛОЙНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

П. Л. Пех<sup>a\*</sup>, П. В. Ратников<sup>b\*\*</sup>, А. П. Силлин<sup>a,c\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия

<sup>c</sup> Московский физико-технический институт  
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 апреля 2021 г.,  
после переработки 2 июня 2021 г.  
Принята к публикации 30 июня 2021 г.

В последние несколько лет интерес к мономолекулярным слоям дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) был обусловлен их необычными электронными и оптическими свойствами, которые очень привлекательны для создания функциональных элементов нанoeлектроники нового поколения. Недавно появились экспериментальные доказательства образования высокотемпературной сильносвязанной электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) в монослоях ДПМ. Сильное связывание носителей тока обусловлено существенным уменьшением экранирования кулоновского взаимодействия в монослойных гетероструктурах. В настоящей работе рассмотрен фазовый переход газ–жидкость в системе электронов и дырок в квазидвумерных гетероструктурах на основе ДПМ и рассчитаны критические параметры такого перехода. Описан переход диэлектрик–металл и построена фазовая диаграмма для таких гетероструктур.

DOI: 10.31857/S004445102110014X

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Последние полтора десятка лет ознаменовались интенсивными исследованиями двумерного (2D) углеродного материала графена в качестве основы нанoeлектроники нового поколения [1]. Возникла обширная деятельность по изучению 2D-материалов, таких как монослои гексагонального нитрида бора, черного фосфора, дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), а также многих других соединений [2]. Перспективным направлением этой деятельности стало создание и изучение вертикальных (ван-дер-ваальсовых) гетероструктур, в которых в заданной последовательности комбинируются различные 2D-материалы [3].

Особое место в проводимых ныне исследованиях 2D-материалов заняли мономолекулярные слои

ДПМ. Они имеют структуру сэндвича со слоем атомов переходного металла  $M$ , заключенного между слоями атомов халькогена  $X$ , и описываются химической формулой  $MX_2$ . Наиболее изученными представителями этого класса веществ являются соединения с атомами металла VI группы ( $M = Mo, W$ ) и  $S, Se, Te$  в качестве халькогена. Объемные слоистые ДПМ, такие как  $MoS_2, WS_2, MoSe_2, WSe_2$ , имеют непрямую энергетическую щель  $E_g \sim 1$  эВ [4, 5], а их мономолекулярные слои становятся прямозонными полупроводниками с  $E_g$  около 2 эВ [6].

В монослоях ДПМ можно добиться селективного по долинам возбуждения носителей тока циркулярно-поляризованной электромагнитной волной [7–11]. Это подтолкнуло исследователей к разработке приборов нанoeлектроники нового типа — долиноэлектроники, где наряду с переносом электрического заряда осуществлялся бы селективный перенос носителей тока с определенным долинным индексом [1, 12–14].

\* E-mail: pavel.pekh@phystech.edu

\*\* E-mail: ratnikov@lpi.ru

\*\*\* E-mail: a.p.silin@mail.ru

Оптические свойства мономолекулярных слоев ДПМ во многом определяются экситонами и трионами. Энергия связи экситона  $E_x$  в ДПМ составляет сотни мэВ, а триона — десятки мэВ [6]. Включение тонких слоев ДПМ в ван-дер-ваальсовы гетероструктуры позволяет наблюдать многочастичные эффекты в системах с большим временем жизни носителей тока. Благодаря этим обстоятельствам структуры на основе ДПМ считаются идеальными системами для исследования высокотемпературной электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ).

Обычно [15–20] энергия одной электрон-дырочной ( $e-h$ ) пары в ЭДЖ  $|E_{EHL}| \gtrsim E_x$ , а критическая температура фазового перехода газ-жидкость  $T_c \sim 0.1 |E_{EHL}|$ . Поэтому можно ожидать, что в монослоях ДПМ будет наблюдаться ЭДЖ даже при комнатных температурах.

В 2019 году был опубликован ряд работ касательно ЭДЖ в монослоях ДПМ. Остановимся на них подробнее для освещения текущей ситуации.

Отметим статью [21], в которой изложены результаты наблюдения электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в монослое  $\text{MoS}_2$ . Хотя в этой публикации не заявлялось о наблюдении ЭДЖ, были получены важные для дальнейшего исследования результаты. В частности, было продемонстрировано, что фотовозбуждение монослоя  $\text{MoS}_2$  приводит к переходу от прямой к непрямой энергетической щели, что способствует образованию ЭДЖ.

В работе [22] показано, что возрастание интенсивности непрерывного оптического возбуждения монослоя  $\text{MoS}_2$  в подщелевом режиме инициирует переход диэлектрического газа экситонов в металлическую ЭДП.

Была исследована высокотемпературная сильно-связанная ЭДЖ с  $T_c \simeq 500$  К в подвешенном монослое  $\text{MoS}_2$  [23]. Наблюдался фазовый переход первого рода газ-жидкость, характеризующийся критической плотностью и температурой. При одинаковом возбуждении ЭДЖ отличается от ЭДП большей плотностью носителей тока, а следовательно, и большей фотолюминесценцией. В эксперименте наблюдалось резкое скачкообразное увеличение фотолюминесценции, когда мощность накачки возрастала примерно до 3 кВт/см<sup>2</sup>. Была продемонстрирована несжимаемость ЭДЖ: при дальнейшем возрастании мощности накачки площадь, занимаемая ЭДЖ, возрастала пропорционально числу рожденных  $e-h$ -пар, а плотность ЭДЖ сохранялась постоянной. В экспериментах наблюдалось возникновение люминесцентного кольца, обусловленного фо-

нонным ветром (см., например, обзор [18] и приведенные в нем ссылки).

В работе [24] при комнатной температуре была изучена ЭДЖ в ультратонких фотоячейках графен-тонкая (несколько монослоев) пленка  $\text{MoTe}_2$ -графен. Когда мощность возбуждающего лазера достигала  $P = 3$  мВт, плотность  $e-h$ -пар становилась настолько большой, что среднее расстояние между ними  $a_{xx} = 1-3$  нм было сопоставимо с боровским радиусом экситонов  $a_x = 2.3$  нм [25]. При этих условиях наблюдалась аннигиляция экситонов (переход диэлектрического экситонного газа в металлическую ЭДП). Затем при большем значении мощности лазера  $P_c = 6$  мВт ЭДП претерпевала переход газ-жидкость. Формирование 2D-капли ЭДЖ было доказано появлением характерной зависимости фототока от мощности возбуждающего лазера и динамикой фототока на пикосекундном масштабе. Подобное поведение наблюдалось при образовании капель ЭДЖ в традиционных полупроводниках (Si, Ge, GaAs и др.) при низких температурах [16, 17].

Теоретическая работа [26] посвящена расчету фазовой диаграммы ЭДЖ в подвешенном монослое  $\text{MoS}_2$ . Работа была мотивирована экспериментальными результатами, изложенными в статье [23]. Для расчета свойств ЭДЖ авторы работы [26] использовали потенциал, описывающий кулоновское взаимодействие носителей тока в пленках конечной толщины (потенциал Келдыша [27–29]), который хорошо себя зарекомендовал для объяснения значительного отклонения энергии нескольких первых экситонных уровней от ридберговской серии [6].

Согласно оценкам [26] переход металл-диэлектрик в  $\text{MoS}_2$  происходит в жидкой фазе при плотности выше критической для перехода газ-жидкость. Отметим, что ЭДП в ультратонкой пленке  $\text{MoTe}_2$  во многом подобна ЭДП в монослое  $\text{MoS}_2$ , поэтому вероятнее всего в обеих системах переход металл-диэлектрик предшествует переходу газ-жидкость.

По нашему мнению, такое качественное расхождение вызвано неоправданным использованием в расчетах ЭДЖ [26] потенциала Келдыша, что приводит к смещению критической точки в сторону меньших плотностей и температур. При расчете экситона и ЭДЖ главные вклады дают существенно различные диаграммы теории возмущений — соответственно лестничные и петлевые [30].

Влияние диэлектрического окружения, а также электронного легирования (когда плотности электронов и дырок не равны) на фазовую диаграмму ЭДЖ (переходы газ-жидкость и металл-диэлект-

рик) исследовались в работе [31] методом спектральных функций. Фазовая диаграмма ЭДЖ в легированных многодолинных полупроводниках рассматривалась ранее в работах [32–34].

В предыдущей нашей работе [30] было показано, что в монослойных гетероструктурах на основе ДПМ образование высокотемпературной сильносвязанной и сильносвязанной ЭДЖ обусловлено ослаблением экранирования кулоновского взаимодействия. Кулоновское взаимодействие носителей тока в монослойных пленках определяется полусуммой диэлектрических проницаемостей окружения (для образца на подложке это вакуум и подложка, а для подвешенного образца это вакуум). В обоих случаях эффективная диэлектрическая проницаемость существенно меньше, чем у пленок ДПМ. Вследствие этого образуется ЭДЖ с аномально большой энергией основного состояния  $|E_{EHL}|$ , составляющей доли электронвольт, и большой плотностью  $n_{EHL}$ . Например, для подвешенного монослоя  $\text{MoS}_2$  были получены экспериментальные значения  $|E_{EHL}| = 0.48$  эВ и  $n_{EHL} = 4 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$  [23].

Опираясь на свои предыдущие результаты, в настоящей статье мы исследуем фазовую диаграмму ЭДЖ в квазидвумерных гетероструктурах на основе ДПМ.

Возникновение ЭДЖ происходит путем фазового перехода первого рода, когда плотность носителей тока, свободных и/или связанных в экситоны, достигает некоторого зависящего от температуры критического значения  $n_G(T)$  плотности насыщенного пара [15]. При критической температуре  $T_c$  достигается критическая плотность  $e$ - $h$ -пар  $n_G(T_c) = n_c$ .

В настоящей работе мы исследуем переход металл-диэлектрик (переход Мотта), который происходит при плотности  $e$ - $h$ -пар  $n_{dm}(T)$ . Этот переход при увеличении плотности обычно предшествует переходу газ-жидкость ( $n_{dm}(T) < n_c$ ) и происходит в газовой фазе [15, 16].

Мы проведем поиск полупроводников, в пленках которых ЭДЖ будет характеризоваться наибольшей энергией связи и, следовательно, самой высокой критической температурой. Для этого мы рассмотрим модельные полупроводники с различным числом электронных и дырочных долин и неравными эффективными массами электронов и дырок.

## 2. МОДЕЛЬНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Мы описываем модельную квазидвумерную неравновесную  $e$ - $h$ -систему гамильтонианом [35, 36]

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}sk}^{\nu_e} \frac{1+\zeta}{2} \mathbf{p}^2 a_{\mathbf{p}sk}^\dagger a_{\mathbf{p}sk} + \sum_{\mathbf{p}sl}^{\nu_h} \frac{1-\zeta}{2} \mathbf{p}^2 b_{\mathbf{p}sl}^\dagger b_{\mathbf{p}sl} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{q}ss'} V(\mathbf{q}) \left\{ \sum_{kk'}^{\nu_e} a_{\mathbf{p}sk}^\dagger a_{\mathbf{p}'s'k'}^\dagger a_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}s'k'} a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}sk} + \sum_{ll'}^{\nu_h} b_{\mathbf{p}sl}^\dagger b_{\mathbf{p}'s'l'}^\dagger b_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}s'l'} b_{\mathbf{p}-\mathbf{q}sl} - 2 \sum_{kl}^{\nu_e\nu_h} a_{\mathbf{p}sk}^\dagger b_{\mathbf{p}'s'l}^\dagger b_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}s'l} a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}sk} \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $a_{\mathbf{p}sk}$  ( $a_{\mathbf{p}sk}^\dagger$ ) и  $b_{\mathbf{p}sl}$  ( $b_{\mathbf{p}sl}^\dagger$ ) — фермиевские операторы уничтожения (рождения) электрона и дырки с квазиимпульсом  $\mathbf{p}$  и спином  $s$  соответственно в долинах  $k$  и  $l$ . Число электронных долин равно  $\nu_e$ , а число дырочных долин равно  $\nu_h$ . В общем случае  $\nu_e \neq \nu_h$ .

Нормировочная площадь слоя положена равной единице. Используется система единиц с постоянной Планка  $\hbar = 1$  и удвоенной приведенной массой  $2m = 1$  ( $m^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ ). В данной работе, наряду с отношением эффективных масс электрона и дырки  $\sigma = m_e/m_h$ , мы используем параметр  $\zeta = (1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ .

В модельном гамильтониане (1) масса электрона (дырки) полагается одинаковой для всех долин и спиновых состояний. Следует отметить, что в монослоях ДПМ существует хотя и малая, но конечная разница в массах для верхней и нижней спиновых веток данной долины. Например, в расчетах, использующих теорию функционала плотности, для монослоя  $\text{MoS}_2$  получены эффективные массы электрона  $m_e^\uparrow = 0.520m_0$ ,  $m_e^\downarrow = 0.449m_0$  и дырки  $m_h^\uparrow = 0.537m_0$ ,  $m_h^\downarrow = 0.624m_0$  ( $\uparrow$  для спина вверх и  $\downarrow$  для спина вниз в точке  $K_+$ ;  $m_0$  — масса свободного электрона) [37]. Поскольку точность проводимых вычислений параметров ЭДЖ около 20 %, то учет такого небольшого различия в массах носителей тока привел бы лишь к более громоздким выражениям и едва заметному улучшению точности расчетов. При этом массы носителей тока, получаемые из экспериментальных данных, имеют значительную погрешность. Для монослоя  $\text{MoS}_2$   $m_e/m_0 = 0.67 \pm 0.08$  и  $m_h/m_0 = 0.6 \pm 0.08$  [38].

Отметим, что в монослоях ДПМ имеются также и непрямые оптические переходы с рождением электрона в долине  $\Lambda$ -точки (посередине отрезка  $\Gamma$ - $K$ ). Эта долина находится близко по энергии к долине  $K$ -точки. В частности, в  $\text{WSe}_2$  она лежит ниже примерно на 80 мэВ долины  $K$ -точки [39]. Однако эти переходы существенно более редкие, чем пря-

мые переходы в  $K$ -точке (необходимо участие фононов с большим волновым вектором около четверти зоны Бриллюэна). Поэтому число электронов в долине  $A$ -точки значительно меньше, чем в долине  $K$ -точки (вероятно, как минимум на два порядка). Учет электронов в долине  $A$ -точки был бы значительным превышением точности расчетов ЭДЖ, поэтому мы учитываем электроны только в долине  $K$ -точки.

В этой работе для учета взаимодействия в ЭДЖ мы используем обычный кулоновский 2D-потенциал  $V(\mathbf{q}) = 2\pi\tilde{e}^2/|\mathbf{q}|$ , а не потенциал Келдыша [26–30]

$$V(\mathbf{q}) = \frac{2\pi\tilde{e}^2}{|\mathbf{q}|(1+r_0|\mathbf{q}|)}, \quad (2)$$

где  $r_0 = d/2\delta$  — «длина экранирования»,  $d$  — толщина пленки,  $\delta = \varepsilon_{eff}/\varepsilon$ ,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала пленки,  $\varepsilon_{eff} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$  — эффективная диэлектрическая проницаемость сред, окружающих пленку (например,  $\varepsilon_1 = 1$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость подложки),  $\tilde{e}^2 = e^2/\varepsilon_{eff}$ . Применительно к системам с монослоями ДПМ величина  $r_0$  является подгоночным параметром, который был использован для расчета экситонов [6].

В предыдущей работе [30] мы рассчитали характеристики ЭДЖ с использованием обычного кулоновского 2D-потенциала и потенциала Келдыша в случае одинаковых кратностей вырождения электронов и дырок. Оказалось, что при помощи одного подгоночного параметра невозможно согласовать с экспериментальными обе рассчитываемые характеристики: энергию связи ЭДЖ и ее равновесную плотность. Следует отметить, что длина экранирования  $r_0$  очень мала (менее 1 Å) и потенциал Келдыша фактически совпадает с обычным потенциалом.

Мы уточнили свои расчеты энергии связи ЭДЖ в подвешенном монослое  $\text{MoS}_2$  с учетом разной кратности вырождения электронов  $g_e = 4$  (есть две долины и вырождение по спину) и дырок  $g_h = 2$  (есть две долины, но нет вырождения по спину в каждой долине). Для  $r_0 \approx 0.30$  Å энергия связи ЭДЖ совпадает с экспериментальной 480 мэВ [23], хотя расчетная равновесная плотность ЭДЖ  $2.4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> получается ниже экспериментальной. Дальнейший рост  $r_0$  приводит к уменьшению  $|E_{EHL}|$  и  $n_{EHL}$ . При  $r_0 \approx 0.66$  Å энергия связи ЭДЖ сравнивается с энергией связи экситона и при больших  $r_0$  ЭДЖ не образуется.

Расчет показал [40], что для экситона  $r_0 = 41.47$  Å. Такое расхождение может быть качест-

венно объяснено тем, что помимо различия в классе диаграмм [30] в  $r_0$  входят еще и разные диэлектрические проницаемости материала пленки: для экситона статическая  $\varepsilon_0$ , а для ЭДЖ высокочастотная  $\varepsilon_\infty$  [41]. Поскольку ДПМ являются полярными полупроводниками, в них может быть  $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$ . В частности, для  $\text{MoS}_2$   $\varepsilon_0 = 14.29$  [40] и  $\varepsilon_\infty = 4.2$  [42].

При определении системы единиц также положим  $\tilde{e}^2 = 1$ . Тогда автоматически энергия связи и радиус 2D-экситона равны единице:  $E_x = 2me^4/\hbar^2 = 1$  и  $a_x = \hbar^2/2m\tilde{e}^2 = 1$ . Ниже подразумевается, что энергия и температура измеряются в  $E_x$ , а плотность  $e$ - $h$ -пар — в  $a_x^{-2}$ .

В двух следующих разделах мы сконцентрируемся на расчете энергии основного состояния ЭДЖ и ее термодинамике в монослое ДПМ, используя в том числе полученные ранее результаты для квазидвумерных систем [43–45].

### 3. ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

Мы рассматриваем полупроводник, у которого число электронных и дырочных долин не обязательно равно. В дальнейшем без ограничения общности будем считать, что  $\nu_e \geq \nu_h$  (т.е. назовем носители тока с большим числом долин электронами). Импульсы  $q$  будем измерять в единицах  $q_F = q_F^e \leq q_F^h$ , где  $q_F^e$  и  $q_F^h$  — импульсы Ферми соответственно электронов и дырок,  $q_F^{e,h} = \sqrt{2\pi n/\nu_{e,h}}$ . Частоту  $\omega$  будем измерять в единицах  $q_F^2/2m$ . Мы вводим безразмерное расстояние между частицами  $r_s = \sqrt{\nu_e/\pi n}$ , где  $n$  — 2D-плотность носителей тока.

Здесь и далее мы полагаем, что и для электронов, и для дырок имеется вырождение по спину.

В ряде случаев спин-орбитальное расщепление валентной зоны в ДПМ весьма велико (например, в  $\text{MoS}_2$  оно равно 148 мэВ [26]), тогда вместо  $\nu_h$  следует использовать  $\nu_h/2$  (мы учитываем только верхние спиновые ветви валентной зоны).

При интенсивном фотовозбуждении пленки  $\text{MoTe}_2$  дырки стекаются в  $\Gamma$ -точку, поэтому  $\nu_h = 1$ , в то время как число электронных долин не меняется и  $\nu_e = 2$  [24].

Энергия основного состояния двумерной ЭДЖ, приходящаяся на одну  $e$ - $h$ -пару, равна [30, 35, 36]

$$E_{gs} = E_{kin} + E_{exch} + E_{corr}. \quad (3)$$

Первое слагаемое — кинетическая энергия ( $\varkappa = \nu_e/\nu_h$  и  $\varkappa \geq 1$ )

$$E_{kin} = \frac{1 + \varkappa\sigma}{1 + \sigma} r_s^{-2}. \quad (4)$$

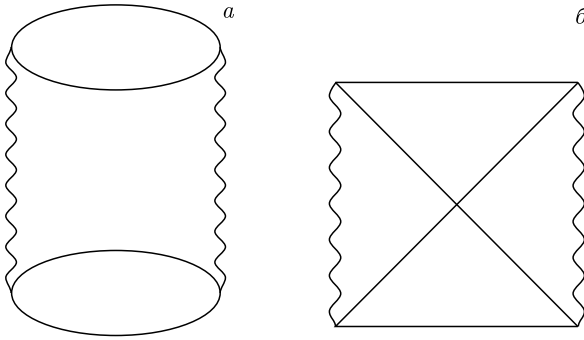


Рис. 1. Диаграммы второго порядка по взаимодействию, определяющие функцию  $I(q)$  при  $q \gg 1$ : а) прямая кольцевая диаграмма; б) обменная диаграмма

Второе слагаемое — обменная энергия

$$E_{exch} = -\frac{4\sqrt{2}}{3\pi} (1 + \sqrt{\varkappa}) r_s^{-1}. \quad (5)$$

Третье слагаемое — корреляционная энергия, которую представим в виде интеграла по передаваемому импульсу [30, 35, 36, 46, 47]

$$E_{corr} = \int_0^\infty I(q) dq. \quad (6)$$

При  $q \ll 1$  мы используем приближение хаотических фаз (ПХФ) [35, 36, 46, 47]. Функция  $I(q)$  при  $q \gg 1$  определяется суммой диаграмм второго порядка по взаимодействию (рис. 1). В промежуточной области функция  $I(q)$  аппроксимируется отрезком касательной [30, 35, 36].

Для произвольных значений  $\sigma$  и  $\varkappa$  разложение функции  $I(q)$  при малых  $q$  получается весьма громоздким. Для случая равных масс электрона и дырки ( $\sigma = 1$ ) и равного числа электронных и дырочных долин ( $\varkappa = 1$ ) оно приведено в нашей предыдущей работе [30].

Слагаемые в  $I(q)$  при  $q \ll 1$  с полуцелыми степенями  $q$  являются вкладом от 2D-плазмона:

$$\omega(q) = 2^{1/4}(\nu_e r_s q)^{1/2} + \frac{3}{2^{5/4}(\nu_e r_s)^{1/2}} \left( \frac{1}{\eta_e^3} + \frac{\varkappa}{\eta_h^3} \right) q^{3/2}. \quad (7)$$

Здесь  $\eta_e = m_e/m = 1 + \sigma$  и  $\eta_h = m_h/m = 1 + \sigma^{-1}$ .

Интересно отметить, что в отличие от трехмерного в двумерном случае существует также ветвь затухающих возбуждений

$$\omega_1(q) = \frac{2}{\eta_e} q - \frac{1}{\eta_e} q^2 + \frac{1}{\eta_e} \left( 1 + \frac{1}{\varkappa\sigma} \right)^2 q^3. \quad (8)$$

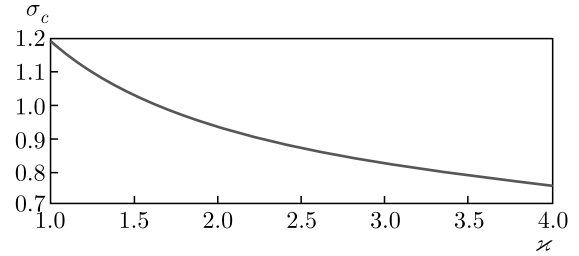


Рис. 2. (В цвете онлайн) Численный расчет  $\sigma_c(\varkappa)$

При выполнении неравенств

$$\begin{aligned} 1 + \varkappa\sigma &< \sigma\sqrt{\varkappa(1 + 2\varkappa\sigma)}, \\ 1 + \varkappa\sigma &> \frac{\sigma^2 \varkappa^{3/2}}{\sqrt{\sigma^2 \varkappa - 1}} \end{aligned} \quad (9)$$

возможны еще две ветви затухающих колебаний:

$$\begin{aligned} \omega_2(q) &= \frac{2(1 + \varkappa\sigma)}{\eta_e \sqrt{1 + 2\varkappa\sigma}} q - \frac{2\sqrt{2}\varkappa^3 \sigma^3 q^2}{\nu_e \eta_e^2 r_s (1 + 2\varkappa\sigma)^{3/2}} - \\ &- \frac{2(1 + \varkappa\sigma)}{\eta_e \sqrt{1 + 2\varkappa\sigma}} \left[ \frac{3\varkappa^6 \sigma^6}{\nu_e^2 \eta_e^2 r_s^2 (1 + 2\varkappa\sigma)^3} + \frac{1}{8} \right] q^3, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \omega_3(q) &= \frac{2\sqrt{\varkappa}}{\eta_h} q - \frac{1}{\eta_h} q^2 + \\ &+ \frac{1}{\eta_h \sqrt{\varkappa}} \left( 1 + \varkappa\sigma - \frac{\sigma^2 \varkappa^{3/2}}{\sqrt{\sigma^2 \varkappa - 1}} \right)^2 q^3. \end{aligned} \quad (11)$$

Мы предполагали, что реализуется наиболее частый случай  $\sigma\sqrt{\varkappa} > 1$  (для многих ДПМ  $\sigma = 0.73-1.12$  и при  $\nu_e \neq \nu_h$  отношение  $\varkappa \geq 2$ ).

Неравенства (9) выполняются при  $\sigma > \sigma_c(\varkappa)$ ,

$$\sigma_c(\varkappa) \approx \frac{1.032\varkappa^{3/4}}{\varkappa - 0.136}. \quad (12)$$

В частности,  $\sigma_c(2) = 0.931$ . График функции  $\sigma_c(\varkappa)$  представлен на рис. 2.

По-видимому, наличие дополнительных ветвей (8), (10), (11), которые отсутствуют в трехмерном случае, обеспечивает сильное связывание двумерной ЭДЖ.

Равновесная энергия ЭДЖ  $E_{EHL}$  является минимумом энергии основного состояния  $E_{gs}$

$$\left. \frac{\partial E_{gs}}{\partial n} \right|_{n_{EHL}} = 0, \quad E_{EHL} = E_{gs}(n_{EHL}),$$

где  $n_{EHL}$  — равновесная плотность ЭДЖ.

Уравнение для  $n_{EHL}$

$$\frac{1 + \varkappa\sigma}{1 + \sigma} \frac{\pi}{\nu_e} - \frac{2\sqrt{2}(1 + \sqrt{\varkappa})}{3\sqrt{\pi\nu_e n_{EHL}}} + \left. \frac{\partial E_{corr}}{\partial n} \right|_{n_{EHL}} = 0$$

очень громоздко и ради краткости мы его здесь не приводим. В случае равного числа электронных и дырочных долин для определения  $n_{EHL}$  и  $E_{EHL}$  можно использовать соответственно формулы (21) и (22) нашей работы [30].

#### 4. ТЕРМОДИНАМИКА МОНОСЛОЯ

Исходя из аналогии неравновесных носителей тока в полупроводниках с электронами и ионами в кристаллах, Келдыш высказал предположение [48], что при уменьшении температуры или увеличении плотности газа экситонов или экситонных молекул (биэкситонов) будет происходить сжижение этого газа в ЭДЖ — система будет претерпевать фазовый переход первого рода газ–жидкость. С конца 1960-х годов образование ЭДЖ наблюдалось во многих полупроводниках (см., например, [16–20] и приведенные там ссылки).

На плоскости  $(n, T)$  переходу газ–жидкость соответствует колокообразная кривая с критической точкой  $(n_c, T_c)$  в вершине. Эта кривая проходит через точки  $n = n_0$  и  $n = n_{EHL}$  при  $T = 0$ . Величина  $n_0$  определяется равенством  $|E_{EHL}| = E_x + E_D/2$ , где  $E_D$  — энергия диссоциации биэкситона [17]. Область левее ветви  $n_G$ , выходящей из точки  $(n_0, 0)$ , отвечает (би)экситонному диэлектрическому газу; правее ветви  $n_L$ , выходящей из точки  $(n_{EHL}, 0)$ , находится область ЭДЖ. Под «колоколом» находится неустойчивая область, в которой происходит расслоение на капли ЭДЖ с плотностью  $n_L$  и насыщенный пар экситонов или  $e$ - $h$ -пар с плотностью  $n_G$ .

Фазовая диаграмма также содержит вторую колокообразную кривую, которая соответствует экситонно-плазменному переходу (переходу металл–диэлектрик). Построение этой кривой при произвольных плотностях и температурах затруднительно и мы ограничимся лишь оценками в наиболее интересных областях. В классической области ( $T \gg E_F$ ,  $E_F$  — энергия Ферми  $e$ - $h$ -пар) эта кривая определяется реакцией образования экситона из свободных электрона и дырки. При повышении плотности при заданной температуре электроны и дырки связываются в экситоны. В квантовой области ( $T \ll E_F$ ) повышение плотности экситонов приводит к их диссоциации (происходит переход Мотта). Возможность перехода металл–диэлектрик в жидкой фазе обсуждалась в работах [49, 50].

В области  $T \sim E_x$  экситоны испытывают тепловую диссоциацию, поэтому переход экситонов в ЭДП существенно размывается и экситонные спек-

тры при подходе к  $n_c$  носят размытый (диффузный) характер [51]. Отметим, что в реальных гетероструктурах на основе монослоев ДПМ диссоциация экситонов происходит при заметно меньших температурах из-за энтропийного фактора [52].

Наиболее перспективными для наблюдения экситонно-плазменного перехода являются полупроводники, в которых из-за снятия вырождения зон уменьшается стабильность ЭДЖ и понижается  $T_c$ . Благодаря этому в таких полупроводниках при достаточно низких температурах можно реализовать близкие к  $n_c$  плотности экситонного газа. Например, в одноосно деформированном Ge было экспериментально обнаружено, что переход металл–диэлектрик происходит при  $r_s = 2 \pm 0.1$ . Это хорошо согласуется с оценкой  $r_s \approx 1.8$ , полученной при использовании диэлектрической экранировки экситонов [49].

Трехкомпонентная система (ЭДЖ, свободные экситоны и свободные носители тока) была рассмотрена в работах [53, 54].

Расчеты термодинамических свойств ЭДЖ в квазидвумерных системах были проведены ранее в работах [43–45]. Такие материалы, как монослой ДПМ и графен, являются 2D-кристаллами. Термодинамика  $e$ - $h$ -систем применима в равной степени как к квазидвумерным гетероструктурам, так и 2D-кристаллам. Однако для последних возникает сомнение в их устойчивости по отношению к колебаниям атомов поперек плоскости кристалла [55]. Кроме того, в процессе интенсивного фотовозбуждения может возникать локальный перегрев образца. Это может привести к локальной деформации кристаллической решетки и к плавлению 2D-кристалла [56–60]. Экспериментально наблюдаемая интенсивная фотолюминесценция позволяет сделать вывод о почти полном отсутствии дефектов в монослоях ДПМ. Безызлучательная рекомбинация носителей тока на дефектах привела бы к гашению люминесценции. Мы полагаем, что температура плавления существенно превышает критическую температуру перехода газ–жидкость  $T_c$ , а интенсивное фотовозбуждение 2D-кристалла может привести лишь к снятию долинного вырождения, которое наблюдалось, например, в ультратонкой пленке MoTe<sub>2</sub> [24].

В рассматриваемых нами системах  $e$ - $h$ -пары в разных спиновых и долинных состояниях обладают различными временами жизни. Характерные для них времена релаксации лежат в пределах 10 фс [61], что значительно меньше времен их жизни. Поэтому мы предполагаем, что термодинамическое равновесие успевает установиться для всех носителей тока.

**Таблица 1.** Критическая точка перехода газ–жидкость и параметры двумерной ЭДЖ в монослоях ДПМ

$(\nu_e, \nu_h)$	(1, 1)	(2, 1)	(2, 2)	(4, 1)	(4, 4)
$n_c$	0.035	0.054	0.089	0.075	0.242
$T_c$	0.136	0.164	0.196	0.198	0.294
$n_{EHL}$	0.164	0.264	0.450	0.394	1.302
$ E_{EHL} $	1.090	1.340	1.661	1.606	2.545
$n_{EHL}/n_c$	4.686	4.889	5.056	5.253	5.379
$ E_{EHL} /T_c$	8.015	8.171	8.111	8.070	8.718

Химический потенциал ансамбля  $e$ – $h$ -пар в монослое ДПМ представим в виде [44, 45]

$$\mu(n, T) = T \ln \left[ \left( e^{\frac{2\pi n}{(1+\sigma)\nu_e T}} - 1 \right) \left( e^{\frac{2\pi \sigma n}{(1+\sigma)\nu_h T}} - 1 \right) \right] - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{\nu_e}} + \frac{1}{\sqrt{\nu_h}} \right) \sqrt{n} + \frac{\partial}{\partial n} (nE_{corr}). \quad (13)$$

Правая часть (13) представляет собой химический потенциал невзаимодействующих частиц  $\mu_{kin}$  (первое слагаемое) вместе с обменным  $\mu_{exch}$  и корреляционным  $\mu_{corr}$  вкладами (соответственно второе и третье слагаемые). Мы пренебрегли в (13) зависимостью  $\mu_{exch}$  и  $\mu_{corr}$  от температуры, поскольку температурные поправки к  $\mu_{exch}$  и  $\mu_{corr}$  взаимно сокращаются при  $T \ll E_F$ . Это находится в согласии с полученными ранее результатами для трехмерного случая [17, 62, 63].

Критическая точка  $(n_c, T_c)$  перехода газ–жидкость определяется двумя уравнениями:

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} \Big|_{n=n_c, T=T_c} = \frac{\partial^2 \mu}{\partial n^2} \Big|_{n=n_c, T=T_c} = 0. \quad (14)$$

Для проверки наших методов исследования фазовой диаграммы ЭДЖ в монослоях ДПМ мы рассчитали характерное для перехода газ–жидкость вообще (см. примечание на с. 296 книги [64]) соотношение подобия  $T_c \simeq 0.1|E_{EHL}|$  [15], а также характерное для низкотемпературной ЭДЖ отношение критической плотности к равновесной  $n_c/n_{EHL} \simeq 0.2$  [17].

В табл. 1 приведены результаты численного решения уравнений (14) для  $\sigma = 1$ . Отметим, что для относительно небольшого числа долин отношение  $|E_{EHL}|/T_c$  почти не зависит от числа долин. Максимум этого отношения достигается при  $\nu_e = \nu_h = 4$ , что возможно для сплавов  $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$  с эквивалентными по энергии долинами  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ .

Результаты численного расчета отношений  $n_{EHL}/n_c$  и  $|E_{EHL}|/T_c$  для различного числа долин представлены на рис. 3.

При  $\sigma = 1$  область  $\nu_e \approx \nu_h \gg 1$  (правый верхний угол на верхних панелях рис. 3) соответствует близким к максимальным  $n_{EHL}/n_c$  и  $|E_{EHL}|/T_c$ .

При  $\nu_e = 1, \nu_h \gtrsim 5$  или при  $\nu_h = 1, \nu_e \gtrsim 5$  отношение  $n_{EHL}/n_c$  близко к максимуму, а  $|E_{EHL}|/T_c$  стремится к минимуму. Это объясняется более быстрым нарастанием  $T_c$  по сравнению с  $|E_{EHL}|$  в этих областях.

При  $\sigma \neq 1$  (здесь взято  $\sigma = 0.8$ , см. нижнюю левую панель рис. 3) заметно изменяется  $n_{EHL}/n_c$ : минимум перемещается в область с большими  $\nu_e$  и малыми  $\nu_h$ ; максимумы остаются в области больших  $\nu_h$  и малых  $\nu_e$ ; при  $\nu_e \approx \nu_h \gg 1$  значения промежуточные. Интересно отметить, что подобной перестройки для более фундаментального отношения  $|E_{EHL}|/T_c$  не происходит — изменения возникают в основном в области  $\nu_e = 1, \nu_h \gtrsim 5$  (см. нижнюю правую панель рис. 3).

В пределе большого числа долин ( $\nu_e = \nu_h = \nu \rightarrow \infty$ ) корреляционная энергия в выражении (13) является степенной функцией плотности:

$$E_{corr} = -A(\sigma)n^\gamma. \quad (15)$$

Для 2D-систем показатель степени  $\gamma = 1/3$ . Функция  $A(\sigma)$  была нами определена в предыдущей нашей работе [30]. В частности,  $A(1) \approx 4.774$ .

В пределе  $\nu \rightarrow \infty$  можно пренебречь обменным вкладом как в энергию, так и в химический потенциал. При этом пара уравнений (14) сводится [15] к уравнению

$$z_c = (1 - \gamma) \times \frac{(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)) (e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c))}{(1 + \zeta^2) (\text{ch } z_c \text{ch}(\zeta z_c) - 1) - 2\zeta \text{sh } z_c \text{sh}(\zeta z_c)} \quad (16)$$

с неизвестным  $z_c = \pi n_c/\nu T_c$ . Здесь  $\zeta = (1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ .

Критические параметры ЭДЖ выражаются через  $z_c$  формулами

$$n_c = \left[ \frac{\gamma(1 + \gamma)A\nu}{\pi} \times \frac{\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)}{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (17)$$

$$T_c = \frac{\pi\nu^{\gamma/(1-\gamma)}}{z_c} \left[ \frac{\gamma(1 + \gamma)A}{\pi} \times \frac{\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)}{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (18)$$

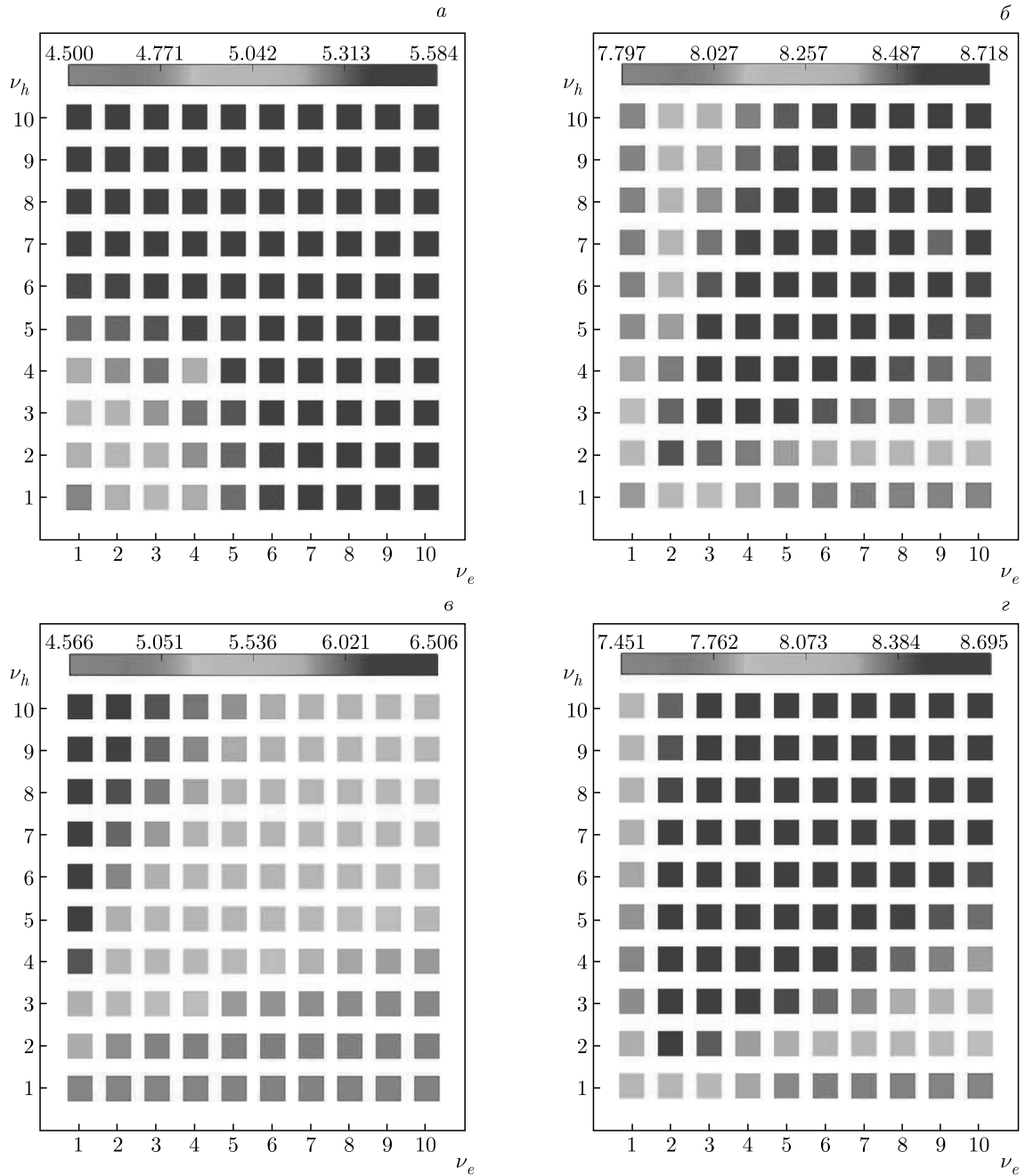


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимость отношений  $n_{EHL}/n_c$  и  $|E_{EHL}|/T_c$  от числа электронных  $\nu_e$  и дырочных  $\nu_h$  долин: а –  $n_{EHL}/n_c$  при  $\sigma = 1$ ; б –  $|E_{EHL}|/T_c$  при  $\sigma = 1$ ; в –  $n_{EHL}/n_c$  при  $\sigma = 0.8$ ; г –  $|E_{EHL}|/T_c$  при  $\sigma = 0.8$

$$\mu_c = -T_c \left\{ \left( \frac{1}{\gamma} - 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{\text{sh } z_c - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)}{\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)} \right) z_c - \ln 2 - \ln(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c)) \right\}. \quad (19)$$

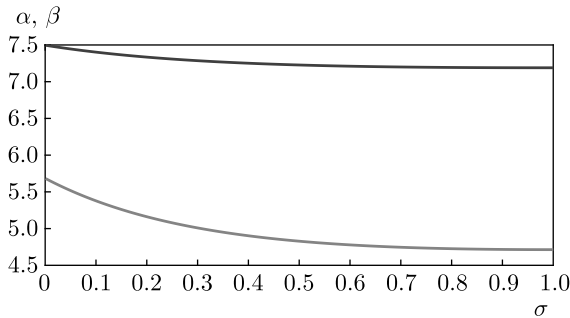
$$\frac{n_{EHL}}{n_c} = \left[ \frac{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)}{(1 + \gamma)(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c))} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (20)$$

$$\frac{|E_{EHL}|}{T_c} = \frac{1 - \gamma}{\gamma} z_c \left[ \frac{e^{z_c} - \text{ch}(\zeta z_c) - \zeta \text{sh}(\zeta z_c)}{(1 + \gamma)(\text{ch } z_c - \text{ch}(\zeta z_c))} \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (21)$$

Заметим, что в пределе  $\nu \rightarrow \infty$  отношения  $n_{EHL}/n_c$  и  $|E_{EHL}|/T_c$  не зависят от  $A$ :

и слабо зависят от  $\sigma$  (см. рис. 4).





**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Численный расчет зависимости от  $\sigma$  отношений  $\alpha = n_{EHL}/n_c$  (красная кривая) и  $\beta = |E_{EHL}|/T_c$  (синяя кривая) при  $\nu \rightarrow \infty$

В частном случае  $\sigma = 1$  уравнение (16) значительно упрощается:

$$z_c = (1 - \gamma)(e^{z_c} - 1). \quad (22)$$

Для  $\gamma = 1/3$  оно имеет решение  $z_c = 0.7627$ , при этом  $n_{EHL}/n_c = 4.7133$  и  $|E_{EHL}|/T_c = 7.1896$ ,

$$n_c = \left[ \frac{\gamma(1 + \gamma)A\nu}{2\pi(1 - \gamma)} z_c e^{-z_c} \right]^{1/(1-\gamma)} \approx 0.077\nu^{3/2}, \quad (23)$$

$$T_c = \left( \frac{\nu z_c}{\pi} \right)^{\gamma/(1-\gamma)} \left[ \frac{\gamma(1 + \gamma)A}{2(1 - \gamma)} e^{-z_c} \right]^{1/(1-\gamma)} \approx 0.315\nu^{1/2}, \quad (24)$$

$$\mu_c = -2 \left\{ \frac{1 - \gamma}{\gamma} + \frac{z_c}{\gamma} - \ln \frac{z_c}{1 - \gamma} \right\} T_c \approx -8.307 T_c. \quad (25)$$

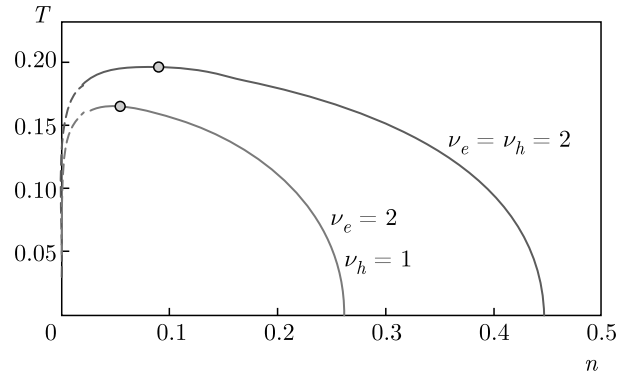
С хорошей точностью функция  $z_c(\sigma)$  получается разложением правой части (16) в ряд по  $z_c$  вплоть до членов третьего порядка:

$$z_c(\sigma) \approx \frac{3}{2(1 + \zeta^2)} \times \left[ \sqrt{1 + \frac{8\gamma}{3(1 - \gamma)}(1 + \zeta^2)} - 1 \right], \quad (26)$$

тогда

$$n_c \approx \left[ \frac{\gamma(1 - \gamma^2)A\nu}{2\pi} \left( 1 + \frac{1 + \zeta^2}{12} z_c^2 \right) \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (27)$$

$$T_c \approx \frac{\pi\nu^{\gamma/(1-\gamma)}}{z_c} \times \left[ \frac{\gamma(1 - \gamma^2)A}{2\pi} \left( 1 + \frac{1 + \zeta^2}{12} z_c^2 \right) \right]^{1/(1-\gamma)}, \quad (28)$$



**Рис. 5.** (В цвете онлайн) Численный расчет  $n_G(T)$  и  $n_L(T)$  для  $\nu_e = 2$  и  $\nu_h = 1$  (красная кривая) и  $\nu_e = \nu_h = 2$  (фиолетовая кривая) при  $\sigma = 1$ . Точками указаны критические точки перехода газ-жидкость. Штриховыми линиями выделены части кривых в области малых плотностей носителей тока, где ПХФ становится неприменимым

$$\mu_c \approx -T_c \left\{ \frac{2}{\gamma(1 - \gamma)} \left( 1 - \frac{1 + \zeta^2}{12} z_c^2 \right) - z_c - \ln \left[ (1 - \zeta^2) z_c^2 \left( 1 + \frac{1 + \zeta^2}{12} z_c^2 \right) \right] \right\}. \quad (29)$$

Для получения температурной зависимости плотности  $e$ - $h$ -пар в газовой  $n_G(T)$  и в жидкой  $n_L(T)$  фазах воспользуемся правилом Максвелла:

$$\int_{n_G}^{n_L} \mu(n, T) dn = \mu(T)(n_L - n_G), \quad (30)$$

где  $\mu(T) = \mu(n_G, T) = \mu(n_L, T)$ .

Набор пар точек  $n_G$  и  $n_L$  образует колоколообразную кривую на плоскости  $(n, T)$ . Две типичные кривые для монослоя ДПМ с  $\nu_e = 2$  и  $\nu_h = 1$  и  $\nu_e = \nu_h = 2$  в случае  $\sigma = 1$  представлены на рис. 5.

При  $\nu \gg 1$  находим с той же точностью, что и (26), температурные зависимости плотности  $e$ - $h$ -пар в газовой и в жидкой фазах и химического потенциала вблизи критической точки  $T_c - T \ll T_c$ :

$$n_c - n_G(T) = n_L(T) - n_c \approx \sqrt{\frac{6}{\gamma}} \left( 1 - \frac{1 + \zeta^2}{12\gamma} z_c^2 \right) n_c \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2}, \quad (31)$$

$$\mu(T) - \mu_c = \left\{ 2 - \ln \left[ (1 - \zeta^2) z_c^2 \right] + \frac{1 + \zeta^2}{12} z_c^2 \right\} \times (T_c - T). \quad (32)$$

При низких температурах,  $T \ll T_c$ , плотность в газовой фазе экспоненциально мала:

$$n_G(T) \approx \frac{\nu T}{\pi\sqrt{1 - \zeta^2}} e^{-|\mu_0|/2T}, \quad (33)$$

где  $\mu_0 = \mu(n_{EHL}, T = 0) = E_{EHL}$ . В жидкой фазе она отклоняется от равновесной плотности ЭДЖ  $n_{EHL}$  квадратично по температуре:

$$n_L(T) = n_{EHL} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{6(1-\zeta^2)} \left( \frac{1-\gamma}{2} \right)^{(1+\gamma)/(1-\gamma)} \times \right. \\ \left. \times (1+\gamma)^{2/(1-\gamma)} z_c^{2\gamma/(1-\gamma)} \left( 1 + \frac{1+\zeta^2}{6(1-\gamma)} z_c^2 \right) \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right\}. \quad (34)$$

Поправка к химическому потенциалу также квадратична по температуре:

$$\mu(T) = \mu_0 \left\{ 1 + \frac{\pi^2\gamma}{6(1-\zeta^2)} \left( \frac{1-\gamma}{2} \right)^{(1+\gamma)/(1-\gamma)} \times \right. \\ \left. \times (1+\gamma)^{2/(1-\gamma)} z_c^{2\gamma/(1-\gamma)} \left( 1 + \frac{1+\zeta^2}{6(1-\gamma)} z_c^2 \right) \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right\}. \quad (35)$$

Формулы (16)–(22) и (26)–(35) нами были выписаны для произвольного  $\gamma$  с той целью, что эти формулы нам понадобятся при рассмотрении трехмерных слоистых систем, когда  $\gamma = 1/4$ . Соответствующие формулы приведены в работе [15].

Монослой ДПМ, вообще говоря, представляет собой «трехслойную» систему, в которой между двумя слоями атомов халькогена вставлен слой атомов переходного металла. Поэтому может оказаться, что релевантное значение показателя степени в корреляционной энергии будет промежуточным между  $1/4$  и  $1/3$ .

В случае конечного числа долин можно подобрать эффективный показатель степени  $\gamma$  в выражении для корреляционной энергии (15), чтобы простые приближенные расчеты согласовались с точными. Для этого можно предложить два критерия: 1) по совпадению  $n_{EHL}/n_c$  с полученным из уравнения (20); 2) по совпадению  $|E_{EHL}|/T_c$  с полученным из уравнения (21).

Опираясь на данные табл. 1, для случая  $\sigma = 1$  мы провели расчеты эффективных значений  $\gamma$  по обоим критериям:  $\gamma_n$  по первому критерию,  $\gamma_T$  по второму (см. табл. 2).

Случай конечных  $\nu$  может сильно отличаться от предельного случая  $\nu \rightarrow \infty$ . В однодолинном полупроводнике, когда формула (15) для корреляционной энергии вряд ли работает,  $\gamma_n > 1/3$ . Совпадение  $\gamma_n$  и  $\gamma_T$  улучшается при увеличении числа долин.

**Таблица 2.** Значения эффективного показателя степени и константы в корреляционной энергии

$(\nu_e, \nu_h)$	(1, 1)	(2, 1)	(2, 2)	(4, 1)	(4, 4)
$\gamma_n$	0.341	0.320	0.305	0.291	0.281
$\gamma_T$	0.300	0.296	0.285	0.299	0.280
$A_n$	2.976	3.006	3.021	3.121	3.313
$A_T$	2.763	2.910	2.974	3.143	3.314

При  $\nu_e = \nu_h = 4$  число долин достаточно велико и  $\gamma_n \approx \gamma_T \approx 0.28$  и вопрос о выборе критерия несуществен. При этом эффективный показатель степени ближе к слоистому  $\gamma = 1/4$ , чем к  $1/3$ , что указывает на аналогию между многодолинными и многослойными системами.

В случае малого числа (одной или двух электронных (дырочных) долин) следует определиться с выбором критерия. Численные расчеты фазовых диаграмм для систем с  $\nu_e = 2, \nu_h = 1$  и  $\nu_e = \nu_h = 2$  с использованием выражения (15) продемонстрировали лучшее согласие с рассчитанными ранее кривыми (см. рис. 5) для эффективного показателя степени  $\gamma_T$ . Таким образом, по нашему мнению, второй критерий является более точным.

Полученные результаты для эффективного показателя степени  $\gamma$  могут быть использованы при расчете обменно-корреляционного вклада в методе функционала плотности [65–68].

### 5. ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ–ДИЭЛЕКТРИК В МОНОСЛОЕ

Во Введении мы указали на качественное расхождение между теоретической работой [26] и экспериментом [24]. В эксперименте при увеличении возбуждения переход металл–диэлектрик предшествовал переходу газ–жидкость, т. е. переход металл–диэлектрик происходил в газовой фазе, а теоретические расчеты предсказывали, что этот переход происходит в жидкой фазе. Мы отметили, что указанное расхождение возникло из-за неоправданного использования потенциала Келдыша при вычислении энергии основного состояния ЭДЖ.

В качестве критерия возникновения перехода металл–диэлектрик в работе [26] было взято равенство  $|\delta E_g| = E_x$ , где  $\delta E_g$  – перенормировка запрещенной зоны,  $E_g = E_g^{(0)} + \delta E_g$  ( $E_g^{(0)}$  – затравочная величина запрещенной зоны),  $\delta E_g = \mu_{exch} + \mu_{corr}$ . Качест-

венно это соответствует «наползанию» дна зоны проводимости при увеличении плотности  $e$ - $h$ -пар на уровень экситона, если его положение считать неизменным. По нашему мнению такой критерий некорректен, потому что не учитывает экранировку кулоновского взаимодействия при большой плотности  $e$ - $h$ -пар. Мы «подходим» к переходу металл-диэлектрик со стороны низких плотностей. Перенормировкой запрещенной зоны в этой области плотностей можно пренебречь ввиду того, что в диэлектрической (экситонной) фазе плотность свободных  $e$ - $h$ -пар мала.

Мы используем в качестве критерия перехода металл-диэлектрик обращение в нуль энергии основного состояния (энергии связи) экситона

$$E_{exc}(n_{dm}) = 0. \quad (36)$$

Здесь  $n_{dm}$  — плотность этого перехода.

Для нахождения зависимости  $E_{exc}(n)$  мы решаем уравнение Шредингера вариационным методом в импульсном представлении

$$\frac{p^2}{2m}\psi(\mathbf{p}) - \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} V(\mathbf{q})\psi(\mathbf{q} - \mathbf{p}) = E_{exc}\psi(\mathbf{p}) \quad (37)$$

( $m$  — приведенная масса электрона и дырки).

Экранированный кулоновский потенциал при большой плотности  $e$ - $h$ -пар [44, 45, 69]

$$V(\mathbf{q}) = \frac{V_0(\mathbf{q})}{1 + f(\mathbf{q})V_0(\mathbf{q})\Pi_0(\mathbf{q})}, \quad (38)$$

где исходное неэкранированное кулоновское взаимодействие  $V_0(\mathbf{q})$  берется в виде потенциала Келдыша (2),  $\Pi_0(\mathbf{q})$  — статический двумерный поляризационный оператор электронов и дырок:

$$\Pi_0(\mathbf{q}) = \nu_e \Pi_0^e(\mathbf{q}) + \nu_h \Pi_0^h(\mathbf{q}), \quad (39)$$

$$\Pi_0^{e,h}(\mathbf{q}) = \frac{m_{e,h}}{\pi} \times \left\{ 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2q_F^{e,h}}{q}\right)^2} \theta\left(q - 2q_F^{e,h}\right) \right\}.$$

Здесь  $\theta(x)$  — функция Хевисайда,

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

Поляризационный оператор берется в статическом пределе, поскольку нас интересует обращение в нуль энергии связи экситона.  $\Pi_0(\mathbf{q})$  отличается от

использованного в работах [44, 69] тем, что в выражении для  $\Pi_0(\mathbf{q})$  учтено наличие нескольких долин ( $\nu_e$  электронных и  $\nu_h$  дырочных).

Функция  $f(\mathbf{q})$  — поправка Хаббарда к ПХФ, учитывающая вклад обменных диаграмм при больших передаваемых импульсах [44, 69, 70]. В случае равного числа долин  $\nu_e = \nu_h = \nu \geq 1$

$$f(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{4\nu} \frac{q}{q + q_F}. \quad (40)$$

Здесь учтено, что число обменных диаграмм растет линейно по  $\nu$ , в то время как число кольцевых диаграмм растет квадратично по  $\nu$ . Поэтому относительный вклад первых уменьшается как  $1/\nu$ .

В случае  $\nu_e \neq \nu_h$  импульсы Ферми электронов и дырок разные и удобно взять их среднее геометрическое  $\bar{q}_F = \sqrt{q_F^e q_F^h}$ , тогда

$$f(\mathbf{q}) = 1 - \frac{1}{2(\nu_e + \nu_h)} \frac{q}{q + \bar{q}_F}. \quad (41)$$

Пробная волновая функция выбирается в виде фурье-образа экспоненциально убывающей волновой функции двумерного экситона ( $a$  — вариационный параметр):

$$\psi(\mathbf{p}) = \frac{\sqrt{8\pi}a^2}{(a^2 + p^2)^{3/2}}. \quad (42)$$

Сначала мы проверили правильность вариационных расчетов на случае нулевой плотности носителей тока ( $n = 0$ ). В табл. 3 собраны расчетные и экспериментальные данные по энергии связи экситонов для восьми гетероструктур.

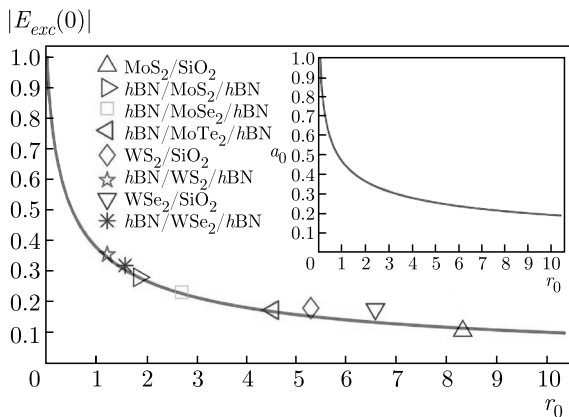
Для расчетов энергии связи экситона в монослое  $\text{MoS}_2$  на подложке  $\text{SiO}_2$  ( $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ) эффективные массы электрона и дырки были взяты из эксперимента [38]. Значение длины экранирования  $r_0$  бралось из теоретической работы [40]. Полученный нами результат сравнивался с экспериментальной энергией связи экситонов [71]. Близкое значение энергии связи (340 мэВ) было получено путем вариационного решения уравнения Шредингера в координатном пространстве [72].

Для монослоев ДПМ, инкапсулированных тонкими слоями гексагонального нитрида бора ( $h\text{BN}$ ), экспериментальные данные были взяты из работы [73].

Для  $\text{WS}_2$  и  $\text{WSe}_2$  на подложке  $\text{SiO}_2$  ( $\text{WS}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$ ) расчетные параметры были взяты из работ [40, 74]. Экспериментальные энергии связи экситонов в  $\text{WS}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{WSe}_2/\text{SiO}_2$  были получены соответственно в работах [71] и [75].

**Таблица 3.** Параметры монослоев ДПМ, рассчитанные ( $|E_{exc}(0)|$ ) и экспериментальные ( $E_b$ ) энергии связи экситонов;  $m_0$  — масса свободного электрона

Гетероструктура	$m, m_0$	$r_0, \text{Å}$	$\epsilon_{eff}$	$ E_{exc}(0) , \text{мэВ}$	$E_b, \text{мэВ}$	Ссылки
MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.320±0.04	16.926	2.45	336	310±40	[38, 40, 71]
hBN/MoS <sub>2</sub> /hBN	0.275±0.015	7.640	4.45	215	221±3	[73]
hBN/MoSe <sub>2</sub> /hBN	0.350±0.015	8.864	4.4	226	231±3	[73]
hBN/MoTe <sub>2</sub> /hBN	0.360±0.04	14.546	4.4	173	177±3	[73]
WS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.220	15.464	2.45	310	360±60	[40, 71, 74]
hBN/WS <sub>2</sub> /hBN	0.175±0.007	7.816	4.35	175	180±3	[73]
WSe <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.230	18.414	2.45	283	370	[40, 74, 75]
hBN/WSe <sub>2</sub> /hBN	0.200±0.01	10	4.5	158	167±3	[73]



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Численный расчет зависимости энергии связи экситона при нулевой плотности носителей тока  $|E_{exc}(0)|$  от длины экранирования  $r_0$ . Выделены точки, соответствующие нескольким системам, которые были изучены в эксперименте. На вставке показана зависимость вариационного параметра  $a_0$ , отвечающего максимуму энергии связи, от  $r_0$

Для гетероструктур MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> рассчитанные нами энергии связи попадают в интервал погрешностей экспериментальных величин. Для других гетероструктур также получилось хорошее соответствие расчетных значений с экспериментальными за исключением WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, для которой не был приведен интервал погрешностей [75]. Как следует из табл. 3, в целом достигнуто хорошее согласие наших расчетов с экспериментом.

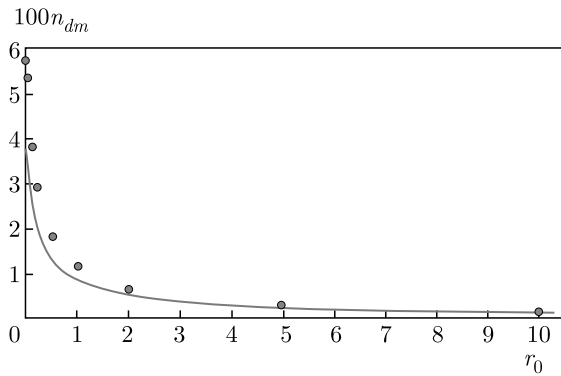
Мы также рассчитали зависимость энергии связи  $|E_{exc}(0)|$  от  $r_0$  (см. рис. 6). Следует отметить, что интервалы погрешностей для обезразмеренных экспериментальных значений энергии связи появились также по оси абсцисс, так как единица измерения  $a_x$ , на которую мы обезразмеривали  $r_0$ , имеет

погрешность, обусловленную неточностью в измерении эффективных масс носителей тока. В силу той же причины неточности в  $E_x$  также вносят дополнительную погрешность в обезразмеренную величину  $E_{exc}(0)$ . Экспериментальные точки для всех гетероструктур (кроме WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) с учетом погрешностей совпадают с расчетной кривой. Для гетероструктуры WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> авторы работы [75], по-видимому, рассчитали энергию связи экситонов  $E_b$  для подвешенного образца в вакууме, что дало завышенное значение  $E_b$ .

Мы приходим к выводу, что описанный выше метод вариационного решения уравнения Шредингера применим к нахождению энергии связи экситонов при нулевой плотности  $e$ - $h$ -пар.

Нами были исследованы зависимости плотности перехода металл-диэлектрик  $n_{dm}$  при нулевой температуре от длины экранирования  $r_0$  для различных чисел электронных и дырочных долин и отношения масс носителей тока ( $\sigma = 0.8 \div 1.1$ ). Результирующие кривые  $n_{dm}(r_0)$  для различных  $\nu_{e,h}$  и  $\sigma$  оказались очень близкими. Мы сравнили результаты наших расчетов для  $\nu_e = \nu_h = 2$  с опубликованными в работе [69] для  $\nu_e = \nu_h = 1$  (см. рис. 7). В интересующей нас области  $1 \lesssim r_0 \lesssim 10$  значения  $n_{dm}$  также весьма близки к расчетной кривой. Это позволяет сделать вывод о слабой зависимости  $n_{dm}$  от  $\nu_e, \nu_h$  и  $\sigma$ .

Для вычисления зависимости энергии связи экситона от плотности  $e$ - $h$ -пар при  $T \neq 0$  нам понадобится поляризационный оператор при конечной температуре. После суммирования по дискретным мацубаровским частотам и аналитического продолжения на вещественные частоты находим его вещественную часть на нулевой частоте в виде



**Рис. 7.** (В цвете онлайн) Численный расчет зависимости плотности перехода металл–диэлектрик  $n_{dm}$  от  $r_0$  для системы с двумя электронными и двумя дырочными долинами и равными массами электронов и дырок. Точками нанесены значения  $n_{dm}$  из работы [69] для системы с одной электронной и одной дырочной долиной и равными массами электронов и дырок

$$\Pi_0(\mathbf{q}, T) = \nu_e \Pi_0^e(\mathbf{q}, T) + \nu_h \Pi_0^h(\mathbf{q}, T), \quad (43)$$

$$\Pi_0^\alpha(\mathbf{q}, T) = 2 \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{n_F^\alpha(\mathbf{k}) - n_F^\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\alpha - \varepsilon_{\mathbf{k}}^\alpha}, \quad (44)$$

где

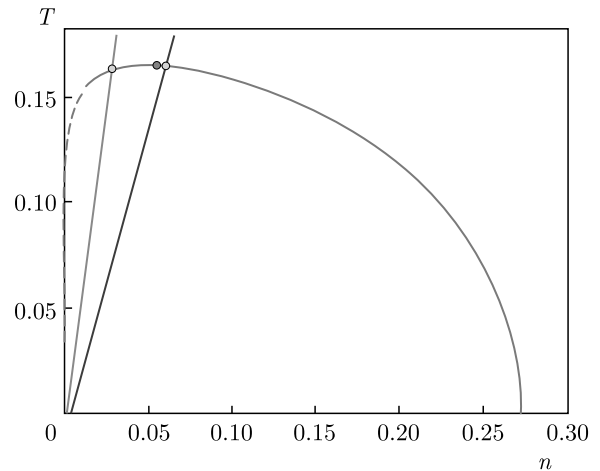
$$n_F^\alpha(\mathbf{p}) = 1 / [\exp((\varepsilon_{\mathbf{p}}^\alpha - \mu_{kin}^\alpha) / T) + 1]$$

— фермиевская функция распределения  $\alpha$ -го сорта частиц ( $\alpha = e, h$ ) с химическим потенциалом  $\mu_{kin}^\alpha$  (рассчитанного для газа невзаимодействующих частиц),

$$\varepsilon_{\mathbf{p}}^\alpha = p^2 / \eta_\alpha = \frac{1 \pm \zeta}{2} p^2$$

— закон дисперсии частиц  $\alpha$ -го сорта (плюс для электронов, минус для дырок). Черта у интеграла означает, что он взят в смысле главного значения.

Используя значения  $m, r_0$  и  $\varepsilon_{eff}$ , приведенные в табл. 3, мы рассчитали температурные зависимости плотности перехода металл–диэлектрик  $n_{dm}(T)$  для гетероструктур  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  и  $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$  и сопоставили их с кривой перехода газ–жидкость на рис. 8. Точки пересечения кривых на фазовой диаграмме  $(n, T)$ : для первой гетероструктуры  $n_{dm} = 0.029$  ( $2.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) при  $T_{dm} = 0.164$  (638 K) и для второй  $n_{dm} = 0.060$  ( $4.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) при  $T_{dm} = 0.165$  (412 K). Критическая точка перехода газ–жидкость  $n_c = 0.055$  ( $5.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и  $4.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  соответственно для первой и второй гетероструктур) и  $T_c = 0.165$  (644 K и 412 K соответственно для первой и второй гетероструктур) находится между ними. Следовательно, в  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  переход происходит в газовой фазе, а в  $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$  — в жидкой фазе.



**Рис. 8.** (В цвете онлайн) Температурные зависимости плотности перехода металл–диэлектрик  $n_{dm}(T)$  для гетероструктур  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  (зеленая кривая) и  $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$  (синяя кривая) и кривая перехода газ–жидкость (красная кривая). Бирюзовой точкой указана критическая точка. Желтыми точками указаны точки пересечения кривых  $n_{dm}(T)$  с кривой перехода газ–жидкость

Отметим, что величины  $n_c$  и  $n_{dm}$  для гетероструктуры  $h\text{BN}/\text{MoS}_2/h\text{BN}$  очень близки (отличие  $\lesssim 10\%$ ), и мы не можем строго утверждать, что переход происходит в жидкой фазе. Уточнение расчетов  $n_{dm}$  с использованием диэлектрической экранировки [50] заслуживает отдельного рассмотрения.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы рассчитали фазовую диаграмму ЭДЖ в монослойных гетероструктурах на основе ДПМ для произвольного отношения масс электрона и дырки и числа долин.

Мы продемонстрировали, что в многодолинном случае главный вклад в образование ЭДЖ дает корреляционная энергия. Расчет показал, что энергия связи и равновесная плотность ЭДЖ тем больше, чем больше число долин в ДПМ. Отметим, что при равном суммарном числе долин максимальные значения достигаются при одинаковом числе электронных и дырочных долин.

Мы показали, что соотношение между критической температурой перехода газ–жидкость и энергией связи ЭДЖ  $T_c \simeq 0.1 |E_{EHL}|$  выполняется с хорошей точностью для различных гетероструктур.

Разработанный нами метод позволил определить степенной закон зависимости корреляционной энергии от плотности  $E_{corr} = -An^\gamma$  и оценить показатель степени  $\gamma$ . Расчеты показали, что он ограничен значениями для трехмерного (слоистого или много-

долинного) и двумерного случаев,  $1/4 < \gamma < 1/3$ . Исключением являются однодолинные ДПМ, для которых степенной закон для корреляционной энергии неприменим ввиду отсутствия малого параметра.

Мы исследовали зависимость энергии связи экситона в монослойных гетероструктурах на основе ДПМ от их параметров и обнаружили хорошее согласие расчетных значений с экспериментальными.

Мы изучили переход металл–диэлектрик. В качестве критерия такого перехода мы использовали обращение в нуль при повышении плотности носителей тока энергии связи экситона. Соответствующая плотность  $n_{dm}$  слабо зависит от числа долин и отношения масс электрона и дырки.

Обычно переход металл–диэлектрик происходит в газовой фазе. Мы показали, что диэлектрическое окружение монослоя ДПМ может определять, в какой фазе (газовой или жидкой) происходит переход из диэлектрической в металлическую фазу. Примером такого поведения являются гетероструктуры на основе монослоя  $\text{MoS}_2$ . Если монослой находится на подложке  $\text{SiO}_2$ , то переход металл–диэлектрик происходит в газовой фазе, а если монослой инкапсулирован  $h\text{BN}$ , то переход, по-видимому, происходит в жидкой фазе. Следует отметить, что в инкапсулированном монослое точка перехода металл–диэлектрик очень близка к критической точке перехода газ–жидкость и полученные результаты не очень надежны и требуют уточнения.

По нашему мнению, наиболее интересными для исследования ЭДЖ и перехода металл–диэлектрик являются гетероструктуры, основанные на монослое  $\text{MoS}_2$ , свободно подвешенном или находящемся на подложке  $\text{SiO}_2$ , как обладающая максимальными  $|E_{EHL}|$  и  $n_{EHL}$ .

Интересно исследовать, как внешнее диэлектрическое окружение и электронное допирование влияет на переход металл–диэлектрик, и выяснить, в какой фазе (газовой или жидкой) он происходит.

**Финансирование.** П. В. Ратников благодарит за поддержку Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 20-1-3-68-1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Ратников, А. П. Силян, УФН **188**, 1249 (2018).
2. P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, Chem. Soc. Rev. **43**, 6537 (2014).
3. A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).
4. Л. Н. Булаевский, УФН **116**, 449 (1975).
5. Л. Н. Булаевский, УФН **120**, 259 (1976).
6. М. В. Дурнев, М. М. Глазов, УФН **188**, 913 (2018).
7. H. Zeng, J. Dai, W. Yao et al., Nature Nanotechnol. **7**, 490 (2012).
8. K. F. Mak, K. He, J. Shan, and T. F. Heinz, Nature Nanotechnol. **7**, 494 (2012).
9. D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).
10. T. Cao, G. Wang, W. Han et al., Nature Commun. **3**, 887 (2012).
11. A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire et al., Nature Nanotechnol. **8**, 634 (2013).
12. Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis et al., Nature Nanotechnol. **7**, 699 (2012).
13. K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park, and P. L. McEuen, Science **344**, 1489 (2014).
14. K. F. Mak and J. Shan, Nature Photon. **10**, 216 (2016).
15. Е. А. Андриюшин, Л. В. Келдыш, А. П. Силян, ЖЭТФ **73**, 1163 (1977).
16. Т. Райс, Дж. Хенсел, Т. Филлипс, Г. Томас, *Электронно-дырочная жидкость в полупроводниках*, Мир, Москва (1980).
17. *Электронно-дырочные капли в полупроводниках*, под ред. К. Д. Джеффрис, Л. В. Келдыш, Наука, Москва (1988).
18. С. Г. Тиходеев, УФН **145**, 3 (1985).
19. Н. Н. Сибельдин, ЖЭТФ **149**, 678 (2016).
20. Н. Н. Сибельдин, УФН **187**, 1236 (2017).
21. A. W. Bataller, R. Younts, A. Rustagi et al., Nano Lett. **19**, 1104 (2019).
22. R. Younts, A. Bataller, H. Ardekani et al., Phys. Stat. Sol. B **256**, 1900223 (2019).
23. Y. Yu, A. W. Bataller, R. Younts et al., ACS Nano **13**, 10351 (2019).
24. T. B. Arp, D. Pleskot, V. Aji, and N. M. Gabor, Nature Photon. **13**, 245 (2019).
25. Y. Sun, J. Zhang, Z. Ma et al., Appl. Phys. Lett. **110**, 102102 (2017).
26. A. Rustagi and A. F. Kemper, Nano Lett. **18**, 455 (2018).

27. Н. С. Рыгова, Вестн. Моск. ун-та, сер. 3, Физ. Астрон. №3, 30 (1967).
28. А. В. Чаплик, М. В. Энтин, ЖЭТФ **61**, 2496 (1971).
29. Л. В. Келдыш, Письма в ЖЭТФ **29**, 716 (1979).
30. П. Л. Пех, П. В. Ратников, А. П. Силин, Письма в ЖЭТФ **111**, 80 (2020).
31. A. Steinhoff, M. Florian, M. Rösner et al., Nature Comm. **8**, 1166 (2017).
32. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, ФТТ **32**, 3010 (1990).
33. E. A. Andryushin and A. P. Silin, J. Moscow Phys. Soc. **1**, 57 (1991).
34. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, ФТТ **32**, 3579 (1990).
35. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, ФТТ **18**, 2130 (1976).
36. E. A. Andryushin and A. P. Silin, Solid State Comm. **20**, 453 (1976).
37. N. Zibouche, A. Kuc, J. Musfeldt, and T. Heine, Ann. Phys. **526**, 395 (2014).
38. Т. Екнапакул, P. D. C. King, M. Asakawa et al., Nano Lett. **14**, 1312 (2014).
39. C. Zhang, Y. Chen, A. Johnson et al., Nano Lett. **15**, 6494 (2015).
40. T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, and D. R. Reichman, Phys. Rev. **88**, 045318 (2013).
41. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, ФТТ **21**, 839 (1979).
42. X. Yan, L. Zhu, Y. Zhou et al., Appl. Opt. **54**, 6732 (2015).
43. А. В. Ключник, Ю. Е. Лозовик, ФТТ **20**, 625 (1978).
44. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, ФТТ **21**, 219 (1979).
45. А. П. Силин, Труды ФИАН **188**, 11 (1988).
46. M. Combescot and P. Nozières, J. Phys. C **5**, 2369 (1972).
47. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, ФТТ **19**, 1405 (1977).
48. L. V. Keldysh, Proc. 9th Int. Conf. Phys. Semicond. Nauka L. (1968), p. 1307.
49. В. Е. Бисти, А. П. Силин, ФТТ **20**, 1850 (1978).
50. А. Н. Лобаев, А. П. Силин, ФТТ **26**, 2910 (1984).
51. И. В. Кукушкин, В. Д. Кулаковский, Т. Г. Тратас, В. Б. Тимофеев, ЖЭТФ **84**, 1145 (1983).
52. J. Zipfel, M. Kulig, R. Perea-Causin et al., Phys. Rev. B **101**, 115430 (2020).
53. Л. В. Келдыш, А. А. Маненков, В. А. Миляев, Г. Н. Михайлова, ЖЭТФ **66**, 2178 (1974).
54. В. Д. Санина, Труды ФИАН **161**, 3 (1985).
55. Ю. Е. Лозовик, С. П. Меркулова, А. А. Соколик, УФН **178**, 757 (2008).
56. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **59**, 907 (1970).
57. В. Л. Березинский, ЖЭТФ **61**, 1144 (1971).
58. J. M. Kostelitz and D. J. Thouless, J. Phys. C **11**, 1181 (1973).
59. D. R. Nelson and B. I. Halperin, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
60. D. R. Nelson and B. I. Halperin, Phys. Rev. B **19**, 2457 (1979).
61. M. Danovich, I. L. Aleiner, N. D. Drummond, and V. I. Fal'ko, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **23**, 168 (2017).
62. G. A. Thomas, T. M. Rice, and J. C. Hensel, Phys. Rev. Lett. **33**, 219 (1974).
63. T. M. Rice, Nuovo Cimento **23B**, 226 (1974).
64. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1995).
65. E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, Phys. Rep. **544**, 123 (2014).
66. R. O. Jones, Rev. Mod. Phys. **87**, 897 (2015).
67. J.-L. Bretonnet, AIMS Mater. Sci. **4**, 1372 (2017).
68. *Density Functional Theory*, ed. by D. Glossman-Mitnik, IntechOpen, Zagreb (2019).
69. Е. А. Андрияшин, А. П. Силин, В. А. Санина, ФТТ **23**, 1200 (1981).
70. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A **243**, 336 (1957).
71. A. F. Rigosi, H. M. Hill, K. T. Rim et al., Phys. Rev. **94**, 075440 (2016).
72. P. V. Ratnikov, Phys. Rev. B **102**, 085303 (2020).
73. M. Goryca, J. Li, A. V. Stier et al., Nature Comm. **10**, 4172 (2019).
74. F. A. Rasmussen and K. S. Thygesen, J. Phys. Chem. C **119**, 13169 (2015).
75. K. He, N. Kumar, L. Zhao et al., Phys. Rev. Lett. **113**, 026803 (2014).