

Зависимости энергетических зон в полупроводниках от изотопического состава. Универсальное соотношение для моноатомных кристаллов

А. П. Жернов

Российский научный центр «Курчатовский институт», Институт сверхпроводимости и физики твердого тела, пл. Курчатова, 4, г. Москва, 123182, Россия
E-mail: zhernov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 июня 2001 г.

Обсуждается вопрос о влиянии композиции изотопов компонентов соединения на структуру энергетических зон $E_{f,n}$ в полупроводниках. Рассматривается роль возникающих при варьировании изотопического состава изменений объема элементарной ячейки решетки и перенормировки электрон-фононного взаимодействия. Для случая моноатомных систем в приближении виртуального кристалла получено универсальное соотношение для зависимости зон от состава и температуры.

Обмірковується питання про вплив композиції ізотопів компонентів сполуки на структуру енергетичних зон $E_{f,n}$ у напівпровідниках. Розглядається роль змін об'єму елементарної комірки ґраток та перенормування електрон-фононної взаємодії, що виникають при варіюванні ізотопічного складу. У випадку моноатомних систем в наближенні віртуального кристалла одержано універсальне співвідношення для залежності зон від складу та температури.

PACS: 65.70.+y

1. Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению свойств химически чистых и структурно совершенных полупроводниковых монокристаллов с различными композициями изотопов. Выполнено большое число работ, в которых изучались такие классические широко применяемые в промышленности моноатомные полупроводники, как алмаз, кремний и германий. Это стало возможным благодаря синтезу почти бездефектных массивных изотопически высокообогащенных монокристаллов ^{12}C , ^{13}C , ^{28}Si и ^{70}Ge , ^{76}Ge , а также кристаллов с изотопическим составом, отличным от природного [1–5]. Заметим, что кристаллы алмаза с различным изотопическим составом были выращены в лаборатории фирмы General Electric (США), а германия — совместными усилиями в Институте молекулярной физики РНЦ

«Курчатовский институт» (Россия) и Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США). Изотопически высокообогащенные кристаллы кремния получены в результате кооперации ученых России, Германии и Японии.

При изменении композиции изотопов компонентов соединений возникают линейные по разности масс изотопов эффекты, а также эффекты, пропорциональные параметру средней квадратичной флуктуации атомных масс (иными словами, эффекты первого и второго порядков). Эффекты первого порядка могут заметно влиять на статические и термодинамические свойства, в то время как эффекты обоих порядков существенным образом проявляются в особенностях поведения кинетических параметров и оптических спектров [6–8].

В первом приближении гармонические фононные моды можно описать в модели виртуального кристалла. При этом реальная решетка с хаотич-

но распределенными изотопами заменяется на решетку без изотопического беспорядка, в которой массы атомов компонентов заменены на средние их значения $\langle M \rangle = M_c^k = \sum_i c_i^k M_i^k$ (k – номер атома в ячейке, c_i^k – концентрация i -го изотопа данного элемента). Принимается также, что параметр средней квадратичной флуктуации масс $G_2 = (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) / \langle M \rangle^2$ есть малая величина. В рамках модели виртуального кристалла возможны изотопические эффекты для физических параметров, которые связаны с фононами как непосредственно, так и опосредованно – через ангармонические фонон-фононные и электрон-фононные взаимодействия.

В данной работе в модели виртуального кристалла в квазигармоническом подходе рассматривается проблема влияния изотопического состава соединения на структуру и положение энергетических зон в полупроводниках.

Хорошо известно, что температурная зависимость энергетических зон и оптических характеристик твердого тела определяется двумя основными эффектами. Во-первых, зоны $E_{f,n}$ зависят от объема элементарной ячейки кристалла, который изменяется из-за теплового расширения решетки. Во-вторых, величина $E_{f,n}$ при возрастании T меняется за счет электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ). При этом в результате учета ЭФВ перенормируется вклад упругого канала, связанный с тем, что истинная амплитуда электрон-ионного взаимодействия помимо статической части содержит еще динамический фактор Дебая–Валлера (ДВ). Одновременно перенормируется и вклад неупругих внутри- и междузонных процессов ЭФВ [9,10].

Из сказанного понятно, что при варьировании изотопического состава, когда деформируется фононный спектр, энергия зон также должна существенно образом изменяться. При этом влияние композиции изотопов на энергию зон снова определяется изменением объема элементарной ячейки и перенормировкой ЭФВ (соответствующие вклады будем обозначать индексами $D\Omega$ и EP). При некотором значении температуры T имеем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_{\text{tot}} = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_{D\Omega} + \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_{EP}.$$

Отметим, что в самые последние годы влияние композиции изотопов на электронную структуру весьма подробно экспериментально исследовано штуртгардской группой М. Кардоны (см. ссылки на работы этой группы и другие работы в разд. 4). Теоретические работы по обсуждаемой проблеме

автору известны только три. В [11] проведены расчеты для С и Ge с использованием метода НЛПП для электронов и модели зарядов на связях для фононов. При этом определены величины перенормировок энергий междузонных переходов за счет изменения фактора $(\partial E / \partial M)_{EP}$ при варьировании изотопического состава. В [12,13] для Ge, GaAs и ZnSe в рамках методов НЛПП и ЛКАО выполнены оценки величин обоих факторов $(\partial E / \partial M)_{D\Omega}$ и $(\partial E / \partial M)_{EP}$. Для описания фононных мод использовались, помимо модели зарядов на связях, также модели оболочек и жестких ионов. Цель нашей работы другая – показать, что для отличающихся по изотопическому составу монокристаллов связь между параметрами зонных переходов осуществляется посредством универсальных соотношений, которые выполняются при любых значениях температуры. Суть этих соотношений состоит в следующем. Если известны данные для естественного состава, то можно весьма просто определить значения параметров для обогащенных составов.

В разд. 2 суммируются известные результаты исследований зависимости энергетических зон от температуры и изотопического состава. Рассматриваются объемный и ЭФВ эффекты. В разд. 3 получено универсальное соотношение для зависимости энергетических зон от композиции изотопов и температуры в случае монокристаллов. Соотношения имеют простую структуру. Причина в том, что в таких кристаллах векторы поляризации не зависят от массы, а частоты зависят как $\omega(l) \sim M^{-1/2}$. В случае же полиатомных кристаллов ситуация существенно усложняется, поскольку изотопические сдвиги частот пропорциональны квадрату соответствующего модуля вектора поляризации (см. Приложение), а сами эти векторы тоже зависят от массы. (Случай полиатомных кристаллов будет проанализирован отдельно.) В разд. 4 обсуждаются полученные с использованием методов линейной и нелинейной спектроскопии данные о влиянии состава на изотопические сдвиги энергий междузонных прямых и не прямых электронных переходов, а также на положение критических точек в оптических спектрах.

2. Зависимость энергетических зон от изотопического состава и температуры

2.1. Объемный эффект

Определим перенормировку зон E , которая возникает из-за изменения объема элементарной ячейки решетки вследствие деформации фононно-

го спектра при варьировании изотопического состава. С этой целью введем в рассмотрение фактор, который представляет собой производную от энергии зоны по массе одного из компонентов соединения при постоянном значении температуры (см. также [14]):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial M_c^k}\right)_{D\Omega} = -B \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial M_c^k}\right)_P. \quad (1)$$

Здесь Ω — объем элементарной ячейки кристалла, $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ — модуль всестороннего сжатия. Через $(\partial E/\partial P)_V$ обозначен коэффициент, который характеризует зависимость зоны от давления. Заметим, что обычно модуль сжатия B и коэффициент $(\partial E/\partial P)_V$ сравнительно слабо зависят от T .

В квазигармоническом приближении

$$\Omega(T) = \Omega_0 + \frac{1}{B} \sum_l \gamma(l) \epsilon(l). \quad (2)$$

Здесь Ω_0 — объем «замороженной» (статической) решетки; индекс l маркирует колебательные моды, $l = \{\mathbf{q}, j\}$, где \mathbf{q} — квазиимпульс и j — поляризация фоновой моды; $\gamma(l) = -[\partial \omega_c(l)/\partial \Omega]/[\omega_c(l)/\Omega]$ — парциальный фактор Грюнайзена для l -ой колебательной моды, посредством которого учитывается тот факт, что зависимость частот различных мод $\omega_c(l)$ от объема неодинаковая. Через $\epsilon(l)$ обозначен вклад одной моды в тепловую энергию:

$$\epsilon(l) = \hbar \omega_c(l) \left(n(l) + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

($n(l)$ — фактор Бозе–Эйнштейна). Отметим, что частоты $\omega_c(l)$ зависят от объема, температуры T и масс атомов.

Фактор $(\partial E/\partial M_c^k)_{D\Omega}$ (1) является величиной положительно определенной. Дело в том, что при увеличении массы изотопа объем ячейки Ω обычно уменьшается.

Если фактор $(\partial E/\partial M_c^k)_{D\Omega}$ известен, то можно непосредственно определить различие в энергиях зон кристаллов с массами M_c^k и $M_c^k + \Delta M^k$:

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta E}^{D\Omega}(\Delta M^k) &= \Delta E^{D\Omega}(M_c^k + \Delta M^k) - \\ &- \Delta E^{D\Omega}(M_c^k) = \left(\frac{\partial E}{\partial M_c^k}\right)_{D\Omega} \Delta M^k. \end{aligned} \quad (4)$$

Из соотношений (1) и (4) следует, что при увеличении массы изотопа вследствие соответствующей

перенормировки объема (его уменьшения) значение энергии зоны возрастает.

Обратим внимание на то, что в случае монокристаллических полупроводников C, Si и Ge все величины, фигурирующие в формуле, неоднократно исследовались. Данные для различных коэффициентов типа $(\partial E/\partial P)_T$ можно найти в монографии [10]. Что касается фактора $(\partial \ln \Omega/\partial M_c^k)_V$, то поведение его в широком интервале теоретически анализировалось в рамках микроскопических моделей, например, в работах [15–18].

Принимая во внимание сказанное, перенормировку энергии зоны из объемного эффекта можно определить с помощью формулы вида

$$\begin{aligned} \Delta E_{f,n}^{D\Omega} &\propto -B \left(\frac{\partial E_{f,n}}{\partial P}\right)_V \frac{\Omega(T) - \Omega_0}{\Omega_0} = \\ &= - \left(\frac{\partial E_{f,n}}{\partial P}\right)_V \sum_l \gamma(l) \epsilon(l). \end{aligned} \quad (5)$$

Выражение для $\Delta E_{f,n}^{D\Omega}$ (5) использовано в разд. 3 при выводе универсального соотношения для электронных зон.

2.2. Фактор Дебая–Валлера и неупругое электрон-фононное рассеяние

В этом разделе суммируются результаты работ по влиянию температуры и композиции изотопов компонентов соединений на ЭФВ и связанные с ним перенормировки энергетических зон. В приближении виртуального кристалла соответствующие перенормировки фактически были определены в [9]. Именно в этой работе заложены основы теории температурной зависимости электронной зонной структуры. При этом определены энергетические зоны $E_{f,n}(T)$ в адиабатическом приближении в рамках теории возмущения второго порядка по смещениям атомов.

Принимая во внимание сказанное, будем полагать, что кристаллический потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ является суперпозицией потенциалов отдельных ионов V_k . Отметим, что положение иона в решетке определяется радиусом-вектором равновесного положения элементарной ячейки $\mathbf{R}_m^{(0)}$ и номером k внутри ячейки. При этом $\tilde{V}_k = V_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^{(0)} - \mathbf{u}_{m,k})$, где вектор $\mathbf{u}_{m,k}$ описывает динамические атомные смещения. Потенциалы \tilde{V}_k разложим в ряд по смещениям $\mathbf{u}_{m,k}$. Затем определим состояния электронов в потенциале $V(\mathbf{r}, \mathbf{u} = 0)$ «замороженной» решетки. Соответствующие одноэлектронные собственные значения энергии $\epsilon_n(\mathbf{f})$ и собственные функции $|\mathbf{f}, n\rangle$ типа Кона–Шэма классифицируют

ся по квазиимпульсу \mathbf{f} и номеру зоны n . Спиновый индекс простоты ради опускаем.

Принято считать, что такие одноэлектронные состояния описывают долгоживущие возбуждения. В принципе, концепция квазичастиц обоснована, если их энергия близка к энергии Ферми. Эксперимент дает основания полагать, что область применения теории шире.

Рассмотрим влияние на электронную структуру линейного и квадратичного по атомным динамическим смещениям членов H_1 и H_2 , которые фигурируют в гамильтониане электрон-ионного взаимодействия. По определению,

$$H_{\text{int}} = H_1 + H_2 = \sum_{\mathbf{m},k} \frac{\partial V_k}{\partial R_{\mathbf{m}}^{(0)\alpha}} u_{\mathbf{m},k}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m},k;\mathbf{m}',k'} \frac{\partial^2 V_k}{\partial R_{\mathbf{m}}^{(0)\alpha} \partial R_{\mathbf{m}'}^{(0)\beta}} u_{\mathbf{m},k}^\alpha u_{\mathbf{m}',k'}^\beta + \dots, \quad (6)$$

где $V_k = V_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)})$ (α и β – декартовы координаты).

В адиабатическом приближении ($\sim (m_e/M)^{1/2}$) при вычислении перенормировки спектра можно

рассматривать смещения как классические параметры. Тогда, согласно стационарной теории возмущений, перенормировку энергии квазичастицы в состоянии $|\mathbf{f},n\rangle$ можно записать в следующей форме:

$$\Delta E_{\mathbf{f},n}^{EP}(\{\mathbf{u}(\mathbf{m},k)\}) = \langle \mathbf{f},n | H_1 + H_2 | \mathbf{f},n \rangle + \sum_{\mathbf{f},n \neq \mathbf{f}',n'} \frac{|\langle \mathbf{f}',n' | H_1 | \mathbf{f},n \rangle|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{f}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{f}') + i\eta}. \quad (7)$$

Выполним в (7) статистическое усреднение $\langle \dots \rangle$ по ансамблю малых динамических атомных тепловых смещений. Оно позволяет непосредственно определить зависимость энергетических зон от температуры, т.е. перейти от $E_{\mathbf{f},n}(\{\mathbf{u}_{\mathbf{m},k}\})$ к $E_{\mathbf{f},n}(T)$. В гармоническом приближении для атомных колебаний получаем [9]

$$E_{\mathbf{f},n}(T) = \varepsilon_n(\mathbf{f}) + \Delta E_{\mathbf{f},n}^{EP}(T), \quad (8)$$

$$E_{\mathbf{f},n}^{EP}(T) = \Delta E_{\mathbf{f},n}^{DW}(T) + \Delta E_{\mathbf{f},n}^{SE}(T),$$

где

$$\Delta E_{\mathbf{f},n}^{EP}(T) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{f},n | \frac{\partial^2 V_k}{\partial R_{\mathbf{m}}^{(0)\alpha} \partial R_{\mathbf{m}}^{(0)\beta}} | \mathbf{f},n \rangle \langle u_{\mathbf{m},k}^\alpha u_{\mathbf{m},k}^\beta \rangle + \sum_{\mathbf{m},k;\mathbf{m}',k'} \sum_{\mathbf{f},n \neq \mathbf{f}',n'} \frac{\langle \mathbf{f},n | (\partial V_k / \partial R_{\mathbf{m}}^{(0)\alpha}) | \mathbf{f}',n' \rangle \langle \mathbf{f}',n' | (\partial V_{k'} / \partial R_{\mathbf{m}'}^{(0)\beta}) | \mathbf{f},n \rangle}{\varepsilon_n(\mathbf{f}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{f}') + i\eta} \langle u_{\mathbf{m},k}^\alpha u_{\mathbf{m}',k'}^\beta \rangle. \quad (9)$$

Напомним, что оператор динамических атомных смещений имеет вид

$$\mathbf{u}_{\mathbf{m},k} = \sum_{\mathbf{q}j} \left(\frac{\hbar}{2NM_c^k \omega_c(l)} \right)^{1/2} \times \left[\mathbf{e}^c(k|l) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)}} b_l + \mathbf{e}^{c*}(k|l) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)}} b_l^* \right], \quad (10)$$

где $\omega_c(l)$, $\mathbf{e}(k|l)$ – частота и вектор поляризации фононной моды $l = \{\mathbf{q}j\}$, а b_l (b_l^*) – операторы уничтожения (рождения) квазичастицы.

В правой части формулы (9) фигурируют два слагаемых. Первое из них описывает вклад в перенормировку вследствие эффекта ДВ, т.е. упругого взаимодействия, при котором электрон в состоянии $|\mathbf{f},n\rangle$ одновременно испускает и поглощает фонон с волновым вектором \mathbf{q} и поляриза-

цией j . Соответствующую поправку к электронному спектру кристалла с «замороженными» атомными смещениями обозначим $\Delta E_{\mathbf{f},n}^{DW}$. Второе слагаемое описывает процессы неупругого взаимодействия между электронами и фононами (включая междозонные и внутризонные переходы) во втором порядке теории возмущений. Поправка к спектру электронов $\Delta E_{\mathbf{f},n}^{SE}$ является комплексной величиной. При этом вещественная часть ее характеризует изменение эффективной массы электрона, а мнимая часть определяет время жизни.

С учетом сказанного формулу (9) можно записать в следующем виде:

$$\Delta E_{\mathbf{f},n}^{EP}(T) = \Delta E_{\mathbf{f},n}^{DW} + \Delta E_{\mathbf{f},n}^{SE} + i \Gamma_{\mathbf{f},n}. \quad (11)$$

В [19] для металлов и диэлектриков было установлено так называемое акустическое правило

сумм в пределе длинных волн, которое является следствием условия электронейтральности системы. Опираясь на это правило сумм, можно переопределить первый член в формуле (9), который

характеризует эффект ДВ (см., например, [9,11]). Используя затем явное представление для динамических смещений (10), вместо (9) получаем (см. также [12,20])

$$\Delta E_{\mathbf{f},n}^{EP}(T) = \sum_{\mathbf{q},j} \left\{ \left[\frac{\partial E_{\mathbf{f},n}}{\partial n(\mathbf{q},j)} \right]_{DW} + \left[\frac{\partial E_{\mathbf{f},n}}{\partial n(\mathbf{q},j)} \right]_{SE} \right\} \left[n(\mathbf{q},j) + \frac{1}{2} \right]; \quad (12)$$

$$\left[\frac{\partial E_{\mathbf{f},n}}{\partial n(\mathbf{q},j)} \right]_{DW} = -\frac{1}{2N} \sum_{n';k,k'} \frac{Q_{\alpha}^*(\mathbf{f},n,n';\mathbf{q}j,k) Q_{\beta}(\mathbf{f},n',n;\mathbf{q}j,k')}{\varepsilon_n(\mathbf{f}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{f}) + i\eta} \left[\frac{1}{M_c^k} e_{\alpha}^c(k|\mathbf{q}j) e_{\beta}^c(k|\mathbf{q}j) + \frac{1}{M_c^{k'}} e_{\alpha}^c(k'|\mathbf{q}j) e_{\beta}^c(k'|\mathbf{q}j) \right]; \quad (13)$$

$$\left[\frac{\partial E_{\mathbf{f},n}}{\partial n(\mathbf{q},j)} \right]_{SE} = \frac{1}{N} \sum_{n';k,k'} \frac{Q_{\alpha}(\mathbf{f},n,n';\mathbf{q}j,k) Q_{\beta}(\mathbf{f},n,n';\mathbf{q}j,k')}{\varepsilon_n(\mathbf{f}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{f} + \mathbf{q})} \frac{1}{(2M_c^k M_c^{k'})^{1/2}} e_{\alpha}^c(k|\mathbf{q}j) e_{\beta}^c(k'|\mathbf{q}j). \quad (14)$$

Величина \mathbf{Q} определяется как

$$\mathbf{Q}(\mathbf{f},n,n';\mathbf{q}j,k) = \left\{ \frac{\hbar}{\omega_c(\mathbf{q},j)} \right\}^{1/2} \langle \mathbf{f}',n' | \nabla V_k | \mathbf{f},n \rangle, \quad (15)$$

где $\mathbf{f}' = \mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$ и \mathbf{G} – вектор обратной решетки.

Различие в энергиях зон кристаллов с массами M_c^k и $M_c^k + \Delta M^k$ вследствие ЭФВ можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{E}^{EP}(\Delta M^k) &= \Delta E^{EP}(M_c^k + \Delta M^k) - \\ &- \Delta E^{EP}(M_c^k) = \left(\frac{\partial E^{EP}}{\partial M_c^k} \right)_{T,V} \Delta M^k. \end{aligned} \quad (16)$$

Отметим, что фактор $(\partial E^{EP}/\partial M_c^k)_{T,V}$ имеет положительный знак. Перенормировки энергии зон из-за ЭФВ при увеличении массы атомов уменьшаются. Фактически увеличение массы ведет к замораживанию колебаний кристалла. При этом значения энергий междузонных переходов увеличиваются.

Таким образом, в данном разделе рассмотрено влияние перенормировки электронного спектра за счет ЭФВ при постоянном объеме. Опираясь на соотношения (8), (9) и (12)–(14), можно исследовать влияние деформации спектра ЭФВ при варьировании композиции изотопов на поведение энергетических зон в широком интервале температур.

3. Универсальное соотношение для зависимости энергетических зон от композиции изотопов. Случай монокристаллов

Установим, каким образом зависят от композиции изотопов энергетические зоны кристалла $E_{\mathbf{f},n}$, в элементарной решетке которого находятся атомы одного и того же элемента. Оказывается, в этом случае в приближении виртуального кристалла можно весьма просто описать зависимость $E_{\mathbf{f},n}$ от композиции изотопов.

Рассмотрим базисное уравнение, посредством которого определяются собственные частоты и векторы поляризации для колебательных мод $l = \{\mathbf{q}j\}$ монокристалла с произвольным изотопическим составом (маркируем его индексом c):

$$\omega_c^2(l) e_{\alpha}^c(k|l) = \sum_{k',\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (17)$$

Здесь $\Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q})$ – динамическая матрица кристалла, α, α' – декартовы индексы. Матрица Φ задается соотношением вида

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) &= \frac{1}{M_c} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q}) = \frac{1}{NM_c} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k') \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}'}^{(0)})), \end{aligned} \quad (18)$$

где $\varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k')$ – матрица силовых параметров второго порядка, N – число элементарных ячеек. Заметим, что матрица $\tilde{\Phi}$ не зависит от величины средней массы M_c .

Как показано в Приложении, в случае монокристалла для частот колебательных мод выполняется соотношение вида

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1 + O \left[\left[\frac{|\Delta M|}{M_c} \right]^2, \frac{\Delta M}{M_c} \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} \right], \quad (19)$$

откуда следует, что

$$\omega_c(l) = \omega(l) M_c^{-1/2}. \quad (20)$$

По определению, значение $\omega(l)$ не зависит от M_c .

Подставим (20) в (17) и учтем соотношение (18). Получаем уравнение

$$\omega^2(l) e_{\alpha}^c(k|l) = \sum_{k', \alpha'} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (21)$$

Из этого уравнения видно, что в отличие от частот векторы поляризации $e_{\alpha}^c(k|l)$ не зависят от величины массы для конкретной композиции изотопов соединения.

Будем обозначать параметры для некоторого изотопического состава индексом c_0 . Для произвольного изотопического состава будем по-прежнему использовать индекс c . Принимая во внимание сказанное выше, рассмотрим выражения для вкладов в перенормировки энергетических зон, которые вызваны изменением объема и ЭФВ из-за варьирования композиции.

Вклад в перенормировку электронной структуры, связанный с объемом, описывается соотношением (5). Дифференцируя $\gamma(l)$ по M_c и используя (19), убеждаемся, что $\gamma(l)$ не зависит от M_c . Следовательно, от средней массы кристалла при $T < T_D$ зависит фигурирующая под знаком суммы по l (через $\omega(l)$) величина

$$X_c^{(1)}(l, T) = \omega_c(l) \left[n \left(\frac{\hbar \omega_c(l)}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right]. \quad (22)$$

Вклад, обусловленный ЭФВ, задается формулами (12)–(14). В этом случае от средней массы кристалла M_c зависит величина

$$\begin{aligned} X_c^{(2)}(l, T) &= \frac{1}{M_c \omega_c(l)} \left[n \left(\frac{\hbar \omega_c(l)}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right] \sim \\ &\sim \omega_c(l) \left[n \left(\frac{\hbar \omega_c(l)}{k_B T} \right) + \frac{1}{2} \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, в случае произвольного фононного спектра зависимость вкладов в перенормировку энергетических зон из-за изменений объема и ЭФВ описывается одинаково. При этом в силу соотношения (20) очевидным образом получаем

$$X_c^{(i)}(l, T) = \sqrt{M_{c_0}/M_c} X_{c_0}^{(i)}(l, T'), \quad T' = T \sqrt{M_c/M_{c_0}}. \quad (24)$$

В результате возникающее при варьировании изотопического состава изменение энергии зоны можно определить с помощью универсального соотношения

$$\Delta E_{\mathbf{f}, n}^{(c)}(T) = \sqrt{M_{c_0}/M_c} \Delta E_{\mathbf{f}, n}^{(c_0)}(T'). \quad (25)$$

Аналогичное формуле (25) соотношение имеет место также и для фигурирующего в (11) фактора $\Gamma_{\mathbf{f}, n}$, который обратно пропорционален времени жизни электрона.

Рассмотрим практически важный случай предельно низких температур. Как следует из (22) и (23), в этом случае для электрона в состоянии \mathbf{f}, n зависимости его энергии и затухания от массы можно описать формулами

$$E_{\mathbf{f}, n}^{(c)}(T=0) = \varepsilon_n(\mathbf{f}) + \frac{C_1}{\sqrt{M_c}}, \quad \Gamma_{\mathbf{f}, n}^{(c)} = \frac{C_2}{\sqrt{M_c}}. \quad (26)$$

Напомним, что $\varepsilon_n(\mathbf{f})$ — энергия электрона в «замороженной» решетке. Эта энергия и параметры C_1 и C_2 не зависят от массы.

Отметим следующий факт: из соотношений (22)–(25) непосредственно следует, что в классическом температурном пределе структура электронного спектра не зависит от изотопического состава.

Соотношения универсального типа удобно использовать при анализе экспериментальных зависимостей параметров от композиции изотопов. Если известны данные для естественного состава $c_0 = \text{nat}$, то можно достаточно просто определить теоретически значения параметров для обогащенных составов и сравнить полученные величины с соответствующими экспериментальными результатами.

Полученные универсальные соотношения имеют весьма простую структуру. Суть в том, что в монокристаллах, как отмечалось выше, векторы поляризации не зависят от массы, а частоты зависят как $\omega(l) \sim M^{-1/2}$. В случае же полиатомных кристаллов ситуация существенно усложняется, поскольку изотопические сдвиги частот пропорциональны квадрату соответствующим

щих модулей векторов поляризации (см. Приложение), а сами эти векторы тоже зависят от массы. Случай полиатомных кристаллов требует специального рассмотрения.

В ряде работ (см., например, [10,21,22]) для описания температурной и массовой зависимостей энергий зон E_i вводилась некоторая средняя фононная частота θ_c и средний фактор Бозе-Эйнштейна n_c , причем

$$E_i = E_i^0 - B_i \left(\frac{M_{\text{nat}}}{M_c} \right)^{1/2} (2n_c + 1), \quad (27)$$

где $n_c = 1/[\exp(\theta_c/T) - 1]$; E_i^0 и B_i — значения перенормированной щели и некий параметр. По определению, $\theta_c = \theta_{\text{nat}}(M_{\text{nat}}/M_c)^{1/2}$. (Аналогичным образом определяется и затухание электронов за счет ЭФВ.) В области температур $T > T_D$ имеем

$$E_i(T > T_D) = E_i^0 - 2B_i \frac{T}{T_D}, \quad (28)$$

где E_i не зависит от массы, так что параметр B_i можно определить из зависимости E_i от T при высоких температурах. (Соотношение (27) является аналогом эмпирической формулы Варшни.)

В связи с соотношением (27) прокомментируем результаты работ [12,13]. В этих работах в рамках методов НЛПП и ЛКАО выполнены расчеты значений ширины запрещенной зоны E_g для Ge в зависимости от изотопического состава. (Расчеты, выполненные с использованием метода ЛКАО [13], по-видимому, более прецизионные. В частности, они с хорошей точностью описывают величины факторов $(\partial E_g / \partial T)_{\text{tot}}$, которые определяют температурную зависимость щели.) При этом были проанализированы парциальные вклады в параметр изотопического сдвига щели вследствие эффектов ДВ (упругий канал) и неупругих процессов ЭФВ. Рассмотрена роль оптических и акустических фононных мод. Оказалось, что в изотопические сдвиги и упругие, и неупругие процессы ЭФВ дают вклады, одинаковые по порядку величины. Влияние акустических и оптических мод на ЭФВ оказывается практически одинаковым. При этом акустические фононы влияют на перенормировку спектра через упругий канал рассеяния, а оптические фононы — через неупругий канал. Обратим внимание на то, что, согласно результатам работы [18], величина фактора $(\partial \ln \Omega / \partial M_c^k)_P$ и вместе с ним объемного эффекта в значительной степени определяется вкладом оптических мод.

Сравнение вкладов объемного и ЭФВ эффектов в величины изотопических сдвигов зон показало, что они одного масштаба в случае зон типа E_0 и E_g , а в случае критических точек типа E_1 доминирует механизм ЭФВ.

Принимая во внимание все сказанное, представляется, что описание изотопической и температурной зависимостей зон соотношением (27) является довольно грубым и в общем случае ненадежным.

4. Обсуждение результатов экспериментальных работ

В настоящее время выполнены прецизионные измерения, которые дали непосредственную информацию об энергиях межзонных переходов и критических точках оптических спектров в монокристаллических полупроводниках.

В работе [23] впервые изучено влияние изотопического замещения атомов в полупроводнике германия на его оптические свойства. Отметим, что исследовались только два набора образцов: относительно высокообогащенные кристаллы $^{75,7}\text{Ge}$ (со следующим изотопическим составом: 84% ^{76}Ge , 15% ^{74}Ge , остальные изотопы не более 0,2% каждый) и кристалл с естественным изотопическим составом. При $T = 1,7$ К были измерены спектры фотолюминесценции в коротковолновой части краевого спектра и спектры пропускания в области прямых экситонных переходов. Определены также спектры экситонного поглощения в области края прямых оптических переходов. С использованием этих экспериментальных данных были найдены изотопические сдвиги запрещенной зоны ΔE_g в точках Γ и L зоны Бриллюэна.

В [24] (см. также [25]) измерены спектры люминесценции для кристаллов алмаза в области частот, близких к энергии непрямого междозонного перехода типа E_g . При азотных температурах исследовались только две группы образцов: высокообогащенные ^{13}C и натурального состава (98,9% ^{12}C и 1,1% ^{13}C). При этом установлено, как именно смещаются пики в спектрах, отвечающие свободным экситонам всех трех типов пиков (A , B и C). Обнаружено также смещение пиков для экситонов, которые локализованы около нейтральных примесей бора.

Отметим, что авторы работ [23,24] качественно рассмотрели роль объемного эффекта и ЭФВ. По их оценкам изотопические сдвиги обусловлены в основном ЭФВ.

Далее, в работе [14] с использованием методов модуляционной спектроскопии для Ge при гелиевых температурах были непосредственно опреде-

лены значения энергий и их изотопические зависимости для прямых переходов типа $E_0(\Gamma_8^+-\Gamma_7^-)$, а также для непрямых переходов $E_g(\Gamma_8^+-L_6^+)$. Отметим, что измерения выполнены для четырех высокообогащенных образцов германия: ^{70}Ge , $^{72,9}\text{Ge}$, $^{73,9}\text{Ge}$, $^{75,6}\text{Ge}$, а также образца с натуральным составом. При этом величина E_0 определена из спектров фотомодулированного коэффициента отражения. Энергия непрямых переходов E_g найдена из спектров фотолюминесценции и электромодулированного прохождения. Согласно результатам, полученным в [14], изотопические зависимости параметров электронного спектра в E_0 и E_g хорошо описываются соотношением $E = E_\infty + B/\sqrt{M}$ ($B < 0$).

Затем в работе [26] с использованием образцов ^{70}Ge , $^{75,6}\text{Ge}$ и натурального состава исследовано поведение критических точек типа E_1 . Диэлектрическая функция ϵ_2 определялась методом эллипсометрической спектроскопии. Обратим внимание, что в случае германия, согласно зонным расчетам, критические точки E_1 (типа $2D$ -минимума и седловой точки) на графике для мнимой части диэлектрической проницаемости расположены в области 1,8–2,6 мэВ. При этом структура и величина ϵ_2 в данном интервале энергий почти целиком определяются дублетными переходами $\Lambda_3-\Lambda_1$. Для других переходов энергетические интервалы перекрываются между собой и отдельно их вклады не видны.

Оказалось, что изменение величин E_1 при варьировании композиции изотопов, как и в предыдущем случае, описывается формулой вида $E_1 = E_\infty^1 + B/\sqrt{M}$ ($B < 0$). Аналогичного типа соотношение выполняется также для ширин линий $\Gamma(M)$.

В [14,26] оценены вклады объемного и ЭФВ эффектов в эмпирический параметр B . Объемный вклад оценивался по экспериментальным данным для величин $(1/V)(dV/dM)$ и гидростатического деформационного потенциала V_g как $\Delta E \propto V_g(1/V)(\Delta V/\Delta M)$. Вклад ЭФВ был определен как разность между экспериментальным значением B и объемным вкладом. Оказалось, что в случае оптических переходов с энергиями E_0 и E_g вклады в изотопические сдвиги объемного и ЭФВ эффектов одного порядка. В то же время изотопические сдвиги для критических точек типа E_1 практически целиком определяются ЭФВ.

Резюмируем сказанное в данном разделе. Полученные экспериментальные результаты для алмаза и германия находятся в разумном согласии с теорией. Таким образом, существует область приложения для универсальных соотношений.

Вопросы о спин-орбитальном взаимодействии и возможной специфической роли d -зоны, которые остались за рамками работы, кратко обсуждаются в Заключении.

5. Заключение

В приближении виртуального кристалла в рамках квазигармонического подхода рассмотрено влияние изотопического состава соединения на структуру энергетических зон $E_{f,n}$. Обсуждалась роль возникающих при варьировании композиции изотопов изменений объема элементарной ячейки решетки и перенормировки ЭФВ (упругого и неупругого каналов). Для случая моноатомных систем получено универсальное соотношение для зависимости $E_{f,n}$ от состава и температуры. Проведено сравнение с экспериментальными данными для энергий междузонных переходов и критических точек для оптических спектров.

Реально электронные спектры существенным образом зависят от спин-орбитального взаимодействия (сказанное не относится к кристаллам, содержащим атомы легких элементов типа алмаза). Спин-орбитальные эффекты приводят к дублетному расщеплению зон p - и d -типов в определенных точках зоны Бриллюэна. Поскольку взаимодействие спинового и орбитального моментов происходит в области остова атома, параметры спин-орбитального расщепления Δ , в принципе, должны определяться остовными электронными уровнями, на которые кристаллический потенциал, вообще говоря, слабо влияет. Принято считать, что значения Δ для свободного атома и атома в кристалле различаются приблизительно на 10%. При этом известно, как именно меняется параметр Δ в атоме из-за изотопического сдвига уровней [27]. Но, согласно данным экспериментальной работы [26], изотопические сдвиги в кристалле для Δ значительно больше по величине, чем в случае свободного атома. Помимо того, сильная температурная зависимость параметра Δ обнаружена также в кристаллах GaSb и α -Sn (см. ссылки в [26]). Таким образом, вопрос о роли спин-орбитального взаимодействия требует специального рассмотрения.

Отметим, что в моноатомных полупроводниковых кристаллах структура и интенсивность плотностей состояний верхних валентных зон и нижних зон проводимости в основном определяется состояниями s - и p -типов с небольшими добавками d -состояний (для германия типичные разности энергий между валентной p -зоной и d -зонами составляют около 20 эВ). Так что в оптических переходах роль d -орбиталей заведомо слабая. Од-

нако в ряде соединений, таких как CuCl(Br) и CdS, разность энергий между атомными p - и d -уровнями порядка 1 эВ (см., например, [28,29]). В таком случае орбитали p - и d -типов смешиваются, и эффект гибридизации значителен. Вследствие чего валентные зоны в существенной мере подвержены влиянию d -состояний. В подобных соединениях при изотопическом замещении ситуация оказывается следующей [28]: в ответственно за смешивание уровней p - и d -типов матричном элементе V_{pd} доминирующую роль играет псевдопотенциал катиона (меди). Роль псевдопотенциала аниона слабая [28]. При увеличении массы катиона изменяется фактор ДВ $\exp(-W)$. Он уменьшается, поскольку $\exp(-W) \propto 1 - \frac{1}{2}\langle u^2 \rangle G^2$. Одновременно увеличиваются значения эффективного псевдопотенциала катиона и матричного элемента V_{pd} . При этом энергия междузонного перехода E_0 должна уменьшаться, т.е. $\partial E / \partial M_c < 0$. В результате может иметь место частичная или даже полная компенсация эффекта перенормировки зон из-за ЭФВ (оно приводит к эффекту противоположного знака: $\partial E / \partial M_c > 0$). В то же время при изменении массы аниона матричный элемент V_{pd} изменяется слабо и изотопический сдвиг по-прежнему определяется практически целиком ЭФВ и $\partial E / \partial M_a > 0$. Вопрос о роли смешивания состояний p - и d -типов также требует детального теоретического анализа.

Вопросы зависимости структуры спектра электронов от T и изотопического состава имеют общую природу. И знание особенностей поведения изотопических сдвигов зон представляется весьма важным, поскольку оно способствует более полному пониманию природы электронной структуры.

Автор выражает благодарность Л. А. Максимо-ву за интерес к работе и полезные советы и Ю. М. Кагану за поддержку. Благодарю А. В. Инюшкина и Д. А. Жернова за помощь в работе.

6. Приложение

Обсудим вопрос об изотопическом сдвиге частоты колебательной моды в кристалле, в элементарной ячейке которого расположены атомы разных элементов. Для элементов используем средние значения атомных масс, величины которых варьируются, и предположим, что массы изотопов одного элемента близки по величине. Рассмотрим эффект, линейный по разности масс изотопов. В этом приближении точечная группа симметрии кристаллической решетки, вообще говоря, не меняется и, следовательно, не изменяется колебательный спектр, т.е. вырождение не снимается. Реально в кристаллической решетке с изотопическим беспорядком из-за различия нуле-

вых колебаний разных изотопов возникают поля статических смещений. При наличии таких полей локальная симметрия понижается. Но в стандартных кристаллах (в отличие от квантовых) эти смещения пропорциональны дополнительному малому параметру $\langle u^2 \rangle / a^2$ и их ролью можно пренебречь.

Рассмотрим полиатомный кристалл с изотопами разных сортов. Предположим, что изотопический состав по одному из элементов, который занимает позиции типа k_1 , можно варьировать.

Примем, что существуют два кристалла, отличающихся изотопическим составом по k_1 -компоненте соединения. Соответствующие им величины будем помечать индексами c и $c1$. Средняя атомная масса элемента k_1 равна

$$M_c^{k_1} = \sum_i c_i^k M_i^k \quad (\text{П.1})$$

(c_i^k — концентрация i -го изотопа данного элемента) и принимается, что она мало отличается от средней массы по составу $c1$

$$|M_c^{k_1} - M_{c1}^{k_1}| / M_c^{k_1} = |\Delta M_c^{k_1}| / M_c^{k_1} \ll 1. \quad (\text{П.2})$$

Динамическая матрица полиатомного кристалла $\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q})$ задается соотношением

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \frac{1}{(M_c^k M_c^{k'})^{1/2}} \times \\ \times \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k') \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}'}^{(0)})), \quad (\text{П.3})$$

где $\varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k')$ — матрица силовых параметров второго порядка. Динамическая матрица является эрмитовой матрицей размером $3s \times 3s$ (s — число атомов в ячейке), т.е. выполняется равенство

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q}) = \Phi_{\alpha'\alpha}^*(k'k|\mathbf{q}). \quad (\text{П.4})$$

Будем считать известными собственные частоты $\omega_c(l)$ и ортонормированные векторы поляризации $\mathbf{e}^c(k|l)$ для виртуального кристалла с динамической матрицей Φ (П.3). Определим изотопический сдвиг частот при переходе к составу $c1$.

Известно, что вычисление собственного значения с точностью до определенного порядка малости относительно возмущения требует знания собственных функций с точностью до ближайшего более низкого порядка. При варьировании изотопического состава изменение собственного значения (квадрата частоты) в первом приближении

равно сумме соответствующих диагональных элементов энергии возмущения по невозмущенным состояниям:

$$\left(\frac{\Delta \omega_c^2(l)}{\Delta M_c^{k_1}} \right)_c = \sum_{k, \alpha} \sum_{k', \alpha'} e_{\alpha}^{c*}(k|l) \left(\frac{\Delta \Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q})}{\Delta M_c^{k_1}} \right)_c e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (\text{П.5})$$

При этом, согласно определению динамической матрицы (П.3), имеем

$$\left(\frac{\Delta \Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q})}{\Delta M_c^{k_1}} \right)_c = -\frac{1}{2} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) \left[\frac{\delta_{kk_1}}{M_c^k} + \frac{\delta_{k_1k'}}{M_c^{k'}} \right]. \quad (\text{П.6})$$

Подставим (П.6) в (П.5). Примем во внимание, что

$$\omega_c^2(l) e_{\alpha}^c(k|l) = \sum_{k', \alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (\text{П.7})$$

Кроме того, учтем, что вследствие эрмитовости $\Phi(\mathbf{q})$ векторы поляризации удовлетворяют условиям ортонормированности и полноты вида

$$\sum_{k, \alpha} e_{\alpha}^{c*}(k|\mathbf{q}j) e_{\alpha}^c(k|\mathbf{q}j') = \delta_{jj'}, \quad (\text{П.8})$$

$$\sum_j e_{\alpha}^{c*}(k|\mathbf{q}j) e_{\alpha'}^c(k'|\mathbf{q}j) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Заметим, что в принципе значение средней массы изменяется непрерывным образом, так что Δ можно заменить на знак дифференциала. В результате получаем

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c^k} = - \sum_{\alpha} |e_{\alpha}^c(k|l)|^2. \quad (\text{П.9})$$

Из (П.9) видно, что в полиатомном кристалле сдвиг частоты колебательной моды, возникающий в результате изменения средней массы одного из элементов соединения, пропорционален квадрату модуля соответствующего вектора поляризации.

Соотношения такого типа были впервые получены в работе [30], в которой рассматривалось влияние изотопического состава на свойства фуллеренов.

В случае моноатомного кристалла, когда в элементарной ячейке решетки находятся атомы одного и того же элемента, вместо (П.9) имеем

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1 + O \left[\left[\frac{|\Delta M|}{M_c} \right]^2, \frac{\Delta M \langle u^2 \rangle}{M_c a^2} \right]. \quad (\text{П.10})$$

1. H. Holloway, K. C. Hass, M. A. Tamor, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer, *Phys. Rev.* **B44**, 7123 (1991).
2. W. S. Carpinski, H. J. Maris, E. Bauser, I. Siller, T. Ruf, M. A. Asen-Palmer, M. Cardona, and E. Gmelin, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2109 (1997).
3. T. Ruf, R. W. Henn, M. A. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H. J. Pohl, G. G. Devyatych, and P. G. Sennikov, *Solid State Commun.* **115**, 243 (2000).
4. H. D. Fushs, C. Crein, R. I. Devien, J. Kuhl, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B44**, 8633 (1991).
5. В. И. Ожогин, А. В. Инюшкин, А. Н. Талденков, Г. Э. Попов, Ю. Холлер, К. Ито, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 463 (1996).
6. H. Bettger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Akademie-Verlag, Berlin (1983).
7. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, ГИЛ, Москва (1963).
8. M. Cardona, *Physica* **B263**, 376 (1999).
9. P. B. Allen and V. Heine, *J. Phys.* **C9**, 2305 (1976).
10. В. В. Соболев, В. В. Немошкаленко, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников*, Наукова думка, Киев (1988).
11. S. Zollner, M. Cardona, and S. Gopalan, *Phys. Rev.* **B45**, 3376 (1992).
12. N. Garro, A. Cantarero, M. Cardone, A. Gobel, T. Ruf, and K. Eberl, *Phys. Rev.* **B54**, 4732 (1996).
13. D. Olguin, A. Cantarero, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi* **B220**, 33 (2000).
14. C. Parks, A. K. Ramdas, S. Rodriguez, K. M. Itoh, and E. E. Haller, *Phys. Rev.* **B49**, 14245 (1994).
15. P. Pavone and S. Baroni, *Solid State Commun.* **90**, 295 (1994).
16. G. M. Rignanese, J. P. Michenaud, and X. Gonze, *Phys. Rev.* **B53**, 4488 (1996).
17. А. П. Жернов, *ЖЭТФ* **114**, 6548 (1998).
18. А. П. Жернов, *ФНТ* **26**, 1226 (2000).
19. R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, *Phys. Rev.* **1**, 910 (1970).
20. P. Lautenschlager, P. B. Allen, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B31**, 2163 (1985).
21. L. F. Lastras-Martinez, T. Ruf, M. Konuma, M. Cardona, and D. E. Aspnes, *Phys. Rev.* **B61**, 12946 (1999).

22. S. D. Yoo, D. E. Asphes, L. F. Lastras-Martinez, T. Ruf, M. Konuma, and M. Cardona, *Phys. Status Solidi* **B220**, 117 (2000).
23. В. Ф. Агемян, В. М. Аснин, А. М. Крюков, И. И. Марков, Н. А. Рудь, В. И. Степанов, А. Б. Чурилов, *ФТТ* **31**, 101 (1989).
24. A. T. Collins, S. C. Lawson, D. Gordon, and H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 891 (1990).
25. T. Ruf, M. Cardona, H. Sternschulte, S. Wahl, K. Thonke, R. Sauer, P. Pavone, and T. R. Anthony, *Solid State Commun.* **105**, 311 (1998).
26. D. Ronnow, L. F. Lastras-Martinez, and M. Cardona, *Eur. Phys. J.* **B5**, 29 (1998).
27. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, ГИФМЛ (1963).
28. A. Gobel, T. Ruf, M. Cardona, C. T. Lin, J. Wrzesinski, M. Steube, K. Reimann, J.-C. Merle, and M. Joucla, *Phys. Rev.* **B57**, 15183 (1998).
29. J. M. Zhang, T. Ruf, R. Lauck, and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B57**, 9716 (1998).
30. J. Menendez, J. B. Page, and S. Guha, *Philos. Mag.* **B70**, 651 (1994).

Isotopic composition dependence of energy bands in semiconductors. The universal relation for monoatomic crystals

A. P. Zhernov

The influence of isotopic composition of compound components on the structure of energy bands $E_{f,n}$ in semiconductors is discussed. The roles of variations in the lattice cell volume occurring with varying isotopic composition and the electron-photon interaction renormalization are considered. A universal equation of composition and temperature dependences of energy bands is derived for monoatomic systems in the virtual crystal approximation.