

Зависимость от композиции изотопов энергетических зон в полупроводниках. Универсальное соотношение для моноатомных кристаллов

© А.П. Жернов

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2001 г.
В окончательной редакции 27 сентября 2001 г.)

Обсуждается вопрос о влиянии композиции изотопов компонентов соединения на структуру энергетических зон 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.

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению свойств химически чистых и структурно совершенных полупроводниковых монокристаллов с различными композициями атомов-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 (см., например, [1–5]). Заметим, что кристаллы алмаза с различным изотопическим составом были выращены в лаборатории фирмы General Electric (США), а германия — совместными усилиями Института молекулярной физики РНЦ „Курчатовский институт“ (Россия) и Национальной лабораторией им. Лоуренса в Беркли (США). Изотопически высокообогащенные кристаллы кремния получены в результате сотрудничества 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 влиять на статические и термодинамические свойства, в то время как эффекты обоих порядков существенным образом проявляются в особенностях поведения кинетических параметров и оптических спектров (см., например, [6–8]).

В первом приближении гармонические фононные моды можно описать в модели виртуального кристалла. При этом реальная решетка с хаотично 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 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 $E_{n,f}$ зависят от объема элементарной ячейки кристалла, который меняется из-за теплового расширения решетки. Во-вторых, величина $E_{n,f}$ при возрастании T меняется за счет электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ). При этом в результате учета ЭФВ перенормируется вклад от 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 от неупругих внутри- и междозонных процессов ЭФВ (см. [9], а также, например, [10]).

Из сказанного следует, что при варьировании изотопического состава, когда деформируется фононный спектр, энергия зон также должна существенным образом меняться. 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

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

Отметим, что в последние годы влияние композиции изотопов на электронную структуру экспериментально исследовано весьма подробно штуттгартской группой

М. Кардоны (см. ссылки на работы этой группы и другие работы в разделе 3). Что касается теоретических работ по обсуждаемой проблеме, то 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 выполнены в рамках методов НЛПП и ЛКАО 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 разделе 1 суммируются известные в принципе результаты по изучению зависимости энергетических зон от температуры и изотопического состава. Рассматриваются объемный и ЭФВ эффекты. В разделе 2 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 вектора 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 разделе 3 обсуждаются полученные с использованием методов линейной и нелинейной спектроскопии данные о влиянии состава на изотопические сдвиги энергий междузонных прямых и непрямых электронных переходов, а также на положения критических точек в оптических спектрах.

1. Зависимость энергетических зон от изотопического состава и температуры

1.1. Объемный эффект. Определим перенормировку зон E , которая возникает из-за изменения объема элементарной ячейки решетки вследствие деформации фононного спектра при варьировании изотопического состава. С этой целью введем в рассмотрение фактор, который представляет собою производную от энергии зоны по массе одной из компонент соединения при по-

стоянном значении температуры. Имеем (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

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

В (2) Ω_0 — объем „замороженной“ (статической) решетки. Индекс l маркирует колебательные моды. При этом $l = \{\mathbf{q}, j\}$, где \mathbf{q} — квазиимпульс и j — поляризация фононной моды; $\gamma(l)$ — парциальный фактор Грюнайзена для l -ой колебательной моды. С его помощью учитывается тот факт, что зависимость частот различных мод $\omega_c(l)$ от объема неодинакова. Через $\epsilon(k)$ обозначен вклад от одной моды в тепловую энергию.

$$\gamma(l) = -\frac{\partial \omega_c(l)/\partial \Omega}{\omega_c(l)/\Omega}, \quad \epsilon(l) = \hbar \omega_c(l) \left(n(l) + \frac{1}{2}\right), \quad (3)$$

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

Фактор $(\partial E/\partial M^k)_{D\Omega}$ (1) является, как правило, 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 различие в энергиях зон кристаллов с массами M_c^k и $M_c^k + \Delta M^k$ можно непосредственно определить. Имеем

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

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 монокристаллов полупроводников С, 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 $(\partial \ln \Omega/\partial M_k)_V$, 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

посредством 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) используется в разделе 2 при выводе универсального соотношения для электронных зон.

1.2. Фактор Дебая–Валлера и неупругое электрон-фононное рассеяние. Здесь 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 $E_{n,f}(T)$ 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 внутри ячейки — номером k . При этом $\tilde{V}_k = V_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^{(0)} - \mathbf{u}_{mk})$, где вектор \mathbf{u}_{mk} описывает динамические атомные смещения. Потенциалы \tilde{V}_k разложим в ряд по смещениям \mathbf{u}_{mk} . Затем следует определить 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 классифицируются по квазиимпульсу \mathbf{f} и номеру n зоны. Спиновый индекс для простоты 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

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

где $V_k = V_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^{(0)})$, α и β — декартовы координаты.

В адиабатическом приближении ($\sim (m_e/M)^{1/2}$) можно при вычислении перенормировки спектра рассматривать смещения как классические параметры. Тогда, согласно стационарной теории возмущений, перенормировку энергии квазичастицы в состоянии $|\mathbf{f}, n\rangle$ можно записать в следующей форме:

$$\begin{aligned} \Delta E_{f,n}^{EP} \left(\{ \mathbf{u}(\mathbf{m}, k) \} \right) &= \langle \mathbf{f}, n | H_1 + H_2 | \mathbf{f}, n \rangle \\ &+ \sum_{f,n \neq f',n'} \frac{|\langle \mathbf{f}', n' | H_1 | \mathbf{f}, n \rangle|^2}{\epsilon_n(\mathbf{f}) - \epsilon_{n'}(\mathbf{f}') + i\eta}. \end{aligned} \quad (7)$$

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 $E_{f,n}(\{ \mathbf{u}_{m,k} \})$ к $E_{f,n}(T)$. Получаем в гармоническом приближении для атомных колебаний [9]

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

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

где

$$\begin{aligned} \Delta E_{f,n}^{EP}(T) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}} \left\langle \mathbf{f}, n \left| \frac{\partial^2 V_k}{\partial R_m^{(0)\alpha} \partial R_m^{(0)\beta}} \right| \mathbf{f}, n \right\rangle \langle u_{m,k}^\alpha u_{m,k}^\beta \rangle \\ &+ \sum_{m,k;m',k'} \sum_{f,n \neq f',n'} \frac{\langle \mathbf{f}, n | \frac{\partial V_k}{\partial R_m^{(0)\alpha}} | \mathbf{f}', n' \rangle \langle \mathbf{f}', n' | \frac{\partial V_{k'}}{\partial R_{m'}^{(0)\beta}} | \mathbf{f}, n \rangle}{\epsilon_n(\mathbf{f}) - \epsilon_{n'}(\mathbf{f}') + i\eta} \\ &\times \langle u_{m,k}^\alpha u_{m',k'}^\beta \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Напомним, что оператор динамических атомных смещений определяется как

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{mk} &= \sum_{qj} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_c^k \omega_c(l)}} \\ &\times \left[\mathbf{e}^c(k|l) e^{iq\mathbf{R}_m^{(0)}} b_l + \mathbf{e}^{c*}(k|l) e^{-iq\mathbf{R}_m^{(0)}} b_l^* \right], \end{aligned} \quad (10)$$

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 (и рождения) квазичастицы.

В правой части формулы (9) фигурирует два слагаемых. Первое описывает вклад в перенормировку из-за дефекта 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 поляризацией j . Соответствующая поправка к электронному спектру кристалла с „замороженными“ атомными смещениями обозначается как $\Delta E_{f,n}^{DW}$. Второе слагаемое описывает процессы неупругого взаимодействия между электронами и фононами (включая междозонные и внутрizonные переходы) во втором порядке теории

возмущений. Поправка к спектру электронов $\Delta E_{f,n}^{SE}$ является комплексной величиной. При этом ее вещественная часть характеризует изменение эффективной массы электрона, а мнимая — определяет время жизни.

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

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

В [19] для металлов и диэлектриков было установлено так называемое акустическое правило сумм в пределе длинных волн. Данное правило сумм является следствием условия электронейтральности системы. Опираясь на это правило сумм, можно переопределить первый член в формуле (9), который характеризует эффект ДВ [9–11]. С использованием затем явного представления для динамических смещений (10) вместо (9) получаем [20,12]

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

$$\left[\frac{\partial E_{f,n}^{EP}}{\partial n(\mathbf{q},j)} \right]_{DW} = -\frac{1}{2N} \sum_{n';k,k'} \frac{Q_{\alpha}^*(\mathbf{f},n,n',0j,k)Q_{\beta}(\mathbf{f},n',n;0j,k')}{\varepsilon_n(\mathbf{f}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{f}) + i\eta} \times \left[\frac{1}{M_c^k} e_{\alpha}^c(k|\mathbf{q}-\mathbf{j})e_{\beta}^c(k|\mathbf{q}\mathbf{j}) + \frac{1}{M_c^{k'}} e_{\alpha}^c(k'|\mathbf{q}-\mathbf{j})e_{\beta}^c(k'|\mathbf{q}\mathbf{j}) \right], \quad (13)$$

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

Фигурирующая выше величина \mathbf{Q} определяется как

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

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 $M_c^k + \Delta M_k$ из-за ЭФВ можно задать как

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

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.

Итак, 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.

2. Универсальное соотношение для зависимости энергетических зон от композиции изотопов. Случай моноатомных кристаллов

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

Рассмотрим базисное уравнение, посредством которого определяются собственные частоты и вектора поляризации для колебательных мод $l = \{\mathbf{q}\mathbf{j}\}$ моноатомного кристалла 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

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

В (18) фигурирует $\varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}\mathbf{k}, \mathbf{m}'\mathbf{k}')$ — 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 моноатомного кристалла 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

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

По определению значение $w(l)$ 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 непосредственно видно, что в отличие от частот вектора поляризации $e_\alpha^c(k|l)$ не зависят от величины массы для конкретной композиции изотопов соединения.

Будем обозначать параметры для некоторого изотопического состава посредством индекса c_0 . Для произвольного изотопического состава будем по-прежнему использовать индекс c . Примем во внимание вышесказанное и рассмотрим выражения для вкладов в перенормировку энергетических зон, которые вызваны изменением объема и ЭФВ из-за варьирования композиции.

Рассмотрим вклад в перенормировку электронной структуры, связанный с объемом и описываемый 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

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

Перейдем затем к вкладу, который обусловлен ЭФВ. Он задается формулами (12)–(14). В этом случае от средней массы кристалла M_c зависит величина

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

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) имеем

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

В результате получаем, что возникающее при варьировании изотопического состава изменение энергии зоны можно определить посредством универсального соотношения вида

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

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 вида

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

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 $c_0 = \text{nat}$, 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 соответствующих 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 зависимости 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 $n_c = 1/(\exp(\vartheta_c/T) - 1)$, E_i^0 и B_i — значения перенормированной щели и некий параметр. По определению $\vartheta_c = \vartheta_{\text{nat}}(M_{\text{nat}}/M_c)^{1/2}$. (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 Варшны).

В связи с соотношением (27) прокомментируем результаты работ [12,13]. В них были выполнены расчеты в рамках методов НЛПП и ЛКАО значений ширины запрещенной зоны E_g для Ge в зависимости от изотопического состава. (Расчеты, выполненные с

использованием метода ЛКАО [13], по-видимому, более точны. В частности, они с хорошей точностью дают 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 из-за 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 вносят одинаковые по порядку величины вклады. Что касается фононов, то влияние акустических и оптических мод на ЭФВ практически оказывается 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 от оптических мод.

Сравнивали также вклады в величины изотопических сдвигов зон от объемного и ЭФВ эффектов. Они одного масштаба в случае зон типа E_0 и E_g . В случае критических точек типа E_1 доминирует механизм ЭФВ.

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

3. Обсуждение результатов экспериментальных работ

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

В работе [23] впервые было 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: ^{76}Ge — 84%, ^{74}Ge — 15%, остальные изотопы не более 0.2% каждый) и кристалл с естественным изотопическим составом. Были измерены при $T = 1.7\text{K}$ спектры фотolumинесценции 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 междузонного перехода типа E_g . В [24] при азотных температурах снова исследовались только две группы образцов: высокообогащенные ^{13}C и натурального состава (98.9% ^{12}C и 1.1% ^{13}C). В спектрах

установлено как именно смещаются пики, 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 определены значения энергий и их изотопические зависимости для прямых переходов типа $E_0(\Gamma_8^+ - \Gamma_7^-)$, а также для не прямых 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 данных по спектрам фотомодулированного коэффициента отражения. Что касается энергии не прямых переходов E_g , то она найдена из данных по спектрам фотolumинесценции и электромодулированного прохождения. Согласно результатам, полученным в [14], изотопические зависимости параметров электронного спектра в E_0 и E_g хорошо описываются соотношением $E = E_\infty + B/\sqrt{M}$ ($B < 0$).

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 1.8–22.6 meV. 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 $E_1 = E_1^\infty + B/\sqrt{M}$ ($B < 0$). Аналогичного типа соотношение выполняется также для ширины линий $\Gamma(M)$.

В [14] и [26] оценены вклады в эмпирический параметр B от объемного и ЭФВ эффектов. 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 из-за 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 от объемного и ЭФВ эффектов одного порядка. В то же время изотопические сдвиги для критических точек типа E_1 практически целиком определяются ЭФВ.

Итак, 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 заключительной части работы.

В настоящей работе в приближении виртуального кристалла в рамках квазигармонического подхода рассмотрено влияние изотопического состава соединения на структуру энергетических зон $E_{n,f}$. Обсуждалась роль возникающих при варьировании композиции изотопов изменений объема элементарной ячейки решетки и перенормировки ЭФВ (упругого и неупругого каналов). Для случая монокристаллических систем получено универсальное соотношение для зависимости $E_{n,f}$ от состава и температуры. Проведено сравнение с экспериментальными данными для энергий междоузельных 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, то в принципе параметры спин-орбитального расщепления Δ 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 процентов. 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 монокристаллических полупроводниковых кристаллах структура и интенсивность плотностей состояний верхних валентных зон и нижних зон проводимости в основном определяются 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 eV). Так что в оптических переходах роль d -орбиталей здесь заведомо слабая. Однако в ряде соединений, таких как CuCl(Br) и CdS, разность энергий между атомными p - и d -уровнями порядка 1 eV [28,29]. В таком случае орбитали p - и d -типов смешиваются и эффект гибридизации значителен. Вследствие этого валентные зоны в существенной мере подвержены влиянию d -состояний. В подобных соединениях при изотопическом замещении ситуация

оказывается следующей [28]. Именно, в ответственном 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 $\exp(-W) \propto (1 - (1/2)\langle u^2 \rangle G^2)$. Одновременно увеличиваются значения эффективного псевдопотенциала катиона и матричного элемента V_{pd} . При этом энергия междоузельного 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 самое время при изменении массы аниона матричный элемент V_{pd} меняется слабо и изотопический сдвиг определяется, по-прежнему, 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 температуры и изотопического состава имеют общую природу. Значение особенностей поведения изотопических сдвигов зон представляется весьма важным, поскольку оно способствует более полному пониманию природы электронной структуры.

Автор выражает благодарность Л.А. Максимова за интерес к работе и полезные советы и Ю.М. Кагану за поддержку, а также А.В. Инюшкина и Д.А. Жернова за помощь в работе.

Приложение

Обсуждается вопрос об изотопическом сдвиге частоты колебательной моды в кристалле, в элементарной ячейке которого расположены атомы разных элементов. Для элементов используются средние значения атомных масс, величины которых варьируются, и предполагается, что массы изотопов одного элемента близки по величине. Рассматривается линейный по разности масс изотопов эффект. 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 нулевых 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 соедине-

ния. Соответствующие им величины будем помечать индексами c и $c1$. Средняя атомная масса элемента k_1 равна

$$M_c^{k_1} = \sum_i c_i^{k_1} M_i^{k_1} \quad (29)$$

($c_i^{k_1}$ — концентрация i -го изотопа данного элемента) и принимается, что она мало отличается от средней массы по составу $c1$

$$\left| M_c^{k_1} - M_{c1}^{k_1} \right| / M_c^{k_1} = \left| \Delta M^{k_1} \right| / M_c^{k_1} \ll 1. \quad (30)$$

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

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{M_c^k M_c^{k'}}} \times \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \varphi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{m}k, \mathbf{m}'k') \exp\left(i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{m}}^{(0)} - \mathbf{R}_{\mathbf{m}'}^{(0)})\right), \quad (31)$$

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

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q}) = \Phi_{\alpha'\alpha}^*(k'k|\mathbf{q}). \quad (32)$$

Будем считать известными собственные частоты $\omega_c(l)$ и ортонормированные вектора поляризации $\mathbf{e}^c(k|l)$ для виртуального кристалла с динамической матрицей Φ (31). 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 соответствующему диагональному элементу энергии возмущения по невозмущенным состояниям. Так что

$$\left(\frac{\Delta\omega^2(l)}{\Delta M^{k_1}} \right)_c = \sum_{k,\alpha} \sum_{k',\alpha'} e_{\alpha}^{c*}(k|l) \left(\frac{\Delta\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q})}{\Delta M^{k_1}} \right)_c e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (33)$$

При этом, согласно определению динамической матрицы (31), имеем

$$\left(\frac{\Delta\Phi_{\alpha\alpha'}(kk'|\mathbf{q})}{\Delta M^{k_1}} \right)_c = -\frac{1}{2} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) \left[\frac{\delta_{kk_1}}{M_c^k} \frac{\delta_{k_1k'}}{M_c^{k'}} \right]. \quad (34)$$

Подставим (34) в (33). Примем во внимание, что

$$\omega_c^2(l) e_{\alpha}^c(k|l) = \sum_{k',\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^c(kk'|\mathbf{q}) e_{\alpha'}^c(k'|l). \quad (35)$$

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

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

$$\sum_j e_{\alpha}^{c*}(k|\mathbf{q}j) e_{\alpha'}^c(k'|\mathbf{q}j) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\alpha'}. \quad (36)$$

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

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c^k} = - \sum_{\alpha} |e_{\alpha}^c(k|l)|^2. \quad (37)$$

Из (37) непосредственно 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 монокристалла, когда в элементарной ячейке решетки находятся атомы одного и того же элемента, вместо (37) имеем

$$\frac{d \ln \omega_c^2(l)}{d \ln M_c} = -1 + O\left(\left(\frac{|\Delta M|}{M_c}\right)^2, \frac{\Delta M}{M_c} \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2}\right). \quad (38)$$

Список литературы

- [1] H. Holloway, K.C. Hass, M.A. Tamor, T.R. Anthony, W.F. Banholzer. Phys. Rev. **B44**, 13, 7123 (1991).
- [2] W.S. Capinski, H.J. Maris, E. Bauser, I. Silier, M. Asen-Palmer, T. Ruf, M. Cardona, E. Gmelin. Appl. Phys. Let. **71**, 15, 2109 (1997).
- [3] T. Ruf, R.W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H.-J. Pohl, G.G. Devyatych, P.G. Sennikov. Solid State Commun. **115**, 5, 243 (2000).
- [4] H.D. Fuchs, C.H. Grein, R.I. Devlen, J. Kuhl, M. Cardona. Phys. Rev. **B44**, 16, 8633 (1991).
- [5] В.И. Ожогин, А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков, А.В. Тихомиров, Г.Э. Попов, Ю. Халлер, К. Ито. Письма в ЖЭТФ **63**, 6, 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, М. (1963). 312 с.
- [8] V. Cardona. Physica **B263–264**, 376 (1999).
- [9] P.B. Allen, V. Heine. J. Phys. C: Solid State Phys. **9**, 2305 (1976).
- [10] В.В. Соболев, В.В. Немошкленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 423 с.
- [11] S. Zollner, V. Cardona, S. Gopalan. Phys. Rev. **B45**, 7, 3376 (1992).

- [12] N. Garro, A. Cantarero, M. Cardona, A. Göbel, T. Ruf, K. Eberl. *Phys. Rev.* **B54**, 7, 4732 (1996).
- [13] D. Olguín, A. Cantarero, M. Cardona. *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**, 1, 33 (2000).
- [14] C. Parks, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, K.M. Itoh, E.E. Haller. *Phys. Rev.* **B49**, 20, 14 244 (1994).
- [15] P. Pavone, S. Baroni. *Solid State Commun.* **90**, 5, 295 (1994).
- [16] G.-M. Rignanese, J.-P. Michenaud, X. Gonze. *Phys. Rev.* **B53**, 8, 4488 (1996).
- [17] А.П. Жернов. *ЖЭТФ* **114**, 2, 654 (1998).
- [18] А.П. Жернов. *ФНТ* **26**, 12, 1226 (2000).
- [19] R.M. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin. *Phys. Rev.* **B1**, 2, 910 (1970).
- [20] P. Lautenschlager, P.B. Allen, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B31**, 4, 2163 (1985).
- [21] L.F. Lastras-Martínez, T. Ruf, M. Konuma, M. Cardona, D.E. Aspnes. *Phys. Rev.* **B61**, 19, 12 946 (2000).
- [22] S.D. Yoo, D.E. Aspnes, L.F. Lastras-Martínez, T. Ruf, M. Konuma, M. Cardona. *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**, 1, 117 (2000).
- [23] В.Ф. Агекян, В.М. Асниц, А.М. Крюков, И.И. Марков, Н.А. Рудь, В.И. Степанов, А.Б. Чурилов. *ФТТ* **31**, 12, 101 (1989).
- [24] A.T. Collins, S.C. Lawson, G. Davies, H. Kanda. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 7, 891 (1990).
- [25] T. Ruf, M. Cardona, H. Sternshlute, S. Wahl, K. Thonke, R. Sauer, R. Pavone, T.R. Anthony. *Solid State Commun.* **105**, 5, 311 (1998).
- [26] D. Rönnow, L.F. Lastras-Martínez, M. Cardona. *Eur. Phys. J.* **B5**, 1, 29 (1998).
- [27] И.И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. ГИФМЛ, М. (1963). 640 с.
- [28] A. Göbel, T. Ruf, M. Cardona, C.T. Lin, J. Wrzesinski, M. Steube, K. Reimann, J.-C. Merle, M. Joucla. *Phys. Rev.* **B57**, 24, 15 183 (1998).
- [29] J.M. Zhang, T. Ruf, R. Lauck, M. Cardona. *Phys. Rev.* **B57**, 16, 9716 (1998).
- [30] J. Menéndez, J.B. Page, S. Guha. *Philos. Mag.* **B70**, 3, 651 (1994).