

на пути количественного сопоставления имеются многочисленные проблемы. Верхний край валентной зоны $E_v(k_v)$ и нижний край зоны проводимости $E_c(k_c)$ могут соответствовать различным векторам k . Так, E_c находится в Ge в точке L зоны Бриллюэна, а в Si расположена вдоль осей Δ . E_c поэтому в таких полупроводниках означает разность энергий между совершенно разными подзонами. Для систематического сопоставления следовало бы, однако, рассматривать только разности энергий между определенными подзонами при определенных векторах k (например, энергии прямых оптических переходов в точке Γ). Существует и вторая трудность: в модели локализованной химической связи входящие в связь электроны занимают атомные орбитали или гибридные состояния (в Ge, например, все четыре валентных электрона на sp^3 -орбиталях). Напротив, валентная зона в зонной модели часто состоит из подзон, которые содержат состояния с очень различной симметрией. В пределах подзоны характер симметрии меняется с изменением k . В Γ волновые функции имеют « s -характер», с ростом k может увеличиваться «примешивание» « p -характера» и т. д.

Рис. 4 ÷ 6 являются поучительными примерами того, насколько редко в случае локализованной связи можно сопоставить подзону атомную орбиталь или гибридную орбиталь атомов решетки. На рис. 4 показано расположение атомов в слоистой решетке GaSe. Для образования связи в распоряжении имеется два $4s$ - и один $4p$ -электрон на атом Ga и два $4s$ - и четыре $4p$ -электрона на атом Se.

Для каждых четырех атомов Ga и четырех атомов Se в элементарной ячейке есть, таким образом, 36 валентных электронов на ячейку. На рис. 5 показана зонная модель, рассчитанная методом псевдопотенциала. Валентная зона распадается на пять групп подзон. Для каждой из этих пяти групп было рассчитано распределение плотности всех этих электронов. Результат представлен на рис. 6 (а ÷ е). Восемь $4s$ -электронов Ga лежат в зоне ниже показанной структуры. Самые нижние валентные зоны (группа I) содержат $4s$ -электроны Se. Электронная плотность поэтому радиально симметрична относительно ионов Se. Вклады в группу II обусловлены, главным образом (но не исключительно!), Ga — p_z -орбиталями, которые самоорганизуются в связывающую Ga — Ga-молекулярную орбиталь. Третья группа содержит соответствующие антисвязывающие Ga — Ga-молекулярные орбитали с отчетливым примешиванием связей Ga — Se.

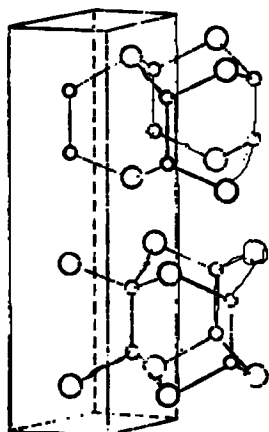


Рис. 4. Расположение атомов в слоистой решетке GaSe.