

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им.Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

А.А.Левин

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН
В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

(Специальность 02.073-физическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва
1971

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР

Официальные оппоненты:

профессор, доктор физико-математических наук Бонч-Бруевич В.Л.
профессор, доктор химических наук Карапетянц М.Х.
доктор химических наук Лазарев В.Б.

Ведущее учреждение - лаборатория физики полупроводников
Физического института им.П.Н.Лебедева АН СССР

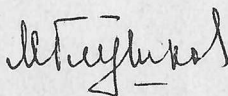
Автореферат разослан " _____ " _____ 1971г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1971г.
на заседании Ученого совета Института общей и неорганической
химии им.Н.С.Курнакова АН СССР, г.Москва, Ленинский просп., 31.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся
темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета
или прислать свои отзывы.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической
литературы АН СССР.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИОНХ
им.Н.С.КУРНАКОВА АН СССР
КАНДИДАТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



М.А.ГЛУШКОВА

Вопрос о связи электронной структуры кристалла с его химическим составом и атомным строением является одной из самых актуальных и важных с точки зрения практики, но мало изученных проблем теории полупроводниковых веществ. При современном состоянии физики и физической химии твердого тела эта проблема распадается на несколько более определенных задач:

1) исследование связи энергетического спектра электронов в кристалле с атомными уровнями, а также с характером взаимодействия атомов между собой;

2) изучение зависимости между систематическим изменением зонной структуры и изменением других физико-химических свойств в рядах химически и кристаллохимически сходных веществ;

3) исследование зависимости между энергетическим спектром кристаллов и электронной структурой молекул с аналогичным характером связи;

4) количественный расчет или оценки энергетических уровней и переходов в кристаллах на основании данных об атомных спектрах и о характере взаимодействия атомов.

Хотя формулировка задач 1-4 является очень естественной, соответствующие вопросы - по существу составляющие основную проблематику теории химической связи в кристаллах - до сих пор не были изучены, поскольку такие методы вычисления зонной структуры как метод ППВ - присоединенных плоских волн, ККР - функций Грина, ОПВ - ортогонализированных плоских волн и ЭПП - эмпирического псевдопотенциала не приспособлены для описания зонной структуры в "атомных" терминах, а приближение ЛКАО считалось вообще неспособным дать правильное описание структуры полос.

В то же время подход с позиций метода ВС (валентных связей);

Кребс, Музер и Пирсон, Гудмен, Сюше) ввиду ограниченных возможностей метода также не привел к количественной теории химической связи.

Данная работа представляет собой первую попытку систематического построения такой теории /в смысле задач I)-4)/ для важнейших классов полупроводниковых веществ на основе зонной теории и в форме, допускающей исследование в явном аналитическом виде. Существенной особенностью теории при этом является последовательно полуэмпирический характер подхода, когда - в соответствии с характером задач I)-4) - матричные элементы гамильтониана системы не вычисляются какими либо атомными функциями и не заимствуются из зонной структуры того кристалла, который исследуется (как в методе ЭП), а определяются из опытных данных по атомным спектрам и соответствующих данных для индивидуальных молекул.

Диссертация объемом 314 стр. содержит 6 глав, включающих 23 параграфа.

I глава - "Исследование зонной структуры и теория химической связи в кристаллах" - имеет вводный характер. В ней рассматривается современная ситуация в проблеме теоретического исследования зонной структуры и аргументируется избранный путь построения теории. Как показывает анализ последних расчетов методами ППВ, ККР, ОПВ, ЭП, а также методом "Фурье - разложений законов дисперсии" Дресельхауза, даже неэмпирические методы - ППВ, ККР и ОПВ - фактически требуют введения явных или неявных (форма обменного потенциала) эмпирических параметров, что является дополнительным аргументом в пользу полуэмпирической формы теории. Вместе с тем использование в базисе плоских или расходящихся волн затрудняет интерпретацию в "атомных" терминах, так что для исследования

задач 1)-4) целесообразно использовать метод сильной связи, а для тетраэдрических полупроводников - элементы IV группы и полупроводники $A^N B^3-N$ - также и метод ЭО ЛКАО (эквивалентных орбиталей в форме ЛКАО).

II глава - "Химическая связь и структура энергетических зон в ковалентных кристаллах с решеткой алмаза. Метод эквивалентных орбиталей и валентная зона" - посвящена исследованию простейшего случая полупроводников IV группы: C (алмаз), Si, Ge и α -Sn (серое олово), причем сначала изучается валентная зона, структура которой не очень чувствительна по отношению к индивидуальным особенностям химической связи.

В §§ I, 2 гл. II рассмотрен метод ЭО ЛКАО и дано выражение законов дисперсии $\epsilon(\vec{k})$ через энергии $\alpha_A^{(s)}$, $\alpha_A^{(p)}$ атомных s- и p-уровней и интегралы взаимодействия β_{ss} , β_{sp} , β_{pp} , β_{π} атомных функций. В методе сильной связи вековое уравнение для $\epsilon(\vec{k})$ имеет восьмой порядок для произвольной точки первой зоны и четвертый порядок для симметричных направлений Δ и Λ . С целью получения $\epsilon(\vec{k})$ в аналитическом виде сначала используется метод ЭО (Холл), который с учетом взаимодействия ЭО для связей - первых и связей - вторых соседей в решетке приводит к законам дисперсии вида:

направление $\Delta = [100]$

$$\epsilon_{1,2}^{(\pm)}(q) = \alpha^{(\pm)} + 2\{\beta_A^{(\pm)} + \beta_t^{(\pm)}\} + 4\{\beta_g^{(\pm)} + \beta_t^{(\pm)}\} \cos q \pm \quad (I)$$

$$\pm 4\{\beta_A^{(\pm)} + 2\beta_g^{(\pm)}\} \cos \frac{q}{2},$$

$$\epsilon_{3,4}^{(\pm)}(q) = \alpha^{(\pm)} - 2\{\beta_A^{(\pm)} - \beta_t^{(\pm)}\} - 4\{\beta_g^{(\pm)} - \beta_t^{(\pm)}\} \cos q ;$$

направление $\Lambda = [\text{III}]$

$$\varepsilon_{1,2}^{(\pm)}(q) = \alpha^{(\pm)} + 2\{\beta_A^{(\pm)} + \beta_g^{(\pm)} + \beta_t^{(\pm)}\} + 2\{\beta_g^{(\pm)} + 2\beta_t^{(\pm)}\} \cos 2q \pm \pm 2\sqrt{\{[\beta_A^{(\pm)} + \beta_g^{(\pm)} + \beta_t^{(\pm)}] + [\beta_g^{(\pm)} - \beta_t^{(\pm)}] \cos 2q\}^2 + 3\{\beta_A^{(\pm)} + 2\beta_g^{(\pm)}\}^2 \cos^2 q}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{3,4}^{(\pm)}(q) = \alpha^{(\pm)} - 2\{\beta_A^{(\pm)} + \beta_g^{(\pm)} - 2\beta_t^{(\pm)}\} - 2\{\beta_g^{(\pm)} - \beta_t^{(\pm)}\} \cos 2q.$$

Здесь $q = \frac{1}{2} \vec{\alpha}_1 \cdot \vec{k}$, верхние индексы соответствуют валентной полосе (+) и полосе проводимости (-), $\alpha^{(\pm)} = \langle \varphi^{(\pm)} | \hat{H} | \varphi^{(\pm)} \rangle$ - среднее значение эффективного одноэлектронного гамильтониана кристалла \hat{H} на отдельной ЭО, а $\beta_A^{(\pm)}$, $\beta_t^{(\pm)}$, $\beta_g^{(\pm)}$ - интегралы взаимодействия ЭО для связей - первых (β_A) и вторых (β_t, β_g) соседей, находящихся в транс- или гом-положении друг относительно друга. Поскольку параметрами законов дисперсии в (1), (2) являются матричные элементы \hat{H} в базисе из ЭО, выражения (1), (2) с точки зрения задач 1)-4) не являются окончательными.

Соответствующие формулы, выражающие $\varepsilon(\vec{k})$ через $\alpha_A^{(s)}$, $\alpha_A^{(p)}$, β_{ss} и т.п. получаются, если представить ЭО в ЛКАО-форме

$$\varphi^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_B + \chi_A \}, \quad \varphi^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_B - \chi_A \}, \quad (3)$$

где χ_A, χ_B - гибридные sp^3 -орбитали валентно связанных атомов. Тогда

$$\begin{aligned} \alpha^{(\pm)} &= \frac{1}{4} \{ \alpha_A^{(s)} + 3\alpha_A^{(p)} \} \pm \frac{1}{4} \{ \beta_{ss} + 2\sqrt{3}\beta_{sp} + 3\beta_{pp} \}, \\ \beta_A^{(\pm)} &= \frac{1}{8} \{ \alpha_A^{(s)} - \alpha_A^{(p)} \} \pm \frac{1}{4} \{ \beta_{ss} + \frac{2}{\sqrt{3}}\beta_{sp} - \beta_{pp} \}, \\ \beta_g^{(\pm)} &= \pm \frac{1}{8} \{ \beta_{ss} - \frac{2}{\sqrt{3}}\beta_{sp} + \frac{1}{3}\beta_{pp} \} \pm \frac{1}{6} \beta_{\pi}, \\ \beta_t^{(\pm)} &= \pm \frac{1}{8} \{ \beta_{ss} - \frac{2}{\sqrt{3}}\beta_{sp} + \frac{1}{3}\beta_{pp} \} \mp \frac{1}{3} \beta_{\pi}, \end{aligned} \quad (4)$$

что вместе с (I), (2) дает искомое выражение для $\epsilon(\vec{k})$. Наряду с включающим четыре резонансных параметра "полным" вариантом теории для валентной зоны в § 2 рассматривается также упрощенный двухпараметрический вариант, где параметры β_{ss} , β_{sp} и β_{pp} выражаются через интеграл взаимодействия $\beta = \langle \chi_A | \hat{H} | \chi_B \rangle$ двух гибридных sp^3 - функций, направленных вдоль связи А-В соседних атомов А и В. В этом случае выражения (4) упрощаются и приобретают вид:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{4} \{ \alpha_A^{(s)} + 3\alpha_A^{(p)} \} + \beta = \alpha_A + \beta, \\ \beta_A &= \frac{1}{8} \{ \alpha_A^{(s)} - \alpha_A^{(p)} \} + \frac{\alpha_A^{(s)} - \alpha_A^{(p)}}{8\alpha_A} \beta, \\ \beta_g &= \frac{1}{6} \beta_{\pi}, \quad \beta_t = -\frac{1}{3} \beta_{\pi}. \end{aligned} \quad (5)$$

Отметим, что как в законах Дисперсии (I), (2) так и при выводе (4), (5) учитывается взаимодействие только валентно связанных атомов. В §§ I, 2 показано, что это приближение является достаточным для описания зонной структуры, в то время как учет, скажем, атомов - вторых ближайших соседей не ведет к существенным изменениям и представляется излишним.

В § 3 гл. II исследуется проблема эмпирического определения параметров в законах дисперсии (которые должны находиться с использованием вариантов теории атомных уровней и электронной структуры молекул, построенных в том же приближении, что и рассматриваемая теория зонной структуры).

Кулоновские интегралы $\alpha_A^{(s)}$, $\alpha_A^{(p)}$ определяются как средние значения гамильтониана кристалла на s - и p -функциях отдельного атома. Ввиду отсутствия для чисто ковалентных кристаллов даль-

действующего маделунговского потенциала решетки, можно принять, что $\alpha_A^{(s)}$, $\alpha_A^{(p)}$ равны одноэлектронным энергиям s - и p -уровней свободного атома, которые (согласно предложению Слейтера) определяются путем усреднения по спектроскопическим термам для соответствующих электронных конфигураций. В § 3 приведена таблица вычисленных подобным образом интегралов $\alpha_A^{(s)}$, $\alpha_A^{(p)}$ для элементов IV группы, а также для ряда других атомов и ионов. Эти оценки предполагают, что собственный потенциал атома в решетке типа алмаза такой же как для свободного атома в основном состоянии. В действительности в такой решетке атомы находятся в состоянии sp -гибридизации, так что указанный потенциал скорее близок к потенциалу в возбужденном состоянии $nsnp^3$.

В § 3 рассмотрен вопрос о нахождении интегралов $\alpha_A^{(s)*}$, $\alpha_A^{(p)*}$ в валентном sp^3 -состоянии и показано, что для элементов IV группы они достаточно близки к $\alpha_A^{(s)}$, $\alpha_A^{(p)}$. Здесь же рассмотрен вопрос об энергии промотирования E_{prom} s -электрона на p -уровень и показано, что $E_{prom} \approx \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)}$.

Во второй части § 3 гл. II рассмотрено эмпирическое нахождение параметров β и β_{II} из молекулярных данных в "упрощенном" варианте теории. Поскольку в алмазе длины и энергии связей $C-C$ до $\sim 0,5\%$ и до $\sim 2\%$ совпадают с длинами и энергиями $C-C$ -связей в насыщенных углеводородах $C_n H_{2n+2}$, параметр β для алмаза может быть взят из парафинов, что дает $\beta \approx (-6,5) - (-8,3)$ эв.

Для Si -, Ge - и Sn -аналогов насыщенных углеводородов отсутствуют необходимые данные по УФ-спектрам или потенциалам ионизации и для оценки β (IV) используются найденные значения β (алмаз) и термохимические прочности ординарных связей $A^{IV} - A^{IV}$.

Поскольку стабильность кристалла типа алмаза определяется взаимодействием sp^3 -орбиталей валентно связанных атомов, можно принять, что β в ряду C-Si-Ge- α -Sn меняются пропорционально термодинамической прочности связей в молекулах $A_n^{IV}X_{2n+2}$ или в кристаллах A^{IV} , что дает: $\beta(IV) \approx \beta$ (алмаз) $\cdot \frac{\Delta H_{ат}(IV)}{\Delta H_{ат}(алмаз)}$.

Аналогично, при нахождении β_{π} для алмаза используются данные по УФ-спектрам сопряженных систем, экстраполированные на расстояние C-C 1,54А с помощью нескольких независимых методов. Все эти методы дают сходящиеся результаты, что приводит к оценке β_{π} (алмаз) $\approx -1,7$ эв, которая с учетом термодинамических данных снова позволяет получить шкалу β_{π} для остальных элементов IV группы.

В первой части § 4 гл. II для ковалентных кристаллов вычисляются и сопоставляются с опытом основные параметры структуры валентной полосы (табл. I), которые в настоящем подходе выражаются в "аналитическом" виде. Так, для полной ширины валентной зоны $E_V = \epsilon(\Gamma_{25'}^V) - \epsilon(\Gamma_4^V)$ и для ширины р-полосы $\Delta E_p = \epsilon(\Gamma_{25'}^V) - \epsilon(X_4^V)$ здесь получаются формулы

$$E_V = \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)} + \frac{\alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)}}{\alpha_A} \beta - \frac{8}{3} \beta_{\pi}, \quad \Delta E_p = -4 \beta_{\pi}, \quad (6)$$

аналогичные которым выводятся и для других параметров зонной структуры. Сопоставление с опытом начинается с ΔE_p , что, согласно (6), одновременно является непосредственной проверкой возможности перенесения параметров из молекул в кристаллы. Эту проверку удобно произвести, определив для алмаза и Si экспериментальные значения $(\beta_{\pi})_{эксп}$ по формуле $(\beta_{\pi})_{эксп} = \frac{1}{4} \{ \epsilon(X_4^V \rightarrow X_4^c) - E_g \}$, а для Ge - по формуле

$(\beta_{\pi})_{\text{эксн}} = \frac{1}{2} \{ \varepsilon(L_{3'}^{\nu} \rightarrow L_1^{\varepsilon}) - E_g \}$, где междузонные переходы ε

и значения E_g определяются из спектроскопических данных. Тогда для C, Si и Ge соответственно $(\beta_{\pi})_{\text{эксн}} = -1,7; -0,8$ и $-0,7$ эв, что почти совпадает с оцененными по молекулярным данным "теоретическими" значениями $\beta_{\pi} = -1,7; -1$ и $-0,8$ эв. Кроме ΔE_p , экспериментальные (рентгеноспектральные; Керри, Вих) данные имеются в настоящее время для значений E_{ν} , сопоставление с которыми теоретических значений E_{ν} также указывает на хорошее согласие с опытом.

С целью дополнительной проверки значения E_{ν} для алмаза в § 4 исследуется σ -зона графита, для которого рентгеноспектральные данные (Сагава, Холидей, Нефедов и др.) имеют более определенный характер. Расчет ширины валентной σ -зоны графита на основе параметров, использованных при расчете алмаза также приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными.

В § 5 гл. II расчеты структуры валентной полосы сопоставляются с данными последних расчетов методами ОПВ (Бассани и Йошими-на), ППВ (Кеун), ЭС-ОПВ (Герман и др.) и ЭПП (Саслоу, Коэн и Бергстрессер) и показано, что данные полуэмпирического метода ЭО ЛКАО согласуются с этими данными примерно так же, как они согласуются между собой. Во второй части § 5 гл. II кристаллы элементов IV группы путем учета взаимодействия связывающих и разрыхляющих ЭО исследуются в приближении сильной связи и показывается, что при одинаковых значениях полуэмпирических параметров результаты применения методов сильной связи и ЭО ЛКАО практически совпадают друг с другом. В §§ 4, 5 - пока для валентной зоны - рассматривается также качественный аспект теории, поскольку

Таблица I^x

Кристалл	Параметр	Эксп	Данная работа	ОПВ	ЭС-ОПВ	ЭПП	ППВ
C	ΔE_p	6,7-7,3	6,5	6,8	5	7	5,2
	δE_p	-	3,3	5	1,5	3	2,4
	ΔE_1	-	12	14	13	18	11,5
	ΔE_2	-	6	8	8	10	8,1
	E_V	16 -30	18	22	21	28	19,6
Si	ΔE_p	3,5-5,1	4	2,7	2,5	2,5	-
	δE_p	1,2	2	2,4	1,2	1,2	-
	ΔE_1	-	8	6,8	7,3	-	-
	ΔE_2	-	5	4,2	4,2	-	-
	E_V	13 -16,7	13	11	11,5	-	-
Ge	ΔE_p	4,3	2,5	2,7	2,8	2,5	-
	δE_p	1,6	1,3	1,7	1,2	1,1	-
	ΔE_1	-	7	7,5	8,5	-	-
	ΔE_2	-	5	3,5	3,5	-	-
	E_V	14-16	12	11	12	-	-

^x Здесь $\delta E_p = \varepsilon(\Gamma_{25'}^V) - \varepsilon(L_{3'}^V)$, $\Delta E_1 = \varepsilon(\Gamma_{25'}^V) - \varepsilon(X_1^V)$,
 $\Delta E_2 = \varepsilon(X_1^V) - \varepsilon(\Gamma_1^V)$.

ку явная аналитическая запись основных параметров зонной структуры позволяет исследовать ряд закономерностей и без детальной оценки численных значений кулоновских и резонансных интегралов. Так, на основании формул (6) видно, что E_{γ} для кристалла всегда должно быть заметно больше $E_{\text{нрсм}} = \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)}$ для свободного атома и значения E_{γ} должны убывать в ряду C-Si-Ge- α -Sn. При этом наиболее резкое уменьшение должно наблюдаться при переходе от C к Si, при котором как $E_{\text{нрсм}}$ так и β одновременно и резко уменьшаются. Напротив, при переходе от Si к Ge значение β уменьшается, а $E_{\text{нрсм}}$ возрастает. Соответственно для пары Si, Ge значения E_{γ} должны быть близки, что также подтверждается опытом. Аналогичным образом, можно например, исследовать поведение ΔE_p . Согласно (6), в ряду C-Si-Ge- α -Sn значения ΔE_p относятся как значения $\beta\pi$, т.е. как $\Delta E_{\text{ат}}$. Это дает для отношения $\Delta E_p(\text{C}) : \Delta E_p(\text{Si}) : \Delta E_p(\text{Ge}) : \Delta E_p(\text{Sn})$ значение 1 : 0,6 : 0,45 : 0,4, в то время как эксперимент для C, Si и Ge приводит к отношению 1 : 0,5 : 0,4.

В основной части данной работы параметры из атомной спектроскопии и химии индивидуальных молекул используются для изучения зонной структуры кристаллов. Однако существенно, что и наоборот, структура полос в твердом теле часто может дать информацию, полезную для молекулярной квантовой химии. Один из подобных примеров рассмотрен в конце § 5 гл.П. Известно, что для Si не существует соединений с двойными или тройными $\text{Zr}\pi$ - $\text{Zr}\pi$ связями, аналогичных соответствующим соединениям углерода, хотя употребительные в квантовой химии оценки резонансного интеграла $\beta\pi$ дают $\beta\pi(\text{Si}) : \beta\pi(\text{C}) \approx 1$. В то же время оценка

$\beta_{\pi}(\zeta_i) : \beta_{\pi}(C) = \Delta E_p(\zeta_i) : \Delta E_p(C)$ из опытных данных по зонной структуре алмаза и кремния приводит к эмпирической оценке $\beta_{\pi}(\zeta_i) : \beta_{\pi}(C) \approx 1/2$, что гораздо лучше согласуется с данными по химии кремния.

В 3 гл. - "Химическая связь и зонная структура ковалентных кристаллов. Зона проводимости и полная зонная структура" - ранее развитый подход применяется к исследованию полной зонной структуры, и в частности, полосы проводимости, структура которой отражает индивидуальные свойства кристалла. В § I гл. III в рамках метода ЭО ЛКАО рассматривается прежде всего причина такого отличия зоны проводимости от валентной зоны. Из (1), (2) и (4) следует, что каждая разность характерных уровней валентной зоны является суммой двух величин с одинаковыми, а зоны проводимости - с разными знаками. Так, для s- и p-уровней $\Gamma_1^v, \Gamma_{25'}^v$ валентной зоны и уровней $\Gamma_2^c, \Gamma_{15}^c$ зоны проводимости имеем:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\Gamma_{25'}^v) - \varepsilon(\Gamma_1^v) &= \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)} - 4\left\{\beta_{ss} - \frac{1}{3}\beta_{pp} + \frac{2}{3}\beta_{\pi}\right\}, \\ \varepsilon(\Gamma_{15}^c) - \varepsilon(\Gamma_2^c) &= \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)} + 4\left\{\beta_{ss} - \frac{1}{3}\beta_{pp} + \frac{2}{3}\beta_{\pi}\right\}, \end{aligned} \quad (7)$$

так что схема расположения уровней в валентной полосе нечувствительна, а в полосе проводимости чувствительна к индивидуальным вариациям матричных элементов. По этой же причине "упрощенный" вариант теории неприспособлен для изучения полосы проводимости (во всяком случае, алмаза и кремния) и с этой целью используется полный, четырехпараметрический вариант теории, требующий более детальной оценки резонансных параметров. Тем не менее ряд вопросов может быть исследован и без такой оценки, как это показано также в § I гл. III. Легко получить, например, что энергия $\Delta\varepsilon$ перехода $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$ выражается формулой $\Delta\varepsilon = -\frac{2}{3}\{\beta_{pp} - 2\beta_{\pi}\}$,

откуда $\Delta \epsilon(C) : \Delta \epsilon(Si) : \Delta \epsilon(Ge) : \Delta \epsilon(\alpha-Sn) \approx \Delta H_{at}(C) : \Delta H_{at}(Si) : \Delta H_{at}(Ge) : \Delta H_{at}(\alpha-Sn) \approx 1:0,6:0,45:0,4$, что почти совпадает с отношением энергий перехода $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$, найденным из спектроскопических данных. Таким же путем в § I рассмотрено поведение разности уровней $\Gamma_{2'}^c, \Gamma_1^v$, а также разности средних уровней $\langle \epsilon^c \rangle - \langle \epsilon^v \rangle$ валентной полосы и полосы проводимости. Для последней в случае ковалентных кристаллов получается чрезвычайно простая формула $\langle \epsilon^c \rangle - \langle \epsilon^v \rangle = -2\beta$, которая сопоставляется данными, полученными из плотности состояний $G(\epsilon)$, а также из оптических и рентгеновских спектров.

Проблема эмпирического нахождения резонансных параметров в полном четырехпараметрическом варианте теории рассматривается в § 2 гл. III. В принципе, наилучшим способом оценки β_{ss} , β_{pp} и β_{sp} было бы использование УФ-спектров для насыщенных соединений

$A \frac{1}{n} \chi_{2n+2}$; однако пока такой подход неосуществим даже для парафинов ввиду недостаточной полноты спектроскопических данных, так что для оценки этих параметров использованы другие - в частности - термохимические данные. Детальный анализ данных по прочности "чисто ординарных" /Дьюар, Лорке/ связей C-C в молекулах углеводородов приводит в этом случае к оценке $\beta_{ss} \approx \beta_{pp}$ ($\approx \beta_0 = -5,1$ эв), $\beta_{sp} = 0,4\beta_0 - 0,5\beta_0$ (через β_0 обозначено среднее значение параметров β_{ss} и β_{pp} : $\beta_0 = (1/2)\{\beta_{ss} + \beta_{pp}\}$).

Использование этих оценок для описания характерных особенностей зонной структуры алмаза рассматривается в § 3 гл. III.

Из (7), из формулы для разности уровней Γ_{15}^c и χ_1^c

$$\epsilon(\Gamma_{15}^c) - \epsilon(\chi_1^c) = \frac{1}{2} \{ \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)} \} - \frac{4}{3} \{ \beta_{pp} - \sqrt{3} \beta_{sp} - 2\beta_{\pi} \}, \quad (8)$$

а также из аналогичных формул для разностей уровней в Γ и в L .

даже без числовой оценки параметров следует, что при любых реалистических значениях резонансных интегралов соотношения $\beta_{sc} \approx \beta_{pp}$, $|\beta_{sp}| \leq 0,5 |\beta_{0l}|$ приводят к качественно правильной картине структуры полосы проводимости алмаза: $\epsilon(\Gamma_{2'}^c) > \epsilon(\Gamma_{15}^c)$, $\epsilon(\Gamma_{15}^c) > \epsilon(X_1^c)$, $\epsilon(L_1^c) > \epsilon(\Gamma_{15}^c)$, $\epsilon(L_2^c) > \epsilon(\Gamma_{15}^c)$. Качественное исследование структуры полосы проводимости алмаза подтверждается количественной оценкой энергий основных переходов $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$, $\Gamma_{25'}^v \rightarrow X_1^c$, $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{2'}^c$, $\Gamma_{25'}^v \rightarrow L_1^c$ (табл.2), которая показывает хорошее совпадение с опытом и данными ЭПП-ОПВ-и ППВ - вычислений, особенно учитывая косвенный характер оценки резонансных параметров для углеводородных молекул.

Таблица 2

Разность уровней	ЭКСП	Данная работа	ППВ	ОПВ	СС-ОПВ	ЭС-ОПВ	ЭПП
$\epsilon(\Gamma_{15}^c) - \epsilon(\Gamma_{25'}^v)$	7-7,3	5,1	5,8	5,1	5,6	7,1	7,3
$\epsilon(\Gamma_{2'}^c) - \epsilon(\Gamma_{25'}^v)$	-	13,8	-	13,7	11,2	12,9	12,5
$\epsilon(X_1^c) - \epsilon(\Gamma_{25'}^v)$	5,5	4,1	5,9	5	4,4	5,9	5,6
$\epsilon(L_1^c) - \epsilon(\Gamma_{25'}^v)$	-	7	7,9	5,3	6,6	8,7	9,8

Аналогичное исследование структуры полос в кристаллическом кремнии также приводит к правильному описанию полосы проводимости, причем оценки энергии перехода $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$ 2,8 эв и ширины запрещенной зоны $E_g \approx \epsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow X_1^c)$ 1,35 эв тоже хорошо

согласуются с экспериментальными данными: $\varepsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c) = 2,9-3,5$ эв, $E_g = 1,2$ эв.

В заключение § 3 гл. III на основе уточненной системы резонансных параметров снова рассмотрен вопрос о структуре валентной зоны в элементах IV группы, а также вторично - методом сильной связи - исследована структура полосы проводимости алмаза и кремния. Из формул (1), (2), (4) в этом случае видно, что для валентной зоны ширина р-полосы $L_{3'}^v - \Gamma_{25'}^v - X_4^v$ не меняется в уточненном варианте теории. В то же время, хотя значения полной ширины валентной зоны E_v в этом варианте меняются, однако степень согласия с экспериментом остается без изменений, поскольку значения E_v здесь приближаются не к нижней как ранее, а к верхней границе экспериментальных оценок. Нетрудно видеть, что и остальные параметры структуры валентной полосы лишь несущественно меняются при переходе к "полному" варианту теории и при уточнении оценок для резонансных параметров. Таким же образом исследование полосы проводимости алмаза методом сильной связи показывает, что молекулярные данные приводят к правильному описанию полосы проводимости и в приближении ЛКАО, причем аналогичный вывод имеет место также для кремния. Последнее свидетельствует, что правильный эмпирический выбор параметров дает возможность описать полосу проводимости как в методе ЛКАО так и с помощью метода ЭО ЛКАО и представляет принципиальный интерес, поскольку эти приближения обычно считаются неспособными дать правильное описание полной зонной структуры.

В § 4 гл. III рассматриваются причины изменения типа зонной структуры при переходе от алмаза и кремния к германию и серому олову (инверсия уровней Γ_{15}^c и $\Gamma_{2'}^c$ и переход минимума полосы

проводимости в центр зоны). Исследование химии элементов IV группы показывает, что характерной особенностью атомов Ge и Sn в отличие от атомов C и Si является инертность валентных ns-электронов (т.н. "инертная пара Сиджвика"). При этом имеется два независимых фактора, ведущих к отмеченной инертности ns-орбиталей: во-первых, относительное уменьшение резонансных интегралов с участием ns-орбиталей по сравнению с аналогичными интегралами для np-орбиталей, а, во-вторых - относительное увеличение энергии прототирования s-электрона на p-уровень по сравнению со средней величиной всех резонансных интегралов. Из (7) и из аналогичной формулы для разности уровней X_1^c и Γ_2^c

$$\varepsilon(X_1^c) - \varepsilon(\Gamma_2^c) = \frac{1}{2} \{ \varepsilon_{\text{прот}} - \frac{4}{\sqrt{3}} \beta_{sp} - 8\Delta\beta \} + 4\beta_0, \quad \Delta\beta = \frac{1}{2} \{ \beta_{pp} - \beta_{ss} \} \quad (9)$$

видно, что при относительном увеличении $\varepsilon_{\text{прот}}$ или же относительном уменьшении $|\beta_{ss}|$ вся сумма в правых частях (7) или (9) увеличивается и в этом смысле характерное изменение зонной структуры в ряду C-Si-Ge- α -Sn является следствием феномена "инертной пары". Далее в § 4 рассмотрен часто дискутируемый в литературе вопрос о факторах, ведущих к сужению запрещенной зоны и появлению металлических свойств по мере возрастания атомного номера.

При этом для определенности предполагается, что значение E_g совпадает или почти совпадает с энергией прямого перехода $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_2^c$, как это имеет место для Ge и α -Sn. В этом случае

$$E_g = \left\{ -\varepsilon_{\text{прот}} + \frac{2}{3} \beta_{\pi} + \frac{2}{3} \Delta\beta \right\} - \frac{16}{3} \beta_0 \quad (10)$$

и можно видеть, что при увеличении инертности ns-орбиталей значение E_g уменьшается, так что в рамках методов сильной связи или ЭО ЛКАО физической причиной сужения запрещенной зоны является

относительное уменьшение $|\beta_{ss}|$ и относительное увеличение $\epsilon_{\text{прон}}$ (а, например, не уменьшение атомных потенциалов ионизации, как это часто предполагается). Влияние второго из этих двух факторов в процессе перехода от полупроводников к полуметаллам рассмотрено отдельно на упрощенной модели в которой учитывается лишь взаимодействие ЭО для связей - первых соседей, а в параметрах $\beta_A^{(+)}$, $\beta_A^{(-)}$ берутся только их главные, кулоновские компоненты. (Такая модель заведомо не пригодна для С и Si, но, в принципе, пригодна для описания кристаллов, где минимум полосы проводимости находится в Г). Для этой модели $E_g = -\epsilon_{\text{прон}} - 2\beta$. Соответственно, ширина запрещенной зоны обращается в нуль при $\beta = -(1/2)\epsilon_{\text{прон}}$, что довольно точно описывает условия перехода от полупроводника к полуметаллу: для Sn значение $\frac{1}{2}\epsilon_{\text{прон}} = 3,75 \text{ эв}$, в то время как оцененное выше (гл. II) значение β для α -Sn составляет $\approx -3,5 \text{ эв}$.

Особенности зонной структуры германия изучены в § 5 гл. III. Рассматривая два независимых фактора, определяющих степень инертности валентных ns-орбиталей, будем характеризовать влияние первого фактора величиной отношения $\Delta\beta : \beta_0$, а влияние второго фактора - величиной отношения $\epsilon_{\text{прон}} : |\beta_0|$. Исследуя тогда зависимость зонной структуры от непрерывного изменения значений $(\Delta\beta/\beta_0)$ и $(\epsilon_{\text{прон}}/\beta_0)$, можно показать, что при достаточно большой инертности ns-орбитали абсолютный минимум полосы проводимости локализуется в Г, в то время как при достаточно "активной" ns-орбитали край зоны проводимости находится в X. При этом в промежуточном случае край зоны проводимости локализуется в L, так что с точки зрения теории химической связи присущий германию тип зонной структуры появляется не случайно, а автоматически возника-

ет на пути от зонной структуры алмаза и кремния к структуре полос типа серого олова.

Во второй части § 5 в рамках метода ЭО ЛКАО рассматривается зависимость зонной структуры и междузонных переходов в кристаллах с решеткой алмаза от гидростатического давления. Будем считать, как обычно, что потенциал в кристалле является суммой атомных потенциалов и давление лишь уменьшает межатомное расстояние R , но не влияет существенно на потенциал внутри отдельного атома, т.е. влияет лишь на резонансные, но не на кулоновские интегралы. Нетрудно видеть, что интегралы β_{ss} , β_{pp} и β_{π} при уменьшении R в среднем должны возрастать, причем значение $|\beta_{ss}|$ возрастает быстрее, чем $|\beta_{pp}|$, в то время как интеграл β_{sp} убывает. Как следует тогда из (9) разность $\varepsilon(X_1^c) - \varepsilon(\Gamma_{2'}^c)$ при уменьшении R уменьшается, так что уровень X_1^c опускается по отношению к уровню $\Gamma_{2'}^c$. Аналогичным образом в § 5 исследуется поведение уровней в L , а также абсолютное смещение характерных уровней полосы проводимости по отношению к потолку валентной зоны $\Gamma_{25'}^v$. При этом оказывается, в соответствии с опытом, что уровни в L опускаются относительно уровня $\Gamma_{2'}^c$, в то время как последний поднимается по отношению к уровню $\Gamma_{25'}^v$, а уровень X_1^c опускается относительно этого уровня, что в частности, объясняет немонотонный ход ширины запрещенной зоны E_g в алмазоподобных полупроводниках при повышении давления.

В конце § 5 гл. III рассматривается еще один пример, иллюстрирующий применение данных по зонной структуре для целей общей теоретической химии. Хотя в литературе дискутируются обе возможные причины, определяющие явление инертной пары Сиджвика - боль-

шая величина отношения $\epsilon_{\text{пром}}$: (резонансные интегралы) и относительное уменьшение резонансных параметров с участием ns -орбиталей — однако на основе традиционного химического материала трудно установить как относительную роль этих факторов, так и вообще имеют ли они место в действительности. В § 5 показано, что этот вопрос может быть изучен на основе экспериментальных данных по зонной структуре элементов IV группы. Таким путем можно показать, что при переходе от Si к Ge и Sn действительно имеет место как относительное уменьшение β_{ss} , так и относительное увеличение $\epsilon_{\text{пром}}$. В то же время для Si отношение $\Delta\beta/\beta_0$ даже меньше, чем для углерода, что, возможно, объясняет, почему в устойчивых соединениях с водородом и галогенами Si подобно C проявляет валентность четыре, хотя по величине отношения $\epsilon_{\text{пром}}/\beta_0$ кремний ближе к германию, чем к углероду. В этом же разделе указан способ нахождения из зонной структуры энергий промотирования для атомов в валентном sp^3 -состоянии, что наряду с аналогичной возможностью эмпирической оценки резонансных интегралов для связей $C-C$, $Si-Si$ и т.п. позволит, вероятно, продвинуть малоработанную теорию и интерпретацию УФ-спектров алканов и их аналогов для остальных элементов IV группы.

В гл. IV — "Химическая связь и структура энергетических зон в частично-ковалентных кристаллах с решеткой сфалерита. Метод эквивалентных орбиталей и валентная зона" — подход, развитый ранее для элементов IV группы перенесен на более общий случай частично ионных тетраэдрических полупроводников $A^N B^{8-N}$. При этом, как и в гл. II, сначала отдельно изучается валентная зона, структура которой отражает общие свойства всех тетраэдрических частично ионных кристаллов.

В § I гл. IV рассматриваются соответствующие законы дисперсии и выражение матричных элементов в базисе из эквивалентных орбиталей через матричные элементы в базисе из атомных функций как для "полного" так и для "упрощенного" вариантов теории. При этом отличие от случая ковалентных кристаллов здесь заключается прежде всего в том, что для гетероатомных структур различие А- и В-подрешеток является физическим, а не только формальным, так что необходимо различать параметры $\beta_A^{(\pm)}$ и $\beta_B^{(\pm)}$. Дальнейшие отличия здесь появляются при переходе от метода ЭО к методу ЭО ЛКАО и состоят в появлении маделунговского потенциала решетки $\pm MZ/R$, двух типов резонансных интегралов $\beta_{S_A P_B}$ и $\beta_{S_B P_A}$ вместо одного β_{SP} , а также в появлении в выражениях для параметров $\alpha^{(\pm)}$, $\beta_A^{(\pm)}$, $\beta_B^{(\pm)}$, $\beta_g^{(\pm)}$, $\beta_t^{(\pm)}$ в явном виде "параметра ковалентности", λ , поскольку ЭО для частично ионных кристаллов имеют более общий вид:

$$\varphi^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \{ \chi_B + \lambda \chi_A \}, \quad \varphi^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \{ \lambda \chi_B - \chi_A \}. \quad (10)$$

(Здесь M - постоянная Маделунга, а Z - эффективный заряд, связанный с λ соотношением $Z = \{ N - (P-N)\lambda^2 \} / (1+\lambda^2)$).

Проблема эмпирического определения входящих в теорию параметров рассмотрена в § 2 гл. IV. Аналогично ковалентным в частично ионных кристаллах кулоновские интегралы также определяются как средние значения гамильтониана кристалла на соответствующих атомных функциях. Однако в этих кристаллах на электрон в районе каждого данного атома действует как собственный потенциал этого атома, так и маделунговский потенциал всех остальных ионов решетки. В результате кулоновские интегралы имеют вид: $\tilde{\alpha}_A^{(+)}(Z) =$

$= \alpha_A^{(s)}(Z) + \frac{MZ}{R}$ и т.д., где "собственные" части $\alpha_A^{(s)}$, ... кулоновских интегралов $\tilde{\alpha}_A^{(s)}$, ... также зависят от Z и для реалистических значений эффективных зарядов $0 \leq Z \leq 1$ могут быть выражены по формулам $\alpha_A^{(s)}(Z) = \alpha_A^{(s)}(0) + \{\alpha_A^{(s)}(1) - \alpha_A^{(s)}(0)\}Z$ и т.п. через соответствующие кулоновские интегралы для нейтральных атомов и однозарядных (положительных и отрицательных) ионов. В этой части § 2 рассмотрен также вопрос об учете валентного состояния атома в кулоновских интегралах и показано, что (в отличие от элементов IV, V и VI групп) для элементов II и III групп учет валентного состояния приводит к увеличению орбитальных потенциалов ионизации $|\alpha_A^{(s)}|$ на $\approx 1,5$ эв и важен при более точной оценки чувствительных уровней полосы проводимости, таких как уровень Γ_c^c .

Во второй части § 2 гл. IV рассмотрен вопрос об оценке резонансных параметров и показывается, что для этих параметров с достаточной точностью имеют место оценки $\beta_{ij}(A^N B^{8-N}) \approx \beta_{ij}(1\bar{V})$, где кристаллы $A^N B^{8-N}$ и IV изоэлектронны. Как показано в § 2, такие оценки могут быть обоснованы несколькими различными способами, в частности, на основе теории гетерополярного возмущения Германа (разложение потенциала V в кристалле $A^N B^{8-N}$ на составляющие $V_{\text{сим}} + V_{\text{анти}}$, где симметричная компонента совпадает с потенциалом в изоэлектронном кристалле IV группы). Кроме того, по крайней мере для интегралов β_{π} , оценка $\beta_{ij}(A^N B^{8-N}) \approx \beta_{ij}(1\bar{V})$ может быть непосредственно проверена на основании спектроскопических данных, что также свидетельствует в пользу этой оценки.

Поскольку подобная оценка предполагает приблизительное равенство интегралов $\beta_{S_{APB}}$ и $\beta_{S_{BPA}}$, в конце § 2 проведено также более детальное исследование этих интегралов (существенное в дальнейшем

для изучения расщепления уровня X_4^c в полосе проводимости на состоянии X_1^c и X_3^c) и дана оценка разности $\beta_{SAPB} - \beta_{SBPA}$, показывающая что эта разность примерно на порядок меньше среднего значения β_{SP} интегралов β_{SAPB} и β_{SBPA} . Ранее уже отмечалось, что наряду с кулоновскими и резонансными параметрами законы дисперсии для частично ионных кристаллов зависят в явной форме от параметра λ , или от эффективного заряда на атомах Z . Однако зонная структура кристаллов $A^N B^{8-N}$ малочувствительна по отношению к значениям Z . Поэтому точные оценки для Z не являются необходимыми и можно ограничиться ориентировочными значениями $Z \sim 0,5$ для соединений $A^{III} B^V$ и $Z \sim 0,7-1,0$ для соединений $A^{II} B^V$, которые следуют из разных методов экспериментальной оценки эффективных зарядов, например, рентгеноспектрального.

§ 3 гл. IV посвящен изучению структуры валентной полосы в частично ионных кристаллах $A^N B^{8-N}$. Здесь, как и в гл. II, получены явные выражения для основных параметров валентной зоны, таких, как ее полная ширина $E_V = \epsilon(\Gamma_{15}^V) - \epsilon(\Gamma_4^V)$

$$E_V = \frac{\alpha_B^{(p)} - \alpha_B^{(s)} + \lambda^2 \{ \alpha_A^{(p)} - \alpha_A^{(s)} \}}{1 + \lambda^2} - \frac{8\lambda}{1 + \lambda^2} \left\{ \beta_{SS} - \frac{1}{3} \beta_{PP} + \frac{2}{3} \beta_{\pi} \right\}; \quad (II)$$

ширина р-полосы $\Delta E_p = \epsilon(\Gamma_{15}^V) - \epsilon(X_5^V)$

$$\Delta E_p = - \frac{8\lambda}{1 + \lambda^2} \beta_{\pi}, \quad (I2)$$

и т.д. (Выражение (II) выписано для "полного варианта теории и в "упрощенном" приобретает более простой вид).

С использованием полученных формул в § 3 сначала проводится качественное исследование поведения валентной полосы, не требующее детальных расчетов. Как видно, например, из (II) или из аналогич-

ной формулы для упрощенного варианта теории, значение E_{ν} является суммой двух величин с одинаковым знаком - некоторой "средней" энергии промотирования $\langle E_{\text{прот}}^{\nu} \rangle = (1 + \lambda^2)^{-1} \{ E_{\text{прот}}(B) + \lambda^2 E_{\text{прот}}(A) \}$ и "резонансного" члена. Оба этих слагаемых в общем убывают в вертикальных последовательностях соединений $A^N B^{2-N}$, таких, как семейство соединений $A^{III} B^V$, что ведет к соответствующему уменьшению значений E_{ν} . Какие-либо отклонения от монотонного хода E_{ν} могут наблюдаться тогда, когда переход от соединений легких к соединениям более тяжелых элементов сопровождается увеличением хотя бы одного из слагаемых, в то время как другое меняется мало. Спектроскопические данные показывают, что наибольшее увеличение $E_{\text{прот}}$ при переходе от более легких к более тяжелым элементам имеет место при переходе от алюминия к галлию, так что упомянутое нарушение монотонного хода E_{ν} могло бы наблюдаться для соединений AlB^V , GaB^V . Согласно рентгеноспектральным исследованиям /Вих/, такое нарушение монотонности действительно обнаружено при переходе от AlP к GaP . Аналогично, из формулы (12) видно, что ширина р-полосы ΔE_p пропорциональна величине резонансного интеграла βp , который монотонно уменьшается вдоль вертикальных последовательностей, меняясь более чем вдвое в ряду от B^N до $InSb$. В то же время множитель $2\lambda / (1 + \lambda^2)$ хотя и зависит от степени ионности, однако, при заданном N меняется весьма незначительно. Соответственно, как полная ширина р-полосы так и разность уровней $\epsilon(\Gamma_{15}^{\nu}) - \epsilon(L_3^{\nu})$ должны убывать вдоль вертикальных последовательностей, что вполне подтверждается экспериментальными или ЭПП - данными (Коэн и Бергстрес-

сер). Таким же образом можно исследовать характер изменения валентной полосы в горизонтальных /изоэлектронных/ последовательностях, таких, как $G-e-GaAs-ZnSe-Al_3\text{O}_2$. Как видно, скажем, из формулы (12), при увеличении степени ионности, т.е. при $\lambda \rightarrow 0$, множитель $2\lambda/(1+\lambda^2)$ стремится к нулю, так что переход от чисто ковалентных кристаллов к их изоэлектронным частично ионным аналогам должен сопровождаться сужением р-полосы. Для более детальной оценки такого сужения удобно выразить множитель $2\lambda/(1+\lambda^2)$ непосредственно через заряд на атоме Z и через положение компонент соединения $A^N B^{8-N}$ в периодической системе.

Отсюда
$$\frac{(\Delta E_p)_{A^N B^{8-N}}}{(\Delta E_p)_{\bar{I}\bar{V}}} = \frac{1}{4} \sqrt{(N-Z)(8-N+Z)}$$
, так что при $N=3$ /соединения $A^{\bar{III}} B^{\bar{V}}$ / и любых Z в интервале $0 \leq Z \leq 1$ величина отношения $\Delta E_p : (\Delta E_p)_{\bar{I}\bar{V}}$ лежит в интервале $0,87-0,97$, а при $N=2$ /соединения $A^{\bar{II}} B^{\bar{VI}}$ / и $0,5 \leq Z \leq 1,0$ - в интервале $0,67-0,78$. Незначительная величина этих интервалов означает, что величина сужения р-полосы зависит не столько от фактического значения Z , сколько от положения компонент A^N и B^{8-N} в периодической системе и даже без использования экспериментальных оценок для степени ионности величину сужения $L_3-\Gamma_{15}-X_5$ - полосы можно оценить примерно в 10% для соединений $A^{\bar{III}} B^{\bar{V}}$ и 25-30% для соединений $A^{\bar{II}} B^{\bar{VI}}$, что хорошо согласуется с опытом или ЭПД - данными. Аналогичное качественное исследование других параметров структуры валентной полосы дополнено в § 3 гл. IV численными расчетами структуры валентной зоны на основе кулоновских интегралов из атомных спектров и резонансных интегралов из молекуляр-

ных данных для элементов IV группы (табл.3,4^X). Как видно из этих таблиц, указанные численные оценки параметров валентной зоны (здесь - в упрощенном варианте теории) хорошо согласуются с опытом (рентгеновская спектроскопия и данные по фотоэмиссии) и результатами "эмпирически скорректированных" ОПВ - вычислений /Герман и др./, а степень их согласия с расчетами по методам ОПВ (Бассани и Иошмина, Стакел и Эувема, Алешин и Немошкаленко) и ШПВ (Кеун) примерно такая же, как и степень согласия последних расчетов друг с другом. В то же время сравнение наших данных с данными неэмпирического расчета методом ЭО (Нраньян, Стокер) показывает, как и для ковалентных кристаллов, что неэмпирическая оценка матричных элементов дает неправильные результаты уже для валентной зоны, не позволяя даже качественно описать полосу проводимости.

Подробное исследование полосы проводимости в соединениях $A^N B^{8-N}$ проведено в гл.У - "Химическая связь и структура энергетических зон в частично-ковалентных кристаллах с решеткой сфалерита. Зона проводимости и полная зонная структура". В § I гл. I дается качественное объяснение главных закономерностей в характере изменения зонной структуры вдоль как вдоль вертикальных, так и вдоль изоэлектронных последовательностей, которое сводится для вертикальных рядов: 1/ к общему сближению полосы проводимости с валентной полосой; 2/ смещению абсолютного минимума полосы проводимости из точки X_4^c в центр зоны Г, 3/ увеличению расстояния между уровнями Γ_{15}^c и Γ_1^c , и 4/ уменьшению ширины запрещен-

х) Здесь $\delta E_p = \epsilon(\Gamma_{15}^v) - \epsilon(L_3^v)$, $\Delta E_1 = \epsilon(\Gamma_{15}^v) - \epsilon(X_3^v)$, $\Delta E_2 = \epsilon(X_1^v) - \epsilon(\Gamma_1^v)$, $\Delta E_v = \epsilon(X_3^v) - \epsilon(X_1^v)$.

Таблица 3

Данные		ЭКСП	Данная работа	ОПВ	ОПВ	ОПВ	ППВ	ЭО	ЭО
Крис-талл									
BN	ΔE_p	-	6	5,3	-	5,5	3,6	3	-
	δE_p	-	3	4,8	-	2	1,3	-	-
	ΔE_1	-	7	12	-	11	6,8	5,4	-
	ΔE_2	-	4	5,5	-	4,2	4,5	7,8	-
	ΔE_v	-	7	5,5	-	9,8	5,5	0	-
	E_v	15-22	18	23	-	25	17,8	12,6	-
BP	ΔE_p	-	5	-	4	4	-	-	-
	δE_p	-	2,5	-	1,7	1,5	-	-	-
	ΔE_1	-	6	-	8,4	9,5	-	-	-
	ΔE_2	-	3,5	-	4,6	5,5	-	-	-
	ΔE_v	-	4	-	2,3	0,7	-	-	-
	E_v	16,9	13,5	-	15,3	15,7	-	-	-
APP	ΔE_p	-	4	2,5	2	-	-	-	-
	δE_p	-	2	5	0,8	-	-	-	-
	ΔE_1	-	7,4	3,3	5,3	-	-	3,5	7
	ΔE_2	-	4,6	1,5	2,3	-	-	3,7	8,6
	ΔE_v	-	1	6	3,8	-	-	0	3,7
	E_v	13,7	13	10	11,5	-	-	7,2	19,4

Таблица 4

Данные		ЭКСП	Данная работа	ОПВ	ЭС-ОПВ	ЭО	ЭО
Кристалл							
AsAs	ΔE_p	-	2,5	-	-	-	-
	δE_p	-	1,2	-	-	-	-
	ΔE_1	-	4,5	-	-	-	8,5
	ΔE_2	-	8	-	-	-	10,5
	ΔE_v	-	8	-	-	-	8,2
	E_v	-	10,5	-	-	-	22,2
GaP	ΔE_p	2,5	3	-	2,3	-	-
	δE_p	1,4	1,5	-	0,9	-	-
	ΔE_1	-	5,5	-	6,1	-	6,4
	ΔE_2	-	3,5	-	2,6	-	7,9
	ΔE_v	-	8	-	3,1	-	4,1
	E_v	14,2	12	-	11,8	-	18,4
GaAs	ΔE_p	2,5	8	2,5	2,3	1	-
	δE_p	1,0	1,2	2	0,9	-	-
	ΔE_1	-	5	6,5	5,5	3,8	7,2
	ΔE_2	-	2,5	2,5	1,7	4	9,4
	ΔE_v	-	4,5	2	5,2	0	3,3
	E_v	-	12	11	12,4	6,6	20,6

ной зоны E_g , а для изоэлектронных последовательностей - к 5/ увеличению расстояния между валентной полосой и полосой проводимости и 6) увеличению E_g по мере удаления от IV группы.

Подобно предыдущему, исследование качественных особенностей зонной структуры проводится в § I на основе выведенных в этом параграфе явных аналитических выражений для соответствующих параметров структуры полос. Так, для расстояния между средними уровнями $\langle \epsilon^v \rangle$ и $\langle \epsilon^c \rangle$ валентной полосы и полосы проводимости или для разности р-уровней Γ_{15}^c и Γ_{15}^v могут быть получены формулы

$$\langle \Delta \epsilon \rangle = \langle \epsilon^c \rangle - \langle \epsilon^v \rangle = \left(\frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \right) \left\{ \alpha_A - \alpha_B + \frac{2MZ}{R} \right\} - \frac{4\lambda}{1+\lambda^2} \beta, \quad (I3)$$

$$\epsilon(\Gamma_{15}^c) - \epsilon(\Gamma_{15}^v) = \left(\frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \right) \left\{ \alpha_A^{(p)} - \alpha_B^{(p)} + \frac{2MZ}{R} \right\} - \frac{16\lambda}{3(1+\lambda^2)} \{ \beta_{pp} - 2\beta_{\pi} \}, \quad (I4)$$

обобщающие аналогичные формулы для чисто ковалентных кристаллов. Поскольку резонансные слагаемые в (I3) и (I4) монотонно уменьшаются вдоль вертикальных последовательностей, в то время как "кулоновские" члены либо также уменьшаются, либо практически не меняются вдоль этих рядов, значения $\langle \Delta \epsilon \rangle$ и $\epsilon(\Gamma_{15}^c) - \epsilon(\Gamma_{15}^v)$ должны уменьшаться, что объясняет первую особенность зонной структуры. Напротив, вдоль изоэлектронной последовательности характер изменения разностей (I3), (I4) будет обратным /свойство 5/, так как незначительное уменьшение резонансного" члена вследствие уменьшения множителя $2\lambda/(1+\lambda^2)$ с избытком компенсируется появлением кулоновской составляющей щели, роль которой по мере удаления от IV группы заметно растет.

Аналогичным образом с использованием явных выражений для

разностей остальных параметров зонной структуры в § I изучены другие указанные свойства и показано, что свойства 2/ - 4/ как и для ковалентных кристаллов связаны с явлением "инертной пары Сиджвика", а увеличение $E_g = \varepsilon(\Gamma_1^c) - \varepsilon(\Gamma_{15}^v) = \{\varepsilon(\Gamma_{15}^c) - \varepsilon(\Gamma_{15}^v)\} - \{\varepsilon(\Gamma_{15}^c) - \varepsilon(\Gamma_1^c)\}$ в изоэлектронных рядах типа Ge-GaAs-ZnSe-CdV₂, α -Sn-InSb-CdTe-AgI объясняется соответствующим увеличением $\varepsilon(\Gamma_{15}^c) - \varepsilon(\Gamma_{15}^v)$. Таким путем удается объяснить также ряд более тонких особенностей зонной структуры. Известно, например, что в полупроводниках IV группы неравенства $\varepsilon(\Gamma_{2'}^c) > \varepsilon(\Gamma_{15}^c)$, $\varepsilon(\Gamma_{2'}^c) > \varepsilon(\chi_1^c)$ и $\varepsilon(\Gamma_{2'}^c) < \varepsilon(\Gamma_{15}^c)$, $\varepsilon(\Gamma_{2'}^c) < \varepsilon(\chi_1^c)$ выполняются одновременно - первая пара неравенств в алмазе и Si, вторая пара в Ge и α -Sn. В § I показано, что в случае частичной ионности такое положение может измениться и для частично ионных кристаллов возможна ситуация, когда при выполнении неравенства $\varepsilon(\Gamma_1^c) < \varepsilon(\Gamma_{15}^c)$ имеет место неравенство $\varepsilon(\Gamma_1^c) > \varepsilon(\chi_1^c)$, как это действительно наблюдается для GaP и, может быть, для AlP. Проведенное в § I гл.У качественное исследование зонной структуры соединений A^N B^{p-N} проиллюстрировано количественными расчетами при разном выборе резонансных параметров, которые подкрепляют результаты качественного рассмотрения и показывают также и для частично ионных кристаллов возможность количественного описания полной зонной структуры с помощью параметров, заимствованных из атомной спектроскопии и данных по индивидуальным молекулам.

Детальному исследованию расчетных возможностей такого подхода посвящен § 2 гл.У. Здесь на примере кубической модификации BN (табл.5) сначала показывается, что резонансные параметры из органической химии дают результаты (второй столбец), кото-

Таблица 5

ВН	Данная работа	Данная работа	ЭКСП	ОПВ	ОПВ	ОПВ	ПШВ
Γ_{15}^c	6,9	9,3		12,6	7,7	7,5	8,9
Γ_1^c	15,7(15,2)	13,9(12,4)		18,1	8,7	7	10,8
Γ_{15}^v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Γ_1^v	-27,4	-23,2	15-22	18,7	23,2	-26,2	-17,8
X_5^c	13,2	15,3		-	-	-	-
X_3^c	6,0	7,3	$E_3 = 6$	9,2	3,4	7	7,2
X_1^c	6,5 (5,0)	7,8(6,3)	-8	11,3	7,4	3,4	10,9
X_5^v	-6,3	-6,0		-2,8	-6,2	-6,1	-3,6
X_3^v	-5,3	-4,1		-1,7	-10,6	-11,1	-6,8
X_1^v	-12	-10,8		-13,2	-18,0	-20,0	-13,3
$X_3^c - X_5^v$	12,3	13,3	14,5	10,9	9,6	13,1	10,8
$X_1^c - X_5^v$	12,8(11,3)	13,8(12,3)		14,1	13,6	9,5	14,5
L_3^c	10	12,3		13,3	6,8	9,5	10,4
L_1^c	10	11,9		12,8	8,8	-	9,9
L_1^c	8,1	8,2		-	-	6,8	-
L_3^v	-3,1	-3,0		-1,2	-5,5	-2,5	-1,3
L_1^v	-6,8	-6,0		-5,1	-12,3	-13,5	-8
L_1^v	-16,2	-14,0		-14,6	-19,8	-18,5	-14,3
$L_3^c - L_3^v$	13,1	14,9		14	14,3		11,2
$L_1^c - L_3^v$	11,2	11,2		-	-	9,2	-

рые хорошо согласуются с опытом, с данными ОПВ (Клейман и Филипс, Бассани и Йошимина, Алешин и Немошкаленко) и ППВ (Кеун) - вычислений, а также с результатами расчета, где резонансные параметры заимствуются из зонной структуры алмаза (третий столбец). В то же время надежное определение резонансных параметров для остальных элементов IV группы из молекулярных данных пока невозможно ввиду отсутствия данных по УФ-спектроскопии насыщенных соединений $A_n^{IV} X_{2n+2}$. Поэтому для иллюстрации расчетных возможностей метода ЭО ЛКАО эти параметры здесь заимствуются из зонной структуры элементов IV группы. Как видно из табл.6, 7, где для примера приведены данные для соединений Ge и In , полученные результаты хорошо согласуются с опытом и с данными ЭС-ОПВ /Герман и др./ и ЭПП /Козен и Бергстрессер/ - вычислений. Последнее позволяет считать достаточно надежными также и те расчеты, для которых соответствующие данные отсутствуют и результаты которых имеют т.о., как и для BN , предсказательный характер /BP, BA_3 , AsP , табл.8/. При этом, как также показано в § 2, уточнение подхода, например, за счет учета валентных состояний и т.п. ведет к дальнейшему улучшению результатов ЭО ЛКАО - вычислений.

В § 3 гл.У рассматривается вопрос о непосредственной связи между переходами в частично-ковалентных и в чисто ковалентных кристаллах. Обычная трактовка этого вопроса основана на "теории гетерополярного возмущения" Германа, в которой предполагается, что потенциал V в кристалле $A^N B^{8-N}$ может быть разложен в сумму потенциала $V_{i\bar{j}}$ в изоэлектронном кристалле IV и антисимметрической добавки $V_{антч}$, где $V_{антч}$ возрастает пропорционально

Таблица 6

Кристалл Уровень	GaP Данная работа	GaP ЭС-ОПВ, ЭКСП	GaAs Данная работа	GaAs ЭС ОПВ, ЭКСП	GaSb Данная работа	GaSb ЭС ОПВ ЭКСП
Γ_{15}^c	4,5	4,7(4,9)	4,5	4,6(4,2)	3,7	3,4(3,8)
Γ_1^c	3,8(2,8)	2,8	3,3(2,3)	1,5	1,6(0,6)	1,0(0,7)
Γ_{15}^v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Γ_1^v	-13,9	-11,8	-13,2	-12,4	-13,5	-11,1
X_5^c	7,0	-	7,2	-	6,0	-
X_3^c	4,1	2,5	4,6	2,5	3,0	1,5
X_1^c	2,2	2,3	2,6	1,9	1,5	1,3
X_5^v	-2,5	-2,3	-2,7	-2,3	-2,3	-2,2
X_3^v	-4,5	-6,1	-4,9	-5,5	-4,5	-5,2
X_1^v	-7,5	-9,2	-7,8	-10,7	-8,2	-9,8
$X_3^c - X_5^v$	6,6	4,8(5,5)	7,3	4,8(5,1)	5,3	3,7(4,6)
$X_1^c - X_5^v$	4,8	4,6(5,2)	5,3	4,2(4,6)	3,8	3,5(4,2)
L_3^c	5,7	5,5	5,8	5,3	4,9	4,2
L_1^c	5,7	-	6,2	-	4,7	-
L_1^c	2,4	2,5-	2,5	2,0	1,2	1,1
L_3^v	-1,3	-0,9	-1,4	-0,9	-1,1	-0,9
L_1^v	-4,3	-6,0	-4,7	-5,6	-4,3	-5,5
L_1^v	-9,4	-10,0	-9,3	-11,1	-9,8	-9,9
$L_3^c - L_3^v$	7	6,4	7,5	6,4	5,9	5,1(5,7)
$L_1^c - L_3^v$	3,7	3,4	3,8	2,5	2,3	2,0

Таблица 7

Крис- уровень \ талл	I_{nP} Данная работа	I_{nP} ЭПП	I_{nAs} Данная работа	I_{nAs} ЭПП, ЭКСП	I_{nSB} Данная работа	I_{nSB} ЭПП, ЭКСП
Γ_{15}^c	4,4	4,6	4,4	4,6(4,3)	3,7	3,7
Γ_1^c	3,5(2,5)	1,6	2,9(1,9)	0,5	1,4(0,4)	0,6(0,2)
Γ_{15}^v	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Γ_1^v	-13,3	-12,8	-12,5	-	-12,9	-
X_5^c	6,6	-	6,6	-	5,7	-
X_3^c	3,8	2,5	4,1	2,5	2,8	2,5
X_1^c	2,2	2,2	2,4(1,8)	2,1	1,6	2,0
X_5^v	-2,1	-2,0	-2,3	-1,9	-1,9	-1,5
X_3^v	-4,1	-	-4,4	-	-4,2	-
X_1^v	-7,2	-	-7,4	-	-8,0	-
$X_3^c - X_5^v$	5,9	4,5	6,4	4,3(4,9)	4,7	3,8(4,5)
$X_1^c - X_5^v$	4,3	4,2	4,7	3,9(4,5)	3,5	3,5(4,0)
L_3^c	5,5	5,2	5,5	5,0	4,7	4,6
L_1^c	5,2	-	5,6	-	4,4	-
L_1^c	2,3	2,0	2,3	1,6	1,1	1,6
L_3^v	-1,1	-0,9	-1,1	-0,8	-1,0	-0,6
L_1^v	-3,8	-	-4,2	-	-3,8	-
L_1^v	-9,1	-	-8,9	-	-9,5	-
$L_3^c - L_3^v$	6,3	6,0	6,6	5,7(6,9)	5,4	5,1(5,8)
$L_1^c - L_3^v$	3,4	2,8	3,5	2,3	2,1	2,1

Таблица 8

Кристалл Уровень	ВР	ВAc	AcP
Γ_{15}^c	5,2	5,1	4,3
Γ_1^c	8,4 (6,9)	7,4 (6,0)	5,3(4,0)
Γ_{15}^v	0,0	0,0	0,0
Γ_1^v	-16,7	-15,6	-14,5
X_5^c	9,0	9,1	6,7
X_3^c	4,8	5,1	3,7
X_1^c	3,6(2,1)	3,9(2,4)	2,2(1,2)
X_5^v	-3,8	-4,0	-2,4
X_3^v	-4,1	-4,5	-4,0
X_1^v	-7,5	-7,7	-7,2
$X_3^c - X_5^v$	8,6	9,2	6,1
$X_1^c - X_5^v$	7,4	7,9	4,6
L_3^c	7,1	7,1	5,5
L_1^c	7,0	7,4	5,2
L_1^c	4,7	4,5	3,2
L_3^v	-1,9	-2,0	-1,2
L_1^v	-4,1	-5,2	-3,8
L_1^v	-10,2	-9,8	-9,4
$L_3^c - L_3^v$	8,9	9,4	6,4
$L_1^c - L_3^v$	6,6	6,5	4,4

удалению от IV группы: $V_{\text{антн}} = \lambda_H V_{\text{антн}}^0$. Таким путем можно получить формулы, связывающие энергию перехода в частично ионном и в ковалентном кристаллах, которые, скажем, для перехода $\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$ имеют вид: $\Delta E = \Delta E_{\Gamma_{15}^v} + 2\lambda_H^2 A^2 / \Delta E_{\Gamma_{15}^v}$ или $\Delta E = \Delta E_{\Gamma_{15}^v} \{1 + 4\lambda_H^2 A^2 / \Delta E_{\Gamma_{15}^v}^2\}^{1/2}$ /Кардона/, где $\Delta E = \varepsilon(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c)$, $\Delta E_{\Gamma_{15}^v} = \varepsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c)$, а A матричный элемент вида: $A = \langle \psi(\Gamma_{25'}^v) | V_{\text{антн}}^0 | \psi(\Gamma_{15}^c) \rangle$. Последний, однако, в теории Германа остается неопределенным и заимствуется из опытных данных, так что метод гетерополярного возмущения по существу позволяет коррелировать переходы в изоэлектронных рядах, но не дает возможности вычислять абсолютные значения энергии самих переходов. В § 3 показано, что на основе метода ЭО ЛКАО можно развить более общий подход, лишенный этого недостатка. Сопоставляя попарно выражения для аналогичных переходов в чисто ковалентных и в частично ковалентных кристаллах можно выделить одни и те же характерные комбинации резонансных параметров, которые, как отмечалось, примерно одинаковы для изоэлектронных систем. Последующее исключение таких комбинаций из каждой пары соответственных формул приводит к непосредственной связи между переходами в обоих типах кристаллов, выражающейся формулами типа

$$\Delta E = \left(\frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \right) \left\{ \alpha_A^{(p)} - \alpha_B^{(p)} + \frac{2MZ}{R} \right\} + \frac{2\lambda}{1+\lambda^2} \Delta E_{\Gamma_{15}^v}, \quad \Delta E = \varepsilon(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c). \quad (15)$$

Такие формулы получены в § 3 и для других переходов, а также для параметров зонной структуры, не относящихся к междузонным переходам (подобной формулой, например, является соотношение: $\Delta E_p = 2\lambda(1+\lambda^2)^{-1} \cdot (\Delta E_p)_{\Gamma_{15}^v}$) и позволяют рассчитывать энергии переходов в соединениях $A^N B^{3-N}$ в хорошем согласии с опытом. В связи

с сопоставлением предложенного в данной работе подхода с теорией гетерополярного возмущения в § 3 рассмотрен также вопрос о справедливости основных постулатов теории Германа и на основе данных по атомной спектроскопии показано, что постулат об антисимметричности потенциала $V - V_{\bar{V}}$ действительно с хорошей точностью выполняется в частично ионных кристаллах, в то время как линейная зависимость величины $V_{\text{анти}}$ от расстояния до IV группы, по-видимому, соблюдается значительно хуже.

В § 4 гл.У изучен вопрос о корреляциях между шириной запрещенной зоны в алмазоподобных полупроводниках и разными другими физико-химическими характеристиками этих кристаллов: теплотой атомизации в расчете на связь Q_a , разностью электроотрицательностей $\chi(B) - \chi(A)$ компонент А и В, энергией связи по Полингу D и обратным значением межатомного расстояния $(1/R)$. Хотя такие корреляции на эмпирической основе рассматривались рядом исследователей, им так и не было дано удовлетворительной теоретической интерпретации. В § 4 показано, как объясняются отмеченные корреляции с точки зрения зонной теории и для реалистической модели кристалла. Такой подход, как также показывается в § 3, дает возможность указать границы применимости самих корреляций, дать численную оценку параметров в соответствующих корреляционных зависимостях и указать новые корреляции подобного рода.

Для теоретической интерпретации корреляций необходимо отметить, что в полупроводниках $A^N B^{8-N}$ значение E_g равно или приближенно равно либо энергии прямого перехода $\Gamma_{15}^v (\Gamma_{25'}^v) \rightarrow \Gamma_1^c (\Gamma_{2'}^c)$ либо энергии непрямого перехода $\Gamma_{15}^c (\Gamma_{25'}^v) \rightarrow \chi_1$, в то время как в нашем методе ЭО ЛКАО зависимость E_g от кулоновских и резонансных параметров в двух этих случаях имеет существ-

венно различный характер. Соответственно, корреляция между E_g и различными свойствами в ряду аналогичных кристаллов должна обнаруживаться, если во всем ряду E_g отвечает переходам одного типа и может нарушаться, когда один тип переходов сменяет другой. Анализ опытных данных показывает, что подобное нарушение действительно наблюдается уже для элементов IV группы при переходе от германия с $E_g = \varepsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow L_1^c) \approx \varepsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{2'}^c)$ к кремнию с $E_g = \varepsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Delta^c) = \varepsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow X_1^c)$ или для соединений $A^N B^{3-N}$ при переходе от $GaAs$ к GaP и BP . При этом нетрудно видеть, что в обоих случаях линейный характер корреляционных зависимостей восстанавливается, если для Si , алмаза, GaP и BP заменить E_g переходами $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{2'}^c$ и $\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c$.

В методе ЭО ЛКАО энергия перехода $\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c$ выражается формулой:

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{1-\lambda^2}{1+\lambda^2} \right) \left\{ \alpha_A^{(p)} - \alpha_B^{(p)} + \frac{2Mz}{R} \right\} - \frac{\varepsilon_{прон}(A) + \lambda^2 \varepsilon_{прон}(B)}{1+\lambda^2} - \left(\frac{8\lambda}{1+\lambda^2} \right) \left\{ \beta_{ss} + \frac{1}{3} \beta_{pp} - \frac{2}{3} \beta_{\pi} \right\}, \quad (16)$$

где, как уже отмечалось, резонансный член для данного семейства кристаллов пропорционален Q_a . В то же время кулоновские члены вдоль данного семейства кристаллов меняются мало, так что (16) приводит к линейной зависимости $\Delta \varepsilon = a + b Q_a$ от Q_a , как это было эмпирически установлено ранее для случая, когда $\Delta \varepsilon = \varepsilon(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c)$ совпадает с E_g . Поскольку коэффициент a в такой зависимости является вполне определенной комбинацией кулоновских интегралов, а b - коэффициентом пропорциональности между определенной комбинацией резонансных интегралов и Q_a , эти коэффициенты могут быть независимо найдены из данных по атомной

спектроскопии и, например, данных по прочности связей в насыщенных соединениях элементов IV группы, что приводит к хорошему совпадению с опытом.

Аналогичным образом, исходя из соотношения (I6), объясняется зависимость $\Delta \epsilon$ или E_g от $\chi(B) - \chi(A)$ — с той разницей, что здесь играет главную роль не резонансный, а кулоновский член — а также корреляции между E_g и энергией связи по Полингу \mathcal{D} и между E_g и $(1/R)$. Поскольку возможность объяснения указанных корреляций в рамках зонной теории по существу основана на записи различных параметров зонной структуры в аналитическом виде, такие корреляции можно получить и для других параметров зонной структуры, что приводит к новым корреляционным зависимостям. Так, ранее уже отмечалось, что в чисто ковалентных кристаллах выражение для энергии перехода $\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$ содержит только резонансные члены. Отсюда получается зависимость $\epsilon(\Gamma_{25'}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c) = \text{const} \cdot Q_a$, которая, как было указано в гл. II, также хорошо согласуется с опытом. Другим примером подобной зависимости является зависимость между $\epsilon(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c)$ и разностью электроотрицательностей $\chi(B) - \chi(A)$, непосредственно следующая из формулы (I6).

В гл. IV и в § § I-3 гл. V рассматривался вопрос об исследовании и вычислении зонной структуры частично ионных кристаллов при заданном распределении заряда. В § 5 гл. V, напротив, экспериментальные данные по структуре полос рассматриваются как метод изучения ионности связи. Для этой цели здесь изучены четыре независимых способа оценки эффективных зарядов: 1/ по ширине р-полосы $L_3^v - \Gamma_{15}^v - X_5^v$ в валентной зоне, 2/ по энергии перехода

$\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_{15}^C$, 3/ по величине расщепления $X_3^V - X_1^V$ в валентной зоне и 4/ по величине расщепления $X_3^C - X_1^C$ в полосе проводимости. Считая как и раньше, что для изоэлектронных систем одинаковые резонансные интегралы близки, мы получаем для отношения ширины р-полос в частично ионном и изоэлектронном ковалентном кристалле соотношение $\Delta E_p : (\Delta E_p)_{i\bar{v}} = f(Z) \equiv \frac{1}{4} \sqrt{(N-Z)(8-N+Z)}$, откуда определяется Z , если отношение $\Delta E_p : (\Delta E_p)_{i\bar{v}}$ известно из эксперимента (или достаточно надежных ЭПШ - данных). Аналогично, сопоставляя энергию перехода $\Gamma_{25}^V \rightarrow \Gamma_{15}^C$ в ковалентном и перехода $\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_{15}^C$ в частично ионном кристалле можно получить уравнение

$$\frac{\alpha_A^{(p)}(c) - \alpha_B^{(p)}(c)}{4(\Delta\varepsilon - f\Delta\varepsilon_{i\bar{v}})} + \frac{\alpha_A^{(p)}(1) - \alpha_B^{(p)}(1) - \alpha_A^{(p)}(c) + \alpha_B^{(p)}(c) + \frac{2M}{R}}{4(\Delta\varepsilon - f\Delta\varepsilon_{i\bar{v}})} Z = \frac{1}{4-N+Z}, \quad (17)$$

решение которого дает значение Z (при этом величину f можно считать постоянной, равной $\approx 0,95$ для соединений $A^{\text{IV}} B^{\text{IV}}$ и $\approx 0,8$ для соединений $A^{\text{IV}} B^{\text{IV}}$). Как показано в § 5, полученные указанными различными методами значения зарядов согласуются друг с другом и с данными других экспериментальных методов прямой оценки эффективных зарядов / например, рентгеноспектрального/, что в частности, свидетельствует в пользу самой концепции эффективного заряда. Изученные в § 5 различные методы оценки степени ионности по зонной структуре применены к исследованию дискуссионного вопроса о знаке заряда на атомах в соединениях $A^{\text{IV}} B^{\text{IV}}$, поскольку одни авторы (на основании главным образом рентгенографических данных) приписывают отрицательный знак зарядам на атомах A^{IV} , в то время как другие авторы находят отрицательный заряд на атомах B^{IV} . В § 5 показано,

что данные по зонной структуре говорят в пользу распределения заряда $(A^{\text{III}})^{Z+}(B^{\text{V}})^{Z-}$ (см. табл. 9, где для соединений $A^{\text{III}} B^{\text{V}}$ - взято ориентировочное значение $Z = 0,5$, а для $A^{\text{IV}} B^{\text{VI}}$ значение $Z = 1$).

Таблица 9

Кристалл / $\Delta E - \Delta E_{\text{IV}}, \text{эВ}$	Отриц. Z	Положит. Z	ЭПП, ЭС-ОПВ, ЭКСП
AlSb	0,1-0,2	0,9	1,4
GaP	0,2-0,4	1,5	1,7 (1,9)
GaAs	0,1-0,2	1,6	1,7 (1,3)
GaSb	0,1-0,2	1,1	0,7 (1,1)
InP	0,3-0,6	1,8	1,9 (1,4)
InAs	0,1-0,2	1,7	1,9 (1,6)
InSb	0,1-0,2	1,0	1,0 (0,7)
ZnS	1,5	6,7	6,1
ZnSe	1	5,8	4,7
CdS	2	6,3	7,1
CdSe	1,5	5,5	5,6

В гл. VI "Химическая связь и структура энергетических зон в частично-ковалентных кристаллах с решеткой каменной соли" - зависимость между структурой полос и характером связи рассматривается для важнейших частично ионных кристаллов, отличных от тетраэдрических полупроводников $A^{\text{IV}} B^{\text{IV}}$ - для окислов и халькогенидов щелочноземельных металлов и для халькогенидов свинца.

Поскольку в таких кристаллах нельзя выделить двухцентровых связей А-В, ЭО в этом случае имеют вид трехцентровых функций, так что использованием метода ЭО, хотя оно принципиально возможно, не способствует установлению связи с классической структурной теорией. Соответственно, для изучения кристаллов $A^{\bar{I}} B^{\bar{VI}}$, и $P B^{\bar{VI}}$ здесь используется метод сильной связи с эмпирическим, как и ранее, определением параметров.

В § I гл.УI рассмотрены окислы и халькогениды щелочноземельных металлов - сначала (на примере MgO) в простейшей модели с учетом взаимодействия лишь s -орбиталей металла и s, p -орбиталей атома кислорода /халькогена/, что уже приводит к удовлетворительному согласию с опытом лучшему, чем в ЭП- и ККР - расчетах /Коэн и др., Ямашита и Асано/, табл.Ю.

Таблица Ю

Параметр \ Данные эв	Данная работа	ЭКСПЕР	ЭП	ККР
ΔE_1	4-5	7,5	5	4-5
ΔE_2	2-3	5	I	-
ΔE_v	10	8	19	-
E_v	16-17	16-22	25	-
E_g	8-10	7,7-8,8	8	4,5-5,1

Исследование указанной модели дополнено в § I для кристаллов $A^{\bar{I}} B^{\bar{VI}}$, $A = Mg, Ca, Sr, Ba$; $B = O, S, Se, Te$ изучением структуры полос в дальнейших приближениях с учетом взаимодействия p -орбиталей атомов В между собой, а также аналогичного взаимодействия s -орбиталей атомов А. Проведенное в § I сопоставление структуры

полос в семействах $A^{II}O$, $A^{II}S$, $A^{II}Se$, $A^{II}Te$ и MgB^{VI} , CaB^{VI} , SrB^{VI} , BaB^{VI} показывает, что при переходе от окислов к халькогенидам полная ширина валентной зоны E_V должна уменьшаться на 5 эв, и таким же образом должна вести себя ширина запрещенной зоны E_g . В то же время в ряду окислов $MgO \cdot CaO \cdot SrO \cdot BaO$ E_V практически не изменяется, однако сужение запрещенной зоны попрежнему должно наблюдаться, причем это уменьшение E_g существенно связано с заметной /примерно, 50-процентной/ ковалентностью окислов. Как показано в § I двумя независимыми и согласующимися друг с другом методами, можно определить ионные радиусы однозарядных ионов двухвалентных элементов Mg^{1+} , ..., O^{1-} , ... удовлетворяющие обычным кристаллохимическим требованиям. В таком случае сопоставление сумм ионных радиусов $2(A^{1+})$ с реальными межатомными расстояниями $A^{II} - A^{II}$ в окислах указывает на значительное усиление взаимодействия s-орбиталей атомов A^{II} в кристалле, что в свою очередь ведет к уменьшению E_g .

В § 2 гл.УI рассмотрены халькогениды свинца и близкие к ним кристаллы - $SrTe$ и высокотемпературная модификация $GeTe$, - зонная структура которых обнаруживает ряд общих характерных особенностей: 1/ прямой характер перехода, соответствующего ширине запрещенной зоны, 2/ локализация максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости в точке L на границе первой зоны Бриллюэна, 3/ малое значение ширины запрещенной зоны и 4/ уменьшение E_g при всестороннем давлении. В § 2 показывается, что эти особенности могут быть объяснены в рамках полуэмпирического метода ЛКАО с учетом характера химической связи даже без детальной численной оценки резонансных параметров. При этом,

например, прямой характер перехода, соответствующего E_g как и локализация обоих экстремумов в L определяется естественным требованием $|\beta_{pp}| > 2|\beta_{ll}|$. Аналогично, своеобразный характер изменения E_g при гидростатическом давлении, обратный тому, который наблюдается в тетраэдрических полупроводниках $A^{\text{IV}} B^{\text{IV}}$, определяется тем обстоятельством, что ширина запрещенной зоны в кристаллах типа PbS выражается равенством $E_g = \alpha_A^{(p)} - \alpha_B^{(p)} - \{\beta\}$, где $\{\beta\}$ сумма положительных членов, имеющих чисто "резонансное" происхождение. Соответственно, если считать, как и ранее, что уменьшение межатомных расстояний не влияет на значение кулоновских членов, но увеличивает перекрывание атомных функций, увеличение давления должно вести к уменьшению E_g , как это фактически и наблюдается. Указанная формула дает возможность объяснить с точки зрения зонной теории также ряд кристаллохимических закономерностей. В § 2 показано, что величина $\{\beta\}$ содержит вклад, зависящий от взаимодействия s -орбиталей атомов A^{IV} и B^{IV} , так что при переходе от тяжелых элементов к более легким и обладающим более активной в валентном отношении s -орбиталью появляется перекрывание валентной полосы и полосы проводимости, которое снимается при искажении решетки. Последнее вполне согласуется с экспериментальными данными, поскольку $SnTe$ имеет структуру PbS , $GeTe$ кристаллизуется уже в двух модификациях, одна из которых имеет искаженную решетку PbS , а $SnSe$, SnS , $GeSe$ и GeS всегда кристаллизуются в искаженных структурах. Аналогичные соображения показывают, почему элементы V группы, изоэлектронные кристаллам $A^{\text{IV}} B^{\text{IV}}$, не кристаллизуются в простой кубической решетке /за исключением Po , имеющего наиболее инертную s -орбиталь/.

В Ы В О Д Ы

1. На основе зонной теории изучена зависимость между структурой полос и характером химической связи в неорганических полупроводниках и диэлектриках с решеткой алмаза, цинковой обманки и каменной соли /элементы IV группы, полупроводники $A^N B^{3-N}$, окислы и халькогениды щелочноземельных металлов и халькогениды свинца/.

2. С использованием методов ЭО ЛКАО /эквивалентных орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей/ и сильной связи развита теория, которая дает возможность:

а) связать в явной аналитической форме энергетический спектр кристалла с энергетическими уровнями атомов и с параметрами, характеризующими взаимодействие атомов между собой;

б) исследовать зависимость между систематическим изменением зонной структуры в рядах химически и кристаллохимически сходных веществ и аналогичным изменением других физико-химических свойств соответствующих элементов и соединений;

в) исследовать зависимость между зонной структурой кристалла и электронным строением молекул с аналогичным характером связи;

г) рассчитывать зонную структуру кристаллов на основании данных из атомной спектроскопии и соответствующих данных для индивидуальных молекул.

3. Для элементов IV группы на основе метода ЭО ЛКАО получены формулы, выражающие законы дисперсии и главные параметры зонной структуры, включая энергии междузонных переходов через куло-

новские интегралы, соответствующие энергии электрона на s - и p -уровнях атомов A^{IV} и через резонансные интегралы, описывающие взаимодействие s - и p -орбиталей валентно связанных атомов.

4. Предложен метод эмпирического определения кулоновских интегралов как в основном, так и в валентном состоянии атомов из атомных спектров и резонансных параметров из данных по индивидуальным молекулам с использованием, в частности, термохимических данных.

5. Рассмотрена зависимость параметров зонной структуры кристалла с решеткой алмаза от значения энергии промотирования s -электрона на p -уровень и от значений резонансных параметров, что позволяет объяснить ход ширины валентной зоны, ширин отдельных подполос, а также энергий междузонных переходов в ряду полупроводников IV группы.

6. Показано, что характерные особенности зонной структуры алмаза, такие, как положение края полосы проводимости и относительное положение разрыхляющих s - и p -уровней $\Gamma_{2'}$ и Γ_{15} связаны с характерными свойствами связей атома C (которые проявляются, в частности, в укорочении связей C-H в ряду этан-этилен-ацетилен и в укорочении соответствующих "чисто-ординарных" связей C-C).

7. Рассмотрена связь между химией и характерными свойствами зонной структуры для кремния.

8. Показано, что изменение характера зонной структуры в ряду C /алмаз/ - Si - Ge - α -Sn (переход минимума полосы проводимости в Γ и инверсия уровней $\Gamma_{2'}$ и Γ_{15}) связано с увеличением в этом ряду инертности валентных p^2 -электронов /инерт-

ная пара Сиджвика/, причем переход от зонной структуры типа алмаза и Si к зонной структуре типа $\alpha-Sn$ с необходимостью ведет к появлению в промежутке зонной структуры типа Ge с минимумом полосы проводимости в L .

9. С использованием кулоновских интегралов из атомных спектров и резонансных параметров из данных по индивидуальным молекулам рассчитана зонная структура элементов IV группы в согласии с экспериментальными данными и данными последних расчетов, в частности, по методу ЭПП /эмпирического псевдопотенциала/ и ЭС ОПВ /эмпирически скорректированных ортогонализированных плоских волн/.

10. Расчеты зонной структуры элементов IV группы полуэмпирическим методом ЭО ЖКАО сопоставлены с аналогичными расчетами методом сильной связи и показано, что применение обоих методов приводит практически к одним и тем же результатам.

11. На основании полуэмпирического метода ЭО ЖКАО рассмотрена зависимость зонной структуры и междузонных переходов от постоянной решетки и показано, что таким путем объясняются экспериментальные данные по изменению зонной структуры полупроводников с решеткой алмаза при всестороннем давлении.

12. Подход, развитый для ковалентных кристаллов обобщен на случай любых тетраэдрических полупроводников $A^N B^{3-N}$.

13. Для полупроводников $A^N B^{3-N}$ получены формулы, выражающие законы дисперсии, и основные параметры зонной структуры, включая междузонные переходы через кулоновские и резонансные интегралы, а также через "параметр ионности", связанный простым соотношением с величиной эффективного заряда на атомах, и указа-

ны способы эмпирической оценки этих параметров.

14. Полуэмпирическим методом ЭО ЛКАО исследована зависимость зонной структуры в кристаллах $A^N B^{3-N}$ от характера химической связи, и в частности, от степени ионности. Показано, как этот подход дает возможность объяснить закономерное изменение структуры полос и, в частности, ширины запрещенной зоны для "вертикальных" и "горизонтальных" /изоэлектронных/ последовательностей.

15. Полуэмпирическим методом ЭО ЛКАО, обобщенным на случай частично-ионных кристаллов, рассчитана зонная структура соединений $A^N B^{3-N}$ - также в хорошем согласии с экспериментальными данными и результатами ЭПП- и ЭС ОПВ - расчетов (причем ряд результатов - для B_N, BP, BAs, A^2P - имеет предсказательный характер).

16. На основании полуэмпирического метода ЭО ЛКАО предложен метод, дающий возможность непосредственно выразить энергии междузонных переходов, (а также другие параметры зонной структуры) в частично-ионных кристаллах через соответствующие величины для чисто ковалентных кристаллов и позволяющий, в отличие от метода "гетерополярного возмущения" Германа не только скоррелировать переходы в изоэлектронных рядах, но также вычислить и абсолютные значения энергии таких переходов.

17. В рамках полуэмпирического метода ЭО ЛКАО рассмотрен вопрос об эмпирических корреляциях между шириной запрещенной зоны E_g и физико-химическими свойствами соединений $A^N B^{3-N}$ (теплоты атомизации, энергии связи по Полингу, разность электроотрицательностей компонент А и В). Показано, как эти корреляции

объясняются с точки зрения зонной теории; указан способ теоретического вычисления коэффициентов в соответствующих корреляционных зависимостях, а также нахождения новых корреляций подобного рода.

18. Исследован вопрос о связи зонной структуры и эффективных зарядов в кристаллах $A^N B^{3-N}$. Предложен ряд методов оценки эффективных зарядов исходя из экспериментальных данных по структуре полос. Показано, что полученные таким путем оценки зарядов согласуются с данными других экспериментальных методов оценки заряда на атомах /например, рентгеноспектрального/. При этом рассмотрение дискуссионного вопроса о знаке заряда в соединениях $A^{IV} B^V$ показывает, что данные по зонной структуре свидетельствуют в пользу положительного заряда на атомах A^{III} .

19. Полуэмпирическим методом сильной связи рассмотрена зонная структура окислов и халькогенидов щелочноземельных металлов и, в частности, показано, что уменьшение ширины запрещенной зоны в ряду $MgO - CaO - SrO - BaO$ существенно связано с заметной / 50-процентной / ковалентностью этих кристаллов.

20. Полуэмпирическим методом сильной связи рассмотрена зависимость между характером связи и зонной структурой халькогенидов свинца и показано, что этим путем объясняются характерные особенности зонной структуры полупроводников типа P δ S (малая ширина запрещенной зоны, наличие абсолютного максимума валентной полосы и абсолютного минимума полосы проводимости в точке L, "прямой" характер перехода, определяющего E_g , а также уменьшение E_g при всестороннем давлении).

21. Рассмотрен вопрос об использовании данных по зонной

структуре кристаллов для целей теории химической связи в молекулах. Показано, например, что оценка величины $\rho_{\bar{p}} - \rho_{\bar{p}}$ - взаимодействия атомов кремния на основании данных по структуре полос в кристаллическом Si гораздо лучше согласуется с данными по химии кремния, чем другие обычные методы оценки резонансных параметров.

Материалы диссертации докладывались: на III Всесоюзном совещании по квантовой химии /Киев, 1966/, на сессии Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов /Москва, 1966/, на семинаре по физике полупроводников ФИАН /Москва, 1967, 1970/, на сессии Научного совета по неорганической химии /Москва, 1968/, на Городском Семинаре по теоретической физике /Харьков, 1968/, на II Менделеевской дискуссии "Химия кристаллических окислов и халькогенидов" /Ленинград, 1969/, на Совещании "Соединения элементов в низших степенях окисления, /Москва, 1969/, на III Всесоюзном симпозиуме по полупроводникам сложного состава, /Ужгород, 1969/, на Симпозиуме по химической связи в неорганических твердых телах, Бат-Бристоль /Бат-Бристоль, Англия, 1968; доклад зачитывался/.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Полуэмпирический выбор параметров при описании валентной зоны элементов IV группы, Журн.структ.химии, 7, 907 /1966/.

2/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Н.М.Энден, Полуэмпирический выбор параметров для описания валентной зоны соединений III-V, Журн.структ.химии, 8, 178 /1967/.

3/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Почему у кремния нет аналогов этилена и ацетилену? Журн.структ.химии, 8, 317/1967,

4/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Н.М.Эден, Сигма-зона графита и ширина валентной зоны в алмазе, Журн.структ.химии, 8, 561 /1967/.

5/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Н.В.Чежина, Об электронном строении кристаллов со структурой вюрцита, Журн.структ.химии, 8, 713 /1967/.

6/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Н.В.Чежина, Распределение заряда и валентная зона в соединениях со структурой вюрцита, Журн.структ.химии, 8, 1075 /1967/.

7/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Полуэмпирическое описание валентной зоны элементов IV группы в методе эквивалентных орбит, Физ.техн.полупроводников, 1, 687 /1967/.

8/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Н.В.Чежина, Электронное строение соединений $A^{IV} B^{VI}$ со структурой $NaCl$. П. Структура энергетических зон, Журн.структ.химии, 9, 116 /1968/.

9/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, Полуэмпирическое описание валентной зоны элементов IV группы и SiC в методе сильной связи. Журн.структ.химии, 9, 680 /1968/.

10/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, К проблеме полуэмпирических параметров для описания полной структуры энергетических зон в алмазе, Журн.структ.химии, 9, 863 /1968/.

11/ А.А.Левин, Зона проводимости алмаза и химическая связь в соединениях углерода, Докл.АН СССР, 181, 1168 /1968/.

12/ А.А.Левин, Структура энергетических зон и характер химической связи в элементах IV группы, Докл.АН СССР, 183, 148 /1968/.

13/ А.А.Левин, К вопросу о зонной структуре германия в полуэмпирическом методе эквивалентных орбит, Журн.структ.химии, 10, 563 /1969/.

14/ А.А.Левин, Инертная пара и зонная структура германия, Докл.АН СССР, 189, 808 /1969/.

15/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, Зона проводимости алмаза и кремния в полуэмпирическом методе сильной связи, Журн.структ.химии, 10, 759 /1969/.

16/ А.А.Левин, И.К.Попова, Электронное строение полупроводников типа βSi , Журн.структ.химии, 10, 908 /1969/.

17/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, Валентная зона ковалентных кристаллов в уточненном варианте метода эквивалентных орбит и метода сильной связи, Журн.структ.химии, 10, 949 /1969/.

18/ А.А.Левин, Я.К.Сыркин, М.Е.Дяткина, Проблема одноатомных многозарядных ионов и характер химической связи в неорганических кристаллах, Успехи химии, 38, 193 /1969/.

19/ А.А.Левин, Характер химической связи и структура энергетических зон в алмазоподобных полупроводниках, Тезисы доклада на III Всесоюзном симпозиуме по полупроводникам сложного состава, Изд.АН СССР, 1969.

20/ A. A. Levin, *Chemical Bonding and Energy Bands in $\text{A}^{\text{M}}\text{B}^{\text{N}}$ Crystals with Sphalerite-Type Lattice*, *phys. stat. sol.* 36, 517 (1969).

21/ А.А.Левин, Модель Саравиа-Бруста для зонной структуры алмаза и характер химической связи между атомами углерода, Физ. техн. полупроводников, 3, 1864 /1969/.

22/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, Н.М.Энден, Химическая связь и

структура энергетических зон в тетраэдрических частично-ковалентных кристаллах. I. Общие формулы и валентная зона в полуэмпирическом методе эквивалентных орбит, Журн.структ.химии, 10, 1091 /1969 /.

23/ А.А.Левин, Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических частично-ковалентных кристаллах. II. Зона проводимости и полная зонная структура. Журн.структ.химии, 11, 520 /1970/.

24/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических частично-ковалентных кристаллах. III. Расчет зонной структуры и междузонных переходов. Журн. структ.химии, 11, 740 /1970/.

25/ А.А.Левин, Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических частично-ковалентных кристаллах. IV. Связь между переходами в ковалентных и в частично-ковалентных кристаллах. Журн.структ.химии, 11, 953 /1970 /

26/ А.А.Левин, Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических частично-ковалентных кристаллах. V. Структура полос как метод исследования характера химической связи. Журн.структ.химии, 11, 1101 / 1970/.

27/ А.А.Левин, Зависимость зонной структуры и междузонных переходов от давления для тетраэдрических полупроводников, Журн. структ. химии, 12, 550 /1971 /.

28/ А.А.Левин, О факторах, определяющих инертность валентных ns -электронов в тяжелых атомах, Журн.структ.химии, 12 /1971/, в печати.

29/ А.А.Левин, Зонная теория и эмпирические корреляции для

алмазоподобных полупроводников, Физ.техн.полупроводников, 5,
/1971/, в печати.

30/ А.А.Левин, А.А.Дяткина, Химическая связь и структура
полос в тетраэдрических полупроводниках, Тезисы доклада на IУ
Всесоюзном совещании по химической связи в полупроводниках,
Минск, 1971, в печати.

T-07223 от 16/IV-71г.

Тираж 250 экз.

Заказ 2562

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ
Льберцы, Октябрьский проспект, 403