ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 271-273

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 271-273

УДК 621.794'4

ISSN 1729-4428

Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль

Энтальпия образования антиструктурного дефекта в соединениях $A^{III}B^{V}$

Московская государственная академия тонкой химической техологии им. М.В. Ломоносова, СГУ (Россия, Молдавский филиал)

Проведена расчетная оценка энтальпии образования антиструктурного дефекта (АСД) в соединениях $A^{III}B^{V}$, основанная на методе молекулярных орбиталей, примененного нами ранее в [1,2] для вычисления энтальпии образования моновакансий в кристаллах A^{IV} и $A^{III}B^{V}$.

Ключевые слова: антиструктурные дефекты, кристаллы A^{IV} и $A^{III}B^{V}$, метод молекулярных орбиталей, энтальпия.

Стаття поступила до редакції 10.01.2006; прийнята до друку 15.02.2006

Как было показано нами энтальпию образования АСД можно рассчитать по формуле (24) статьи [1]. Для этого следует рассмотреть соответствующий кластер из пяти одинаковых атомов $A(A_B)$ или $B(B_A)$. В общем виде структура такого кластера показана на рис. 1.

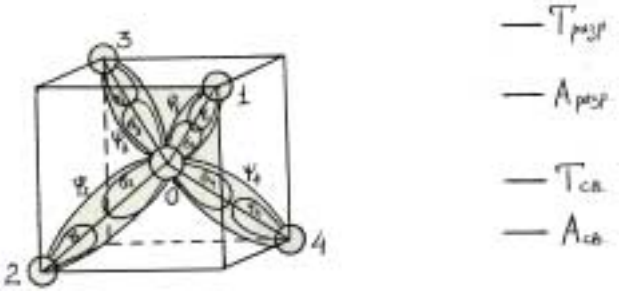

Рис. 1. Узельный дефект замещения в модели пятиатомного кластера.

Он представляет собой узельный дефект замещения, т.е. центральный атом О, помещенный в центр «дефектной молекулы», а sp^3 – гибридные орбитали центрального атома, направленные к атомам первой координационной сферы.

Теоретико-групповой анализ позволяет построить базисные функции энергетических состояний "молекулы" (молекулярные орбитали). Таким образом нами были выделены два однократно вырожденных состояния, соответствующие неприводимому представлению A_1($A_{св}$ и $A_{разр}$) и два трехкратно вырожденных состояния, отвечающих неприводимому представлению T_2($T_{св}$, $T_{разр}$), где нижние индексы означают связывающие и разрыхляющие орбитали соответственно.

Волновые функции соответствующих состояний можно получить, решив секулярное уравнение метода молекулярных орбиталей, что приведет к усложнению расчета, что не совсем оправдано, поскольку в предложенной модели полностью игнорируется взаимодействие выбранного кластера с остальным кристаллом. Поэтому в данной работе мы воспользуемся более простым способом – построением связывающих орбиталей с помощью парных функций:

$$\psi_i = (\sigma_i + \varphi_i) / \sqrt{2(1+S_1)}, \qquad (1)$$

где S_1 – центральный интеграл перекрывания двух орбиталей, направленных друг другу.

Возможные взаимодействия исходных орбиталей φ_i и σ_j показаны на рис. 2.

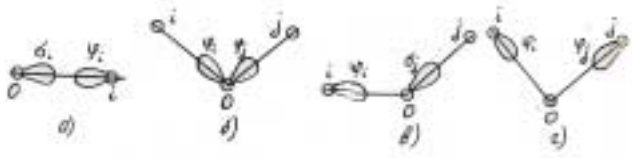

Рис. 2. Виды орбитальных взаимодействий пятиатомного кластера.

Вклады каждого из взаимодействий в гамильтониан системы оцениваются по формулам:

1) $h_1 = kS_1(E_0 + E_1)/2$,
2) $h_2 = (E_S - E_P)/4 = \Delta$,
$h_3 = kS_2(E_0 + E_1)/2$,
$h_4 = kS_3 E_1$.

Поскольку $S_1 > S_2$, S_3 , то для оценочного расчета можно пренебречь вкладами 3) и 4), т.е. будем учитывать только первые два вклада . Ошибка от этого пренебрежения компенсируется неучетом взаимодействия между связывающими и разрыхляющими молекулярными орбиталями.

Связывающие молекулярные орбитали построим из парных функций (1), а энергии этих состояний рассчитаем по формулам (7) и (8) статьи [1]. В итоге получим

$$E_{Асв}=[(E_0+E_1)/2]\cdot[(1+kS_1)/(1+S_1)]+3\Delta/2(1+S_1), \quad (2)$$

$$E_{Тсв}=[(E_0+E_1)/2]\cdot[(1+kS_1)/(1+S_1)]-\Delta/2(1+S_1) \quad (3)$$

Для случая полностью заполненных связывающих состояний полная электронная энергия системы запишется как

$$E_{эл}=2E_{Асв}+6E_{Тсв}=4(E_0+E_1)(1+kS_1)/(1+S_1), \quad (4)$$

где для антиструктурных дефектов вычисленные нами значения $E_0 = E_1 \equiv E_A$, E_B и k помещены в таблице 1 (подробности расчета помещены в нашей статье [1]).

Таблица 1

Энергетические характеристики и значения коэффициента k катионов (A) и анионов (B) соединений $A^{III}B^{V}$.

Соединение	E_A, эВ	E_B, эВ	k_A	K_B
GaP	6,52	10,52	1,56	2,10
InP	6,05	10,52	1,46	2,10
GaAs	6,52	10,27	1,56	1,94
InAs	6,05	10,27	1,46	1,94
GaSb	6,52	9,15	1,56	1,77
InSb	6,05	9,13	1,46	1,77

Далее заметим, что в случае антиструктурных дефектов полностью заполненная валентная конфигурация соединения соответствует двукратно заряженным состояниям (AB)-2 и (BA)+2. Энтальпию образования этих дефектов можно рассчитать по формулам

$$HA-2B=4D-[EA(sp3)+EA(s2p3)\}+ЕэлA+\Delta ЕкулA, \quad (5)$$

$$HB+2A=4D-[EB(sp3)+EB(s2p1)]+ЕэлB+\Delta ЕкулB, \quad (6)$$

где E(sp3) представляет суммарную энергию (sp3) гибридных орбиталей атомов окружения: EA(sp3) = 3EA и EB (sp3) = 5EB, где E – энергия sp3 гибридной орбитали соответствующего атома.

Энергию валентных электронов двухзарядного иона E(s2p1) можно приближенно оценить как 2Es + 3Ep для A–2 и 2Es + Ep для B+2. Слагаемое ΔЕкул рассчитывается как отталкивание остовов центрального атома и атомов окружения с учетом поправки Ed.

Следует отметить, что предложенная схема расчета представляет весьма грубое приближение из-за низкой надежности определения величин отдельных слагаемых в (5) и (6). Кроме того, не учитывается возможный вклад поляризации электронных оболочек дефекта, а также релаксация решетки.

В таблице 2 приведены полученные нами по (5) и (6) значения энтальпий образования двукратно ионизованных антиструктурных дефектов в соединениях $A^{III}B^{V}$. В ней так же представлены данные автора работы [3].

Таблица 2

Энтальпия образования антиструктурных дефектов в соединениях $A^{III}B^{V}$ (эВ)

	Данная	Работа	По данным	Автора [3]
Соединение	H_{AB}^{-2}	H_{BA}^{+2}	H_{AB}^{0}	H_{BA}^{0}
GaP	4,79	0,98	0,68	0,38
InP	6,25	2,17	0,89	0,42
GaAs	3,05	1,14	0,35	0,35
InAs	4,17	0,84	0,57	0,33
GaSb	1,25	1,20	0,32	0,08
InSb	0,50	0,74	0,37	0,27

Из наших данных, приведенных в этой таблице следует качественный вывод – преобладание антиструктурного разупорядочения в подрешетке B, что действительно подтверждается экспериментом [4].

Проведенные оценки энтальпий антиструктурных дефектов и ранее опубликованные расчеты энтальпий образования моновакансий в полупроводниках [1,2] свидетельствуют о том, что квантовомеханический подход в рамках «молекулы дефекта» с набором эмпирических параметров позволяет получить значения, качественно согласующиеся с экспериментом.

[1] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химический метод определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниках A^{IV} // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(3), сс. 430-435 (2004).

[2] Н.В. Ганина, В.А. Шмугуров, В.И. Фистуль. Квантово-химическое определение энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(2), сс. 430-435 (2006).

[3] J.A. Van Vechten. Simple Theoretical Estimates of the Enthalpy of Antistructure Pair // *J. Electrochem. Sol.*, **122**(3), pp. 423-429 (1975).

[4] А.Н. Георгобиани, И.М. Тигиняну. Антиструктурные дефекты в соединениях $A^{III}B^{V}$ // *ФТП*, **22**(1), сс. 3-16 (1988).

N.V. Ganina, V.A. Shmugurov, V.I. Fistul'

Enthalpy Formation of an Antistructural Defect in Compounds $A^{III}B^{V}$

'M.V. Lomonosov' Moscow State Academy of Thin Engineering Chemistry

The settlement estimate of an enthalpy formation of an antistructural defect (ASD) in linkings $A^{III}B^{V}$, grounded on a method of the molecular orbitals, applied by us earlier in [1,2] for evaluation of an enthalpy formation of monovacancies in crystals A^{IV} and $A^{III}B^{V}$ is lead.