ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 269-270

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 269-270

УДК 621.794'4

ISSN 1729-4428

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

Квантово-химическое определение энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$

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

Методом молекулярных орбиталей рассчитаны значения энтальпий и энтропий образования моновакансий и этальпий образоваия парных дефектов-дефектов Шоттки в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита. В расчетах учтена деформация кристаллической решетки вокруг дефекта.

Ключевые слова: дефекты Шоттки, соединения $A^{III}B^{V}$, структура сфалерита, энтальпия, энтропия.

Стаття поступила до редакції 10.01.2006; прийнята до друку 15.02.2006

Моновакансии в соединениях $A^{III}B^{V}$ могут быть двух типов: катионные и анионные В нейтральном состоянии катионная вакансия V_A содержит 5 электронов, анионная вакансия V_B – 3 электрона. Очевидно, что при расчете энергетических характеристик вакансий следует принимать во внимание тот факт, что соседями вакансий в этих соединениях являются атомы другого компонента. Поэтому для расчета энергий связи катионных и анионных вакансий с окружающими атомами решетки принимают соответственно E_{CBVIII} и E_{CBVV}, выражения для которых записаны в виде формул (18) и (19) нашей предыдущей статьи [1].

Интегралы перекрывания S определяются также как в [1] по формуле:

$$S = ¼(S(s,s) + 4/\sqrt{2}(S(s,p_\sigma) + 2S(p_\sigma p_\sigma) \quad (1)$$

где первые три слагаемых характеризуют σ-перекрытие, а последнее π-перекрытие соседних АО, указанных в скобках.

Наибольшую трудность в рассматриваемом случае представляет оценка параметра k,

Так как расчет по формуле (30), приведенной в статье [1] дает значение k совершенного кристалла $A^{III}B^{V}$ с чередующимися атомами А и В, в то время как вакансия V_A в нашем приближении рассматривается как 4 атома В, а вакансия V_B – как 4 атома А.

Использование одного и того же значения k, например, получаемого из формулы (30) в статье [1] для трех- и пятиэлектронных систем приводит к неверным результатам, например, $H_{VA} \cong 0$. Поэтому мы приняли допущение, что k зависит также от числа электронов, участвующих в связывании, т.е. от группы элементов в периодической системе. Далее мы предположили, что k связано с количеством электронов системы линейно. Положим $k_0 = 1$ и аппроксимируя k(n) прямой, получим:

$$k_n = 1 + ¼ (k_4 - 1) n. \quad (2)$$

Отсюда следует:

$$(k_3 - 1) : (k_4 - 1) : (k_5 - 1) = 3: 4: 5 \quad (3)$$

В статье [1] нами опубликованы значения k_4 (таблица 1), по которым, пользуясь соотношением (3) легко найти соотношения

$$(k_3 - 1) = 3/4 (k_4 - 1), \quad (4)$$

$$(k_5 - 1) = 5/4 (k_4 - 1). \quad (5)$$

Для последующих вычислений необходимо знать E – энергию гибридных орбиталей атомов, окружающих вакансию и S – интегралы перекрывания орбиталей вакансии.

Так же как и в [1] энергия E вычислялась по формуле

$$E = (E_S + E_P) / 4, \quad (6)$$

где E_S и E_P приведены в [2] и соответственно представляют энергию s – АО и p – АО атома.

Интегралы перекрывания имеют вид

$$S = [S(s,s) + 4S(s,p_\sigma)/\sqrt{2} + 2S(p_\sigma,p_\sigma) + S(p_\pi,p_k)]/4, \quad (7)$$

где первые три слагаемые характеризуют σ-перекрытие, а последнее – π-перекрытие соседних АО, указанных в скобках. Значения табулированных интегралов перекрывания в (7), вычисленные по слэтеровским функциям приведены в [3].

По величинам E, S, k мы расчитали энтальпии образования моновакансий в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^{V}$. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Энтальпии образования вакансий в соединениях $A^{III}B^{V}$ (расчетные данные)

Полупро-водник	Наша работа		По даным [4]		По даным [5]	
	V_{III}	V_V	V_{III}	V_V	V_{III}	V_V
GaP	2,17	1,68	2,98	2,64	2,5	1,6
InP	2,40	2,20	3,04	2,17	1,5	1,8
GaAs	2,63	1,35	2,59	2,59	1,6	2,0
InAs	2,04	1,72	2,61	2,67	1,4	1,8
GaSb	1,47	1,14	2,03	2,56	1,8	1,7
InSb	1,91	1,34	2,12	2,12	1,2	1,4

Выводы

1. Энтальпии образования моновакансий в соединениях III-V составляют величину 1-3 эВ, что указывает на большую концентрацию их в этих соединениях.
2. Энтальпии $V_B<V_A$ и поэтому можно ожидать, что вакансии компонента III содержатся в большем количестве по сравнению с вакансиями компонента B, что действительно обнаружено для ряда соединений III-V [6,7]. Следствием этого будет сдвиг области гомогенности этих соединений в сторону компонента III, что и наблюдается на опыте [7].
3. Из расчитанных нами данных нетрудно получить энтальпии образования дефектов Шоттки (парных дефектов), как V_A+V_B, что еще предстоит проверить экспериментально в будущем.

[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] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел.* Физика химической связи, М., Мир, (1983).

[3] С.С. Бацанов, Р.А. Звягина. *Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов.* М., МГУ. (1969).

[4] J.A. Van Vechten // *J. Electrochem. Soc.*, **22**, p. 419 (1975).

[5] V.T. Bublik // *Phys. St. Sol. (a)*, **45**, p. 543 (1978).

[6] А.Я. Нашельский. *Технология полупроводниковых материалов.* М., Металлургия, 336 с. (1987).

[7] С.С. Стрельченко, В.В. Лебедев, *Соединения A^3B^5*. Справочник., М., Металлургия, 144 с. (1984).

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

Quantum-Chemical Definition of the Enthalpy Formation Monovacancies in Semiconducting Compounds $A^{III}B^{V}$

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

The method of the molecular orbitals calculates values enthalpies and entropies of formation monovacancies and enthalpies formations of conjugate imperfections-defects of Schottky in semiconducting compounds $A^{III}B^{V}$ with structure blende. In calculations the strain space lattice around of an imperfection is considered.