

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

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

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

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

Ключевые слова: энтальпия, энтропия, дефекты Шоттки.

Статья поступила до редакції 19.09.2004; принята до друку 24.11.2004.

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 $E_{CBV_{III}}$ и E_{CBV_V} , выражения для которых записаны в виде формул (18) и (19) нашей предыдущей статьи [1].

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

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

где первые три слагаемых характеризуют σ -перекрывание, а последнее π – перекрывание 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 A и B , в то время как вакансия V_A в нашем приближении рассматривается как 4 атома B , а вакансия V_B – как 4 атома A . Использование одного и того же значения k , например, получаемого из формулы (30) в статье [1] для трех- и пяти-электронных систем приводит к неверным результатам, например, $N_{V_A} \cong 0$. 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:

$$k_n = 1 + \frac{1}{4}(k_4 - 1)n \quad (2)$$

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

$$(k_3 - 1) = \frac{3}{4}(k_4 - 1), \quad (4)$$

$$(k_5 - 1) = \frac{5}{4}(k_4 - 1). \quad (5)$$

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

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 $S = [S(s,s) + 4S(s,p_\sigma)/\sqrt{2} + 2S(p_\sigma p_\sigma) + S(p_\pi p_\pi)]/4$, (7) где первые три слагаемые характеризуют σ – перекрывание, а последнее – π – перекрывание соседних АО, указанных в скобках. Значения табулированных интегралов перекрывания в (7), вычисленные по слэтеровским функциям приведены в [3].

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

Выводы

Из наших данных следуют следующие выводы:

1. Энтальпии образования моновакансий в соединениях III-V составляют величину 1-3 эВ, что

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

Полупроводник	Настоящая работа		По данным [4]		По данным [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

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 рассчитанных 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. // *Physics and chemistry of solid state* **5**(3) p. 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 перекрытия и проблема эффективных зарядов*, М., МГУ. (1969)
- [4] J.A. Van Vechten // *J. Electrochem. Soc.*, **22**, p.419. (1975)
- [5] V.T. Vublik // *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. Fistulj

Quantum-Chemical Determination of Enthalpy of Monovacancy Formation in $A^{III}B^V$ Semiconductor Compounds

'M.V. Lomonosov' Moscow State Academy of Thin Chemical Technology,
SSU (Russia, Moldova Branch)

By method of molecular orbitals the value of enthalpies and entropies of formation of monovacancies and enthalpies of formation of twin defects by Schottky in A^{III}B^V semiconductor compounds with structure of blende is calculate. In calculations the strain of a crystal lattice around of flaw is taken into account.