

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

## Квантово-химический метод определения энтальпии образования моновакансий в полупроводниках

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

Методом молекулярных орбиталей рассчитаны значения энтальпий образования моновакансий в алмазоподобных полупроводниках  $A^{IV}$ . Отмечено хорошее согласие с опубликованными ранее теоретическими значениями энтальпий, найденными другими методами и с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** энтальпия, моновакансии, алмазоподобные полупроводники.

*Статья поступила до редакції 17.05.2004; прийнята до друку 30.08.2004.*

Несмотря на успешные предсказания термодинамических свойств вакансий в полупроводниках [1-3], чисто теоретические расчеты требуют значительных вычислительных усилий и поэтому они проведены в основном только для полупроводников со структурой алмаза. Наиболее точный расчет выполнен на основе метода молекулярных орбиталей в [4] для вакансии германия. В полупроводниковых соединениях, теоретические расчеты известны лишь для некоторых соединений: CaAs, JnSb [5] и ZnTe, CdTe, HgTe [6]. Все они основаны на допущениях Свелина.

Свелин описывал возникающую связь между атомами соединения и вакансией с помощью парного потенциала Моррзе [7].

Параметры такого потенциала выбирались исходя из упругих свойств материала и энергии связи  $D$ . Возникающая, в результате сближения атомов окружающих вакансию, деформация решетки также описывалась потенциалом Морзе

Далее Свелин минимизировал сумму двух вкладов: уменьшение общей энергии при объединении четырех атомов первой координационной сферы вокруг вакансии и увеличения энергии при растяжении связей в более удаленных сферах. Эта минимизация и определяла равновесную конфигурацию системы, на основе которой рассчитывалась энергия образования вакансии.

Для определения термодинамических свойств вакансий других соединений имеются только косвенные оценки с использованием экспериментальных зависимостей [8,9]

В настоящей работе, мы применили полуэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО) и рассчитали энтальпию образования

моновакансий в  $A^{IV}$  и в полупроводниковых соединениях  $A^{III}B^V$ .

Энтальпии образования нейтральных вакансий в полупроводниках

рассчитывались по формуле:

$$H_v = 2D - E_{св} + E_{деф.}, \quad (1)$$

где  $E_{св}$  – энергия образования новых связей,  $E_{деф}$  – энергия деформации решетки.

Чтобы определить степень искажения решетки необходимо найти такое положение атомов, при котором величина  $H_v$  была бы минимальна. Однако, как будет показано ниже, вклад релаксации в  $H_v$  мал и поэтому сначала будет рассмотрен расчет без учета деформации решетки. При этом были приняты следующие основные допущения:

Электронная структура вакансии рассматривалась в соответствии с моделью молекулы дефекта.

При расчете полной энергии связывающих орбиталей использовались приближения: расширенного метода Хюккеля (PMX).

Эти предположения были приняты для упрощения вычислительной процедуры. Строгие неэмпирические расчеты электронных свойств вакансии из-за колоссальных вычислительных трудностей не обладают достаточной надежностью и обязательно содержат те или иные допущения [10-17], поэтому целесообразность их применения не всегда оправдана. Причем в ряде случаев полуэмпирическая схема расчета оказывается предпочтительной, поскольку используемые эмпирические параметры отражают эффекты, которыми пренебрегают в неэмпирических вычислениях.

Вакансия моделировалась электронной системой,

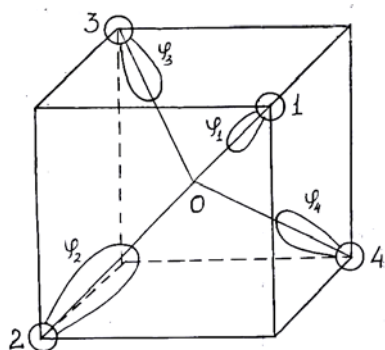


Рис. 1. Модель вакансии в приближении «дефектной молекулы»

изображенной на рис. 1.

Поскольку в тетраэдрических структурах электроны находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, предполагалось, что исходные волновые функции атомов, окружающих дефект, представляют собой  $sp^3$ -гибридные атомные орбитали (АО), центрированные на соответствующих атомах. Пусть  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$   $sp^3$ -гибридные орбитали «дефектной молекулы», направленные соответственно от атомов 1, 2, 3, 4 к центру вакансии (точка 0). Такая система имеет группу симметрии  $T_d$  и; следовательно, можно построить следующие базисные функции (молекулярные орбитали), соответствующие неприводимым представлениям  $A_1$  и  $T_2$  группы  $T_d$ :

$$\Psi_A = \frac{1}{2\sqrt{(1+3S)}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4), \quad (2)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{2\sqrt{(1-S)}} \times \begin{cases} \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 \\ \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 \\ \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 \end{cases}, \quad (3)$$

где  $S = \left\langle \frac{\varphi_i}{\varphi_j} \right\rangle$  ( $i \neq j$ ) – интеграл перекрывания двух

орбиталей «дефектной молекулы». Коэффициенты перед атомными орбиталями представляют собой нормировочные множители.

Таким образом, мы построили 4 независимые линейные комбинации, ортогональные друг к другу. Схема энергетических уровней такой системы представляет собой однократно вырожденное состояние А с энергией  $E_A$  и трехкратно вырожденное состояние Т с энергией  $E_T$  (рис. 1). Волновые функции, соответствующие этим состояниям, даны формулами (2) и (3).

Задача нахождения основного состояния  $n$ -электронной системы в адиабатическом приближении сводится к решению уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4)$$

где  $\Psi$  – волновая функция; основного состояния, а  $H$  – гамильтониан системы включающей в себя три вида взаимодействий:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla^2}{2} (i) + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \frac{1}{r_{i,j}}, \quad (5)$$

Первое слагаемое представляет собой оператор кинетической энергии электронов, второе слагаемое – оператор взаимодействия электронов ( $i$ ) и ядер ( $\alpha$ ), третье слагаемое представляет собой оператор электростатического отталкивания электронов ( $i, j$ ). Если мы ищем полную энергию системы, включающую в себя электроны, двигающиеся в поле фиксированных ядер (атомных остовов), то к найденной энергии необходимо добавить дополнительный член, учитывающий ядерное отталкивание. В соответствии с вариационным принципом, энергия нормированной  $\Psi$  может быть рассчитана по формуле:

$$E = \langle \Psi^* \hat{H} \Psi \rangle, \quad (6)$$

Исходя из (2) и (3), найдем энергии А и Т состояний:

$$E_A = \frac{h_{ii} + 3h_{ij}}{1 + 3S_{ij}}, \quad (7)$$

$$E_T = \frac{h_{ii} - h_{ij}}{1 - S_{ij}}, \quad (8)$$

где  $h_{ii} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle$ ,  $h_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$  – матричные элементы гамильтониана. Воспользовавшись приближением РМХ, можно записать:

$$h_{ii} = E_i, \quad (9)$$

$$h_{ij} = kS_{ij} \frac{E_i + E_j}{2}, \quad (10)$$

Где  $E_i$  – энергия  $sp^3$ -гибридной орбитали  $i, k$  – коэффициент пропорциональности. Окончательно выражения для энергии состояний «дефектной молекулы» примут вид:

$$E_A = E \frac{1 + 3kS}{1 + 3S}, \quad (11)$$

$$E_T = E \frac{1 - kS}{1 - S}, \quad (12)$$

Мы будем рассматривать вакансии в  $A^{IV}$ , т.е. системы, состоящие из 3-х, и 4-х электронов. Электроны должны размещаться на уровнях вакансии в соответствии с принципом Паули.

Полная электронная энергия молекулы в РМХ представляет собой сумму энергий заполненных орбиталей:

$$E_T = \sum_i g_i E_i, \quad (13)$$

где  $g_i$  – числа заполнения  $i$  МО.

В действительности, при строгом квантово-химическом подходе при расчете полной энергии необходимо из суммы орбитальных энергий вычесть энергию взаимодействия между электронами, учитывающуюся дважды в (13). Для случая вакансии имеем:

$$E_{v_{III}} = 2E_A + 3E_T, \quad (14)$$

$$E_{v_{IV}} = 2E_A + 2E_T, \quad (15)$$

$$E_{v_V} = 2E_A + E_T, \quad (16)$$

Чтобы рассчитать изменение энергии, при образовании новых связей вакансии примем, что сразу после удаления нейтрального атома оставшиеся электроны находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии, не перекрываясь друг с другом, а образование новых связей понижает энергию системы на величину  $E_{св}$ . Выигрыш энергии при образовании новых связей можно записать:

$$E_{св} = nE - 2E_A - (n - 2)E_T, \quad (17)$$

где  $n$  – число электронов системы.

Подставляя (11) и (12), получаем окончательно:

$$E_{св_{v_{III}}} = E_v(1 - k) S \left( \frac{6}{1 + 3S} - \frac{3}{1 - S} \right) \quad (18)$$

$$E_{св_{v_{IV}}} = E_{IV}(1 - k) S \left( \frac{6}{1 + 3S} - \frac{2}{1 - S} \right) \quad (19)$$

$$E_{св_{v_V}} = E_{III}(1 - k) S \left( \frac{6}{1 + 3S} - \frac{1}{1 - S} \right) \quad (20)$$

По этим формулам можно рассчитать энергию образования новых связей вакансии, и, следовательно, по (1) найти саму величину  $H_V$ .

Для расчета  $H_V$  необходимо знать три величины:

$E$  – энергию гибридных орбиталей атомов, окружающих вакансию,  $S$  – интеграл перекрывания орбиталей вакансии,  $k$  – константу РМХ.

Энергия  $E$  рассчитывается, исходя из следующих соображений:

пусть  $E_s$  – энергия,  $s$  – АО,  $E_p$  – энергия р-АО атома.  $sp^3$ -орбиталь можно записать как линейную комбинацию атомных орбиталей:

$$\varphi = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \quad (21)$$

Тогда

$$E = \langle \varphi | h \varphi \rangle = \frac{E_s + 3E_p}{4}. \quad (22)$$

В расчетах использовались значения  $E_s$  и  $E_p$ , приведенные в [19].

Другой набор параметров  $E_s$  и  $E_p$ , оцененных из спектральных характеристик, приведен в [20-23]. Определенные по разным методикам значения  $E_s$  и  $E_p$  могут отличаться друг от друга, однако, ввиду грубости приближений метода точность их расчета не имеет существенного значения.

Интегралы перекрывания (ИП) рассчитывались по таблицам Бацанова и Звягиной [23] в стандартной системе координат. При этом для перехода от систем местных координат к системе стандартных координат использовались матрицы поворота. Окончательное выражение для интеграла перекрывания  $S$  имеет вид:

$$S = \frac{1}{4} (S(s,s) + \frac{4}{\sqrt{2}} S(s,p_\sigma) + 2S(p_\sigma p_\sigma) + S(p_\pi p_\pi)), \quad (23)$$

где первые три слагаемых характеризуют  $\sigma$  – перекрытие, а последнее  $\pi$ -перекрытие соседних АО, указанных в скобках. Значения табулированных интегралов перекрывания в (23, вычисленные по слэтеровским функциям, приведены в [23]). Приведенный эффективный заряд оценивался по схемам, предложенным Слэтером и Бацановым. За основу для расчета взяли слэтеровские данные [23].

Параметр  $k$  в схеме РМХ подбирается путем подгонки требуемых характеристик системы к экспериментальным значениям. Обычно величина  $k$  составляет около 1,67 для  $s$ -орбиталей и 2,00 для  $p$ -орбиталей [20]. Для алмаза «хорошим» значением  $k$  считается 1,75 [18].

Поскольку в нашей расчетной схеме параметр  $k$  входит в виде множителя  $(k - 1)$ , то его определение становится очень важным для количественного расчета. Мы сделали предположение, что параметр  $k$  должен являться характеристикой материала и отражать взаимодействие электронов системы как в идеальной решетке, так и в случае присутствия дефекта.

Рассмотрим вакансию в полупроводниках со структурой алмаза. Пусть эта 4-х электронная система характеризуется величиной  $k_4$ . Так как в нашей модели основную роль играет энергия химической связи, очевидно, следует выбрать  $k_4$  таким образом, чтобы значение  $D$ , рассчитанное теоретически для соответствующего бездефектного кристалла, совпадало с экспериментальным. Для этого необходимо в рамках принятого приближения оценить  $k$  для модели «недефектной молекулы», отвечающей совершенному кристаллу. Таким образом, построим 5-атомный «кластер», поместив атом в точку 0 (рис. 1), рассчитаем энергию связи такого «кластера» и, приравняв ее экспериментальному значению  $D$ , оценим  $k_4$ . Рассмотрим процесс, который условно назовем образованием квазиантиструктурного дефекта в кристалле  $A^{IV}$ . Термин «квазианти-структурный» здесь употребляется для того, чтобы использовать в нашей будущей работе эту же схему для расчета энтальпии образования антиструктурного дефекта в соединении АВ.

Для этого необходимо определить следующие энергетические вклады:

Затраты энергии на разрыв 4-х связей при удалении атома. Их мы принимаем равными  $4D$ .

Перенос атома на поверхность с образованием 2-х связей. При этом высвобождается энергия  $2D$ .

Разрыв 2-х связей на поверхности для переноса другого атома в образовавшийся вакантный узел. Затрачивается энергия  $2D$ .

Энергия, выделяемая при образовании новых связей  $E_{нс}$ .

Таким образом:

$$H_A = 4D - 2D + 2D - E_{nc} = 4D - E_{nc} \quad (24)$$

Для элементарного полупроводника  $A^{IV}$   $H_A = 0$  и  $4D = E_{nc}$ . Величину  $E_{nc}$  можно вычислить как разность двух состояний системы:  $E_1$  – энергия изолированного атома (иона) и дефектной молекулы с несвязанными электронами. Для  $A^{IV}$ :

$$E_1 = 2E_s + 2E_p + 4E \quad (25)$$

$E_2$  – состояние, соответствующее 5-атомной (недефектной) «молекуле», данном случае отвечающей идеальной структуре кристалла:

$$E_2 = E_{св} + \Delta E_{кул} \quad (26)$$

$$E_{св} = 8E \frac{1 + kS_1}{1 + S_1} \quad (27)$$

Вывод этой формулы будет приведен в будущем в нашей статье, посвященной антиструктурным дефектам.

$S_1$  – интеграл перекрытия  $sp^3$ -гибридных орбиталей, направленных друг к другу. Слагаемое  $\Delta E_{кул}$  описывает дополнительные энергетические затраты, связанные с отталкиванием атомных остовов. Эта величина численно равна разности между энергией отталкивания атомных остовов 5-атомного кластера (взаимодействие центрального атома с соседним и плюс взаимодействие соседних атомов друг с другом) и энергией 4-х атомного кластера (взаимодействие только между соседними атомами). Таким образом,  $\Delta E_{кул}$  можно вычислить как взаимодействие центрального атомного остова (иона) с окружением. В данном случае, если взаимодействие центрального атомного остова с одним из соседних атомов обозначить как  $\Delta E_{кул01}$ , то

$$\Delta E_{кул} = 4E_{кул01} \quad (28)$$

При расчете  $\Delta E_{кул01}$  мы учитывали, что наша система является в целом незаряженной. Центральный атомный остов имеет заряд +4, каждый из окружающих атомных остовов имеют каждый эффективный средний заряд +1: каждые 3 электрона 4-х атомов окружения, не входящие в структуру «недефектной молекулы» как бы экранируют соответствующий атомный остов с зарядом +4. Таким образом, суммарный положительный заряд всех остовов кластера составляет +8 и компенсирует заряд 8-ми электронов, входящих в систему. Следовательно:

$$4 E_{кул01} = \frac{Z_A Z_B}{Ed r_{AB}} = 27,2 \frac{4 \cdot 1}{Ed \left( \frac{d_0}{0,529} \right)} \quad (29)$$

где  $\Delta E_{кул01}$  выражена в эВ,  $d_0$  – межатомное расстояние в идеальной решетке (Å),  $Ed$  – константа экранировки. Введение параметра  $Ed$  может быть объяснено тем, что полная энергия в РМХ всегда завышена на определенную величину, характеризующую отталкивание электронов друг от

друга. Кроме того, необходимо учесть, что рассматриваемый; кластер существует не изолированно, а как фрагмент структуры кристалла. Поэтому введение величины  $Ed > 1$  должно компенсировать указанные эффекты. При оценке параметра  $k$  и сравнении рассчитанных  $H_V$  с более точными расчетами и экспериментом (например, [4]) выяснилось, что для хорошего совпадения величину  $Ed$  нужно выбрать близкой к величине диэлектрической проницаемости вещества  $E_{диэл}$ . Такой подход неоднократно использовался при расчете кулоновского взаимодействия заряженных центров в полупроводниках. В дальнейших расчетах мы принимали  $Ed = E_{диэл}$ . Исключение составил только случай вакансии алмаза.

Таким образом получаем:

$$4D = 2E_s + 2E_p + 4E - 8E \frac{1 + kS_1}{1 + S_1} - 4E_{кул01} \quad (30)$$

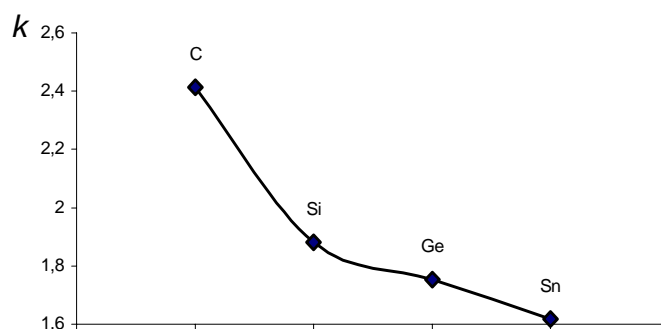
Используя табличные данные из [19], мы вычислили коэффициент  $k$  для C, Si, Ge, Sn. Результаты приведены в табл. 1.

Полученные значения  $k$  находятся в разумных пределах за исключением  $k$  для алмаза. Если мы построим зависимость  $k$  от главного квантового числа валентных электронов системы (т.е. от периода элемента в периодической таблице), то значения для Si, Ge, Sn хорошо укладываются на прямую (рис.2) Аппроксимируя ее для случая алмаза, получим

**Таблица 1**  
Значения коэффициента  $k$  для элементов IV группы

Элемент	C	Si	Ge	Sn
$k$	2,41	1,88	1,75	1,61

значение  $k = 2,01$ . Очевидно, слишком большое значение  $k$  явилось следствием допущения  $E_d = E_{диэл}$  (для случая алмаза  $E_{диэл}$  мала, что приводит к очень большому значению величины кулоновского вклада  $\Delta E_{кул}$ ).



**Рис. 2.** Коэффициент  $k$  для элементов IV группы.

Зная значения  $E$ ,  $S$  и  $k$  мы рассчитали энтальпию образования моновакансий для полупроводников  $A^{IV}$  (табл. 2).

Полученные значения хорошо согласуются с литературными теоретическими и экспериментальными данными [24-30].

Таким образом, используя довольно простые приближения, мы смогли с помощью несложных вычислений рассчитать энергию образования моновакансий в алмазоподобных кристаллах.

**Таблица 2**  
Теоретические значения энтальпии образования вакансий в полупроводниках  $A^{IV}$

Кристалл	C	Si	Ge	Sn
$H_{V, \text{эВ}}$	4,35	2,68	2,19	1,86

- [1] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. М., Мир. 656 с. (1969).
- [2] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках*. Физматлит, М. 352 с. (1997).
- [3] Д. Корбетт, Ж. Бургуэн. Дефектообразование в полупроводниках // В кн.: *Точечные дефекты в твердых телах*. М., Мир. сс. 9-100 (1979).
- [4] С.И. Hwang, L.A.K. Watt. Calculation of the Formation Energy of a Schottky Defect in Germanium // *Phys. Rev.*, **171**(3), pp. 958-969 (1968).
- [5] В.Д. Вернер, Д.К. Ничуговский. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и антимониде индия // *ФТП*, **7**, Вып. 10, сс. 2012-2013 (1973).
- [6] F. Bailly. Energies of Formation of Metal Vacancies in II-IV Semiconducting Tellurides (HgTe, CdTe, ZnTe) // *Phys. St. Sol.*, **25**(1), pp. 317-322 (1968).
- [7] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. *Механизм образования и миграции дефектов в полупроводниках*. М., Физматлит, 368 с. (1981).
- [8] J.A. Van Vechten. Simple Theoretical Estimates of the Schottky Constants and Virtual-Enthalpies of Single Vacancy Formation in Zinc-Blende and Wurtzite Type Semiconductors // *J. Electrochem. Soc.*, **122**(3), pp. 419-422 (1975).
- [9] V.T. Bublik. The Mean Square Atomic Displacements and Enthalpies of Vacancy Formation in Some Semiconductors // *Phys. St. Sol.(a)*, **45**(2), pp. 543-548 (1978).
- [10] М. Ланно, Ж. Бургуэн. *Точечные дефекты в полупроводниках*. Теория. М., Мир. 264 с. (1984).
- [11] R.J. Lin-Chung, T.L. Reinecke. Theoretical Study of native defects in III-V Semiconductors // *Phys. Rev. B.*, **27**(2), pp. 1101-1114 (1983).
- [12] J. Van der Rest, P. Pecheur. Tight binding calculation of orbital relaxation and hopping integral modifications around vacancies and antisite defects in GaAs // *Journ de Phys.*, **44**(11), pp. 1297-1305 (1983).
- [13] А.Ш. Махмудов, М.К. Адидов, З.М. Хакимов, А.А. Левин. Локализованные состояния дефектов в кристаллах  $A^{III}B^V$  по данным расчета методом функций Грина // *ФТП*, **19**, Вып. 11, сс. 1946-1953 (1985).
- [14] В.К. Баженов, Д.Л. Кардашов, А.В. Нахабин. Электронные уровни нейтральных вакансий в полупроводниках  $A^{III}B^V$  // *ФТП*, **20**, Вып. 1, сс. 113-117 (1986).
- [15] W. Kühn, R. Strehlow, M. Hanke. Self-Consistent Tight-Binding Investigation of Chemical Trends for Native Defects in III-V Semiconductors // *Phys. St. Sol. (b)*. **141**(2), pp. 541-557 (1987).
- [16] G.A. Baraff, M. Schlüter. Electronic Structure, Total Energies and Abundances of The Elementary Point Defects in GaAs // *Phys. Rev. Lett.*, **55**(12), pp. 1327-1330 (1985).
- [17] В.В. Немошкаленко, Ю.Н. Кучеренко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела: Электронные состояния в неидеальных кристаллах*. Киев, Наукова Думка. 295 с. (1986).
- [18] M. Lannoo. Credibility of different calculational schemes for defects in semiconductors - their power and their limits // *J. Phys. C.: Sol. St. Phys.*, **17**(18), pp. 3137-3156 (1984).
- [19] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи*. Мир, М. (1983).
- [20] И.Б. Берсукер. *Электронное состояние и свойства координационных соединений: Введение в теорию*. Химия, Л. 288 с. (1986).
- [21] О.П. Чаркин, Г.В. Бобыкина, М.Е. Дяткина. Орбитальные потенциалы ионизации атомов и ионов в валентных конфигурациях. // В кн.: *Строение молекул и квантовая химия*. Наукова Думка, Киев. сс. 155-175 (1970).
- [22] В.А. Губанов, В.П. Жуков, А.О. Литинский. *Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии*. Наука, М. 219 с. (1976).
- [23] С.С. Бананов, Р.А. Звягина. *Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов*. М. Т.2. (1969).
- [24] R.A. Swalin. Theoretical calculation of the enthalpies and entropies of diffusion and vacancy formation in semiconductors // *J. Phys. Chem. Sol.*, **18**(4), pp. 290-296 (1961).

- [25] G.M. De'Manari, L. Gabba, F. Gnisiano, G. Mambriani. Energy of vacancy formation in semiconductors // *Phys. St. Sol. (a)*, **34**(1), p. 95 (1976).
- [26] K.H. Bennemann. New Method for Treating Lattice Point Defects in Covalent Crystals // *Phys. Rev.*, **137**(5)A, pp. A1497-A1514 (1965).
- [27] T. Soma, A. Morita. Perturbation Theory of Covalent Crystals. III: Calculation of Formatic and Migration Energies of a Vacancy in Si and Ge // *J. Phys. Soc. Japan*, **32**(2), pp. 357 (1972).
- [28] R.A. Logan. Thermally Induced Acceptors in Germanium // *Phys. Rev.*, **101**, pp. 1455-1459 (1956).
- [29] A. Hiraki. Experimental Determination of Diffusion and Formation Energies of Thermal Vacancies in Germanium // *J. Phys. Sol. Japan*, **21**(1), pp. 34-41 (1966).
- [30] L. Elstner, W. Kamprath. Quenched-in Levels in p-Type Silicon // *Phys. St. Sol.*, **22**(2), pp. 541-547 (1967).

N.V. Ganina, V.A. Schmugurov, V.I. Fistul

## **Quantum-Chemical Method Determining of Enthalpy of the Creating Monovacancy in Semiconductors**

*'M.V. Lomonosov' Moscow State thin chemical technology Academy; SGU (Russia, Moldova Dept.)*

Dependence between size of components filler, its form and distribution for sizes, concentration, degree of the grafitation, thermal conductivity of components of the filler and thermal conductivity of composite material based on polytetrafluorineethylene and aromatic polyamide are explored. Theoretical analyse of results calculations of thermal conductivity of composite materials with different fillers using Maksvel-Eiken, Odelevsky, Dulnev and Nilsen's formulas are made.