——— МОДЕЛИРОВАНИЕ ——

УДК 519.7+544.27

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АТОМОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ В НЕУПОРЯДОЧЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. С. М. Асадов^{1, 2, *}

¹Научно-исследовательский институт "Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия", Баку, Азербайджан ²Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерства науки и образования

Азербайджана, Баку, Азербайджан *E-mail: salim7777@gmail.com Поступила в редакцию 30.12.2023 г. После доработки 01.02.2024 г. Принята к публикации 05.02.2024 г.

Теория функционала плотности (DFT) с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA) позволила оптимизировать кристаллическую структуру, рассчитать параметры решетки и зонную структуру полупроводниковых соединений TlMS₂ (M = Ga, In) с моноклинной структурой (пространственная группа C2/c, N 15). DFT-расчеты структуры соединений были расширены с использованием двух обменно-корреляционных функционалов GGA-PBE и GGA + U(U - кулоновский параметр) со значением U - J = 2.1 эВ (эффективный параметр взаимодействия). Методом молекулярной динамики (MД) рассчитаны коэффициенты термодиффузии (D_{α}) атомов отдельных типов (α), т.е. атомов таллия, галлия, индия и серы вблизи температуры плавления соединения TlMS₂. Значения D_{α} атомов TlMS₂ получены в приближении локальной нейтральности с использованием канонического ансамбля *NVT* MD. Значения D_{α} атомов были скорректированы с учетом среднеквадратичных смещений атомов при заданных времени и температуре. Построены зависимости $D_{\alpha} = f(1 / T)$ атомов TlMS₂, описываемые законом Аррениуса. Рассчитана энергия активации диффузии атомов.

Ключевые слова: полупроводниковые тройные соединения, слоистая структура, TlGaS₂ и TlInS₂, DFT GGA, молекулярная динамика, канонический ансамбль *NVT* MD, коэффициент диффузии, жидкое состояние

DOI: 10.31857/S0544126924020021

1. ВВЕДЕНИЕ

Диффузионные процессы широко используются на различных этапах технологии изготовления полупроводниковых приборов. В ходе технологических операций происходит диффузионное перераспределение атомов и примесей, введенных в полупроводник. Учитывая это, диффузия играет решающую роль в фундаментальных исследованиях и практическом применении полупроводников.

Известно, что агрегатное состояние может оказывать существенное влияние на диффузию атомов в многокомпонентных полупроводниковых приборов привело к тому, что технологические процессы характеризуются кратковременностью. При этом в МП возникают неравновесные условия; например, может произойти нарушение кристаллической структуры полупроводника и отклонение от равновесия в квазихимических реакциях между структурными компонентами МП. Это приводит к образованию неравновесных концентраций собственных точечных дефектов, контролирующих диффузию в МП. Ранее был изучен случай больших диффузионных длин частиц, когда в полупроводниках выполняется условие локальной электронейтральности. Однако случай малых диффузионных длин и высоких температур, когда в МП нарушается локальная электронейтральность, изучен слабо.

Низкоразмерные полупроводниковые системы широко исследуются, в частности, в физической химии, микро- и наноэлектронике. К таким материалам относятся бинарные и тройные сульфиды, например TIMS₂ (M = Ga, In) [1–4]. Материалы на основе TIMS₂ обладают значительной фото-, магнито- и термочувствительностью [5–14].

Улучшение физико-химических свойств полупроводниковых материалов связано, в частности, с успехами современной технологии, физической химии и химической физики. Изучение физических явлений, таких как транспорт частиц, позволяет управлять структурой и превращениями химических веществ. Характеристики явлений переноса и механизмов взаимодействия частиц расширяют возможности управления свойствами в многокомпонентных системах.

Однако электронная и атомно-молекулярная структуры химических частиц в T1MS₂ изучены слабо [15]. Анализ влияния среды отжига на диффузию легирующих примесей в этих материалах скуден, и ряд вопросов, в частности связанных с диффузионными процессами, остался неизученным. Это может быть связано, в частности, с трудностями решения задач химической динамики, т.е. с изменениями во времени энергетических и структурных характеристик частиц таких систем. Параметры транспортных явлений позволяют улучшить характеристики и определить быстродействие приборов. К таким явлениям относятся диффузия частиц и протекание тока в материалах.

Кристаллическое соединение TlGaS₂ имеет несколько модификаций, в том числе моноклинную структуру (пространственная группа C2/c, № 15) [9]. TlGaS₂ может быть использован как фоточувствительный материал в фотонике, оптике, нанои микроэлектронике [2, 5]. По данным дифференциально-термического анализа температура плавления TlGaS₂ составляет ~ 1170 K [8]. Соединение TlInS₂ также имеет несколько модификаций, в том числе моноклинную слоистую структуру (C2/c, № 15) [15].

Однако в известных работах по транспорту в $T1MS_2$ зависимость коэффициента диффузии от температуры осталась неучтенной. Это критично для полупроводниковых материалов в широком диапазоне рабочих температур и длительности облучения. В связи с вышеизложенным актуальным является исследование электронной структуры и диффузии частиц в низкоразмерных системах на основе $T1MS_2$. Цель работы — первопринципный расчет структуры и молекулярно-динамическое (МД) моделирование коэффициента атомной диффузии вблизи температуры плавления $T1MS_2$ (M = Ga, In).

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В данном исследовании для квантово-механических расчетов использовался метод теории функционала плотности (DFT). Кристаллическая структура TIMS₂ (пространственная группа C2/c, № 15) была оптимизирована с использованием функционала в приближении обобщенного градиента (GGA) с помощью программы ATK [3, 4]. В качестве валентных электронных конфигураций использовались T1 — [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, Ga — [Ar] $3d^{10}4s^24p^1$, In — [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$ и S — [Ne] $3s^23p^4$ соответственно. DFT-расчеты энергии суперъячеек

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 2 2024

TlMS₂ проводились методом численного интегрирования путем генерации *k*-точек по зоне Бриллюэна с использованием метода Монкхорста — Пака. Релаксация параметров решетки и положений атомов кристалла проводилась до тех пор, пока силы, действующие между атомами, не стали менее 0.05 эВ/нм. Максимальное значение тензора механических напряжений в суперъячейке составляло $\leq 0.1 \text{ мэB/Å}^3$. Порог кинетической энергии 500 эВ достаточен для достижения сходимости. Сходимость электронного самосогласованного взаимодействия была получена при полной разности энергий менее 10⁻⁵ эВ.

Зонная структура электронных состояний и запрещенная зона T1MS₂ рассчитаны методом DFT GGA. Использовались функционалы GGA — PBE и GGA + U. Вклад обменной части обменно-корреляционного функционала в полную энергию системы с учетом спина *d*-орбиталей определялся как

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_{m} n_{m,m}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma} n_{m',m}^{\sigma} \right) \right],$$

где U — кулоновский параметр; J — обменный параметр; (U - J) — эффективный параметр взаимодействия; σ — индекс, относится к спину; n — матрица заполнения 3d-орбиталей с индексами; m — индекс d-орбиталей (квантовое число углового момента).

Кристаллическая структура T1MS₂ оптимизирована и рассчитана. Мы использовали два обменно-корреляционных функционала GGA — PBE и GGA + U со значением U - J = 2.1 эВ. Функционал GGA + U уменьшает рассчитанные параметры решетки на 0.003 Å и увеличивает ширину запрещенной зоны на 0.2 эВ.

Методом молекулярной динамики (МД) [1, 16, 17] решено уравнение движения отдельных типов (α-тип) атомов T1MS₂, включая потенциалы взаимодействия, зависящие от координат атомов. Молекулярно-динамические расчеты проводились с использованием программы Lampps [18]. Нижний мономолекулярный слой TlGaS₂ был зафиксирован для предотвращения движения атомов α-типа и предотвращения выхода других атомов из бокса МД-моделирования. В боксе МД-моделирования нижний мономолекулярный слой T1MS₂ был зафиксирован, чтобы предотвратить движение атомов α-типа и предотвратить выход других атомов T1MS₂ из бокса. Моделирование проводилось с периодическими граничными условиями для вертикальных плоскостей на выбранном параллелепипеде $T1MS_2$. Атомная система $T1MS_2$ описана как канонический ансамбль (NVT) [1]. В такой системе число атомов (N), объем (V) параллелепипеда T1MS₂ и температура *T* постоянны. Время

дискретизации МД-моделирования было выбрано равным 10 фемтосекунд (фс) для описания колебаний атомов в кристаллической решетке $T1MS_2$ с периодом более 50 фс. Шаг интегрирования ньютоновских уравнений движения равен 1–2 фс. Шаг интегрирования в жидком состоянии составлял 2 фс (шаг по времени = 0.002).

При МД-моделировании использовался потенциал, описывающий силовое поле молекулы T1MS₂ в твердой и жидкой фазах. Потенциал ван-дер-ваальсовых взаимодействий был выбран в виде потенциала Леннарда—Джонса (потенциал 6–12). То есть для атомных пар мы использовали следующую функциональную форму потенциала: $U(r) = \left(\frac{A}{r^{12}}\right) - \left(\frac{B}{r^6}\right)$, где *A*, *B* — параметры потенциала.

МД-моделирование использовалось для рассмотрения динамики системы с ансамблем NV. Энергия системы с ансамблем NV оставалась постоянной. Изначально температура была задана, и при заданном ансамбле она не увеличивается, а колеблется около заданного значения. Энергия системы сохраняется на протяжении всего процесса моделирования (от десяти до сотен тысяч временных шагов) в ансамбле NVT. Граничные условия параллелепипеда T1MS₂ и расчет электростатических (кулоновских) взаимодействий определены с точностью 10^{-6} .

Число атомов моделируемого соединения $T1MS_2$ в однофазном состоянии (твердом или жидком) составляло 8000 атомов, а в двухфазных состояниях (твердом и жидком) — 16000 атомов. МД-моделирование проводилось в диапазоне температур от 300 до 1175 К по схеме Верле [19].

Вблизи температуры плавления $T1MS_2$ (T_m (TlGaS₂) = 1170 K [8]; T_m (TlInS₂) = 1040 K [16]) предполагалось, что действует диффузионно-лимитирующий процесс и атомы (частицы) движутся упорядоченно. Кинетическая энергия системы $T1MS_2$ фиксировалась в ансамбле *NVT*. Изменение кинетической энергии системы аппроксимировалось перемасштабированием скоростей атомов на заданном временном шаге. Коэффициент пересчета скоростей (λ) атомов системы определялся по следующей формуле [16]:



где т₁ — постоянная времени порядка 1 пс.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. DFT-расчет $TlGaS_2$

При кристаллизации расплава стехиометрического состава 1 : 1 системы Tl_2S — Ga_2S_3 образуется соединение $TlGaS_2$ с моноклинной структурой и пространственной группой C2/c, 15 [8]. Кристаллическая ячейка соединения $TlGaS_2$, оптимизированная методом DFT GGA-PBE, показана на рис. 1.

Элементарная ячейка моноклинной системы $TlGaS_2$ с пространственной группой C2/c построена на трех векторах *a*, *b* и *c*. Они имеют разную длину, между ними два прямых и один косой угол. Параметры кристаллической решетки суперъячейки соединения $TlGaS_2$, оптимизированные с использованием функционалов GGA-PBE и DFT GGA + *U*, мало (0.003 Å) отличаются друг от друга.

Рассчитанные методом DFT GGA-PBE параметры решетки TlGaS₂ (a = 10.773 Å, b = 10.773 Å, c = 15.638 Å, $\alpha = \beta = 100.06^{\circ}$) согласуются с экспериментальными данными: a = 10.2917 Å, b = 10.2843 Å, c = 15.1753 Å, $\alpha = \beta = 99.603^{\circ}$ [8, 9].

Правильная оценка запрещенной зоны E_g является проблемой при DFT-расчете фундаментальной щели. Для системы N электронов E_g определяется как разница между потенциалом ионизации (I) и сродством к электрону (A) системы: $E_g = I - A$. Это означает, что систему можно выразить как разницу между полными энергиями основного состояния, доступными для расчетов DFT. С другой стороны, ширина запрещенной зоны в DFT-формализме Кона—Шэма (KS) определяется как разность между собственными значениями минимума зоны проводимости (*CBM*) и максимума валентной зоны (*VBM*): $E_g^{KS} = \mu_{CBM} - \mu_{VBM}$. В рамках KS DFT эти две величины E_g и E_g^{KS} отличаются друг от друга разрывом производной: $E_g = E_g^{KS} + \Delta_{XC}$.

Обменно-корреляционные функционалы (Δ_{XC}), например, на основе LDA и GGA, зависят от электронной плотности и имеют разрыв производной,



Рис. 1. Оптимизированная ячейка DFT GGA-PBE кристалла $TIGaS_2$ с моноклинной структурой.



Рис. 2. Зонная структура соединения $TlGaS_2$, рассчитанная методом DFT GGA-PBE. Состояния в области отрицательной энергии принадлежат валентной зоне, а состояния в области положительной энергии принадлежат зоне проводимости.

равный нулю для твердых тел [20]: $\Delta_{\chi_C}^{\text{LDA,GGA}} = 0$. Это приводит к ошибкам в расчете ширины запрещенной зоны методом DFT при использовании этих приближений. Сложные функционалы, такие как гибридные GGA, учитывающие вклад орбиталей, позволяют исправить разрыв производной Δ_{χ_C} . В этом случае оценка запрещенной зоны включает различные вклады.

Нами исследовано влияние функционалов GGA-PBE [21, 22] и GGA + U [23] на значение E_g при DFT-расчете электронной запрещенной зоны TlGaS₂. Функционалы GGA-PBE и GGA + U являются эффективными потенциалами для расчета методом DFT приблизительной запрещенной зоны TlGaS₂.

Зонная структура соединения TlGaS₂, рассчитанная с использованием функционалов GGA-PBE и GGA + U, незначительно меняется. Рассчитанное методом DFT GGA-PBE значение E_g соединения TlGaS₂ ($E_g = 2.37$ эВ) меньше по сравнению с экспериментальным значением $E_g = 2.62$ эВ (при 77 K [8]). Значение E_g TlGaS₂, полученное методом DFT GGA-PBE, также на 0.2 эВ ниже значения E_g , полученного с использованием функционала GGA + U. На рис. 2 представлена зонная структура соединения TlGaS₂, рассчитанная методом DFT GGA-PBE. В зоне Бриллюэна моноклинной решетки TlGaS₂ верх валентной зоны локализован в точке симметрии G, а низ зоны проводимости расположен вдоль линии симметрии $\Gamma - Y$.

Спектры электронной плотности состояний (DOS) содержат низкоэнергетические пики (вклад орбиталей Ga-3d при энергии –16 эВ; вклад орбиталей Ga-4s и S-4s при энергии –14 эВ; вклад Tl-5d-орбитали при энергии –11 эВ, вклад Tl-6s-орбиталей при энергии –8 эВ. Верх валентной зоны

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 2 2024

образован *p*-состояниями атомных орбиталей S-3*p*, Ga-4*p* и Tl-6*p* соответственно. Дно зоны проводимости формируется преимущественно в диапазоне энергий от 0.5 до 5 эВ за счет вклада орбитальных состояний незанятых *p*-состояний металлов (Ga-4 p^1 , Tl-6 p^1).

3.2. Диффузионное МД-моделирование

При выращивании кристаллов, пленок и наноструктур тройных халькогенидных полупроводников из жидкости происходят различные химические и физические явления, например диффузия атомов металлов и халькогенов, а также химические реакции на границах фаз. Эти явления приводят к улучшению или ухудшению сформировавшихся структур. Изучение этих явлений необходимо для повышения эффективности управления свойствами материалов. Одним из способов изучения зависимости свойств от структуры материалов является метод молекулярной динамики. В МД, как известно, эволюцию во времени системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживают путем интегрирования их уравнений движения.



Расстояние х

Рис. 3. Иллюстрация первого закона Фика. Частицами могут быть атомы, молекулы или структурные компоненты TIMS₂. Первый закон Фика для изотропной среды записывается как $J_x = -D(\partial C / \partial x)$, где J_x поток частиц (диффузионный поток); C – плотность частиц (концентрация); D – коэффициент диффузии (или коэффициент пропорциональности) рассматриваемых типов частиц. Знак "минус" в этом уравнении указывает на противоположные направления диффузионного потока и градиента концентрации.

3.2.1. Диффузионная модель

Диффузия, как известно, представляет собой процесс, приводящий к выравниванию концентрации. При выборе модели диффузии будем рассматривать поток диффундирующих частиц в одном измерении (направление *x*), показанном на рис. 3.

Для определения коэффициентов диффузии отдельных атомов элементов тройного халькогенидного соединения TIMS₂ использовались следующие приближения:

1. Коэффициенты диффузии не зависят от концентрации химических веществ.

2. Диффузия одномерна и градиенты концентрации химических веществ присутствуют только по толщине слоя химического соединения.

3. Жидкие пленки структурных единиц соединения рассматриваются как полубесконечные диффузионные системы химических веществ. Это условие означает, что часть каждого слоя остается незатронутой диффузией во время плавления соединения.

4. Диффузия является основным механизмом вблизи границы твердого тела и жидкости. Другие механизмы, такие как химические реакции и адсорбция, обычно действуют быстрее и не контролируют процессы.

5. Диффузия химических веществ происходит в однофазной системе.

Решение второго уравнения Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

в случае бесконечных распределений по обе стороны границы раздела фаз химического соединения (при x = 0) становится дополнительной функцией ошибок расчета

$$C(x,t) = \left(\frac{C_0}{2}\right) \operatorname{erfc}\left|\frac{x}{2(Dt)^{0.5}}\right|,$$

где D — коэффициент диффузии; C — концентрация диффундирующих частиц; C_0 — начальное значение C; t — время диффузии.

3.2.2. МД-моделирование

При МД-моделировании интегрируется система связанных дифференциальных уравнений (уравнений Ньютона) [16, 24]

$$m_{i} \frac{d\mathbf{v}_{i}}{dt} = \sum_{j} F_{2}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{r}_{j}) + \sum_{j} \sum_{k} F_{3}(\mathbf{r}_{i}, \mathbf{r}_{j}, \mathbf{r}_{k}) + \dots, \quad (1)$$
$$\frac{d\mathbf{r}_{i}}{dt} = \mathbf{v}_{i},$$

где m_i — масса атома i; F_2 — силовая функция парного взаимодействия между атомами; F_3 — функция трехчастичного взаимодействия; \mathbf{r}_i и \mathbf{v}_i — векторы положения и скорости атома i.

Силовые члены являются производными энергетических выражений. В этих выражениях энергия атома *i* записана как функция положения его самого и других атомов.

При МД-моделировании удобно сохранить одно или несколько членов F_2 , F_3 в уравнении (1). Эти уравнения позволяют описать эволюцию системы во времени. В этом отношении МД-расчеты имеют преимущество перед ab initio-расчетами электронной структуры. МД-расчеты позволяют описать динамическое поведение атомной системы без решения уравнения Шредингера на каждом временном шаге.

В системе TlGaS₂ предполагалось, что химические частицы (атомы) типа α распространяются за счет диффузии. При хаотическом движении частиц их среднеквадратичное смещение (*MSD*) характеризует отклонение движения от исходного положения с течением времени. Траектория частицы *MSD* рассчитывается по уравнению

$$MSD = \left\langle \Delta \mathbf{r}_{\alpha}^{2}(t) \right\rangle \equiv \left\langle \left| \mathbf{r}_{i\alpha}(t) - \mathbf{r}_{i\alpha}(0) \right|^{2} \right\rangle = \frac{1}{N_{\alpha}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \left| \mathbf{r}_{i\alpha}(t) - \mathbf{r}_{i\alpha}(0) \right|^{2} \right\rangle,$$

где $\mathbf{r}_{i\alpha}(t)$ — координата *i*-й частицы типа ±; N_{α} — общее число частиц типа ±.

Предположим, что структура TlGaS₂ имеет трехмерную изотропную решетку, в которой частицы мигрируют скачками между соседними узлами. В такой решетке между соседними узлами будем считать, что расстояние равно \mathbf{r}_{α} и атомы α совершают *n* случайных скачков за время *t*. Тогда *MSD* частиц типа α будет равно $\mathbf{r}_{\alpha}^{2}(t) = na^{2}$.



Рис. 4. MD-рассчитанная временная зависимость среднеквадратичного смещения атомов соединения $TlGaS_2$ в жидком состоянии при T = 1170 К. Нижняя прямая линия до точки перегиба соответствует диффузионному режиму.



Рис. 5. МD-рассчитанная зависимость коэффициента диффузии атомов соединения $TIGaS_2$ в жидком состоянии (T = 1170 K) с учетом среднеквадратичных смещений атомов в момент времени *t*.

Коэффициент диффузии сферической частицы можно определить по уравнению $D_{\alpha} = \frac{na^2}{6t}$. Отсюда для коэффициента диффузии атомов со случайными скачками получаем [16]:

$$D_{\alpha} = \lim_{t \to \infty} \frac{\left\langle \Delta \mathbf{r}_{\alpha}^{2}(t) \right\rangle}{6t} = \frac{1}{6N_{\alpha}t} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \left| \mathbf{r}_{i\alpha}(t) - \mathbf{r}_{i\alpha}(0) \right|^{2} \right\rangle.$$
(2)

Среднестатистическое число диффундирующих атомов системы TlGaS₂ с изотропной решеткой зависит от времени диффузии. В изотропной системе последовательные скачки атомов независимы друг от друга и атомы релаксируют сравнительно длительное время. Затем они мигрируют из одного узла решетки в соседний узел. Точность МД-расчетов коэффициента диффузии атомов такой системы повышается за счет использования относительно больших выборок атомов и времени диффузии.



Рис. 6. Температурная зависимость рассчитанного коэффициента диффузии атомов TlGaS₂: *1* – галлий; *2* – таллий.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 2 2024

В расчетах предполагалось, что движение атомов системы происходит в так называемом диффузионном режиме и его скорость определяется только диффузией атомов типа α и других атомов TlGaS₂ через слой жидкости. В приближении локальной нейтральности диффузию такого атома можно описать уравнением (2). Результаты расчетов *MSD* атомов соединения TlGaS₂ в жидком состоянии представлены на рис. 4.

MD-рассчитанная временная зависимость коэффициента диффузии атомов в соединении TlGaS₂ в жидком состоянии приведена на рис. 5.

Значения плато зависимости $D_{\alpha}(t)$ на рис. 5 достигаются через 4 пс. Вычисленные коэффициенты диффузии атомов TlGaS₂ вблизи температуры плавления (1170 K) составляют: $D_{\text{Tl}} = 2.310^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ga}} = 2.510^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{S}} = 2.110^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

С учетом результатов MD-моделирования коэффициента диффузии атомов TlGaS₂ в интервале 1150–1175 К построили зависимость $D_{\alpha} = f(1 / T)$ (рис. 6); она описывается законом Аррениуса

$$D_{\alpha}(T) = D_0 \exp(-E_a / k_B T)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель; E_a — макроскопическая энергия активации; k_B — постоянная Больцмана.

Энергия активации диффузии для атомов α-типа, рассчитанная по этой зависимости, составляет 0.113 эВ (для атомов галлия) и 0.115 эВ (для атомов таллия) в жидком состоянии TlGaS₂ соответственно.



Рис. 7. Примитивная ячейка кристалла TIInS₂ с моноклинной структурой.

3.3. DFT-pacyem TlInS₂

Представленная на рис. 7 элементарная ячейка $TlInS_2$ моноклинной системы построена на трех векторах *a*, *b* и *c*, имеющих разную длину с двумя прямыми и одним непрямым углами между ними.

Параметры кристаллической решетки TIInS₂ DFT GGA-PBE, рассчитанные нами, согласуются с экспериментальными данными: a = 10.942 Å, b = 10.484 Å, c = 15.606 Å, $\alpha = \beta = 100.6^{\circ}$ [8, 15]. Вычисленные параметры решетки TIInS₂ составляют: a = 11.147 Å, b = 11.159 Å, c = 15.378 Å, $\alpha = \beta = 96.883^{\circ}$.

3.4. Диффузионное MD-моделирование TIInS₂

Результаты расчетов среднеквадратического смещения атомов α -типа соединения TIInS₂ в жидком состоянии представлены на рис. 8.



Рис. 8. Теоретическая зависимость среднеквадратичного смещения атомов α -типа соединения TIInS₂ от времени в жидком состоянии при T = 1045 К. Нижняя прямая линия до точки перегиба соответствует диффузионному режиму.



Рис. 9. Вычисленные методом MD коэффициенты диффузии атомов α -типа соединения TlInS₂ в жид-ком состоянии с учетом среднеквадратичных смещений в момент времени *t*; *T* = 1045 К.

Зависимость коэффициента диффузии атомов в жидком соединении $TlInS_2$ от времени по данным MD-расчетов представлена на рис. 9.

Значения плато на рис. 9 достигаются через 4 пс и дают коэффициенты диффузии атомов TIInS₂ в жидком состоянии порядка 10^{-5} см²/с. Эта величина характерна для полупроводников при высоких температурах. Вблизи температуры плавления ($T_m = 1045$ K) соединения TIInS₂ расчетные значения D_{α} для отдельных атомов составляют: $D_{TI} = 2.610^{-5}$ см²/с, $D_{In} = 2.510^{-5}$ см²/с и $D_{S} = 2.110^{-5}$ см²/с. Значения E_a для отдельных типов атомов соединения TIInS₂, рассчитанные в жидком состоянии ($T_m = 1040-1050$ K) по зависимости Аррениуса, составляют: 0.117 эВ (для атомов галлия) и 0.111 эВ (для атомов индия) соответственно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

выводы

Использование функционала GGA + U в расчетах DFT несколько уменьшает параметры решетки и увеличивает ширину запрещенной зоны TIMS₂ (M = Ga, In) по сравнению с экспериментальными данными. Параметры решетки соединений TIMS₂, рассчитанные методом DFT GGA-PBE, согласуются с экспериментальными данными.

Из расчетов DFT GGA-PBE зонной структуры TlGaS₂ следует, что верх валентной зоны образован *p*-состояниями атомных орбиталей S-3 p^4 , Ga-4 p^1 и Tl-6 p^1 соответственно. Дно зоны проводимости формируется за счет вкладов орбиталей незанятых *p*-состояний Ga-4 p^1 и Tl-6 p^1 при энергиях от 0.5 до 5 эВ. Верх валентной зоны формируется за счет вкладов атомных орбиталей *p*-состояний S-3 p^4 , Ga-4 p^1 и Tl-6 p^1 соответственно. Прямая запрещенная зона между дном зоны проводимости и верхом валентной зоны составляет 2.37 эВ. Это значение близко к экспериментальным данным при низких температурах: 2.62 эВ при 77 К.

В приближении локальной нейтральности моделировали диффузию атомов в тройных соединениях TIMS₂ (M = Ga, In). Молекулярное динамическое (MД) моделирование коэффициента диффузии (D_{α}) атомов соединения TIGaS₂ показывает, что температурная зависимость D_{α} вблизи температуры плавления TIGaS₂ ($T_m = 1170$ K) подчиняется закону Аррениуса. МД-рассчитанные значения D_{α} в жидком состоянии TIGaS₂ составляют: $D_{TI} = 2.310^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{Ga} = 2.510^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{S} = 2.110^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T_m = 1170$ К. Энергия активации диффузии атомов TIGaS₂, рассчитанная из зависимости $D_{\alpha} = f(1/T)$ при

1150-1175 К составляет 0.113 для атомов Ga и 0.115 эВ для атомов Tl соответственно. Рассчитанные коэффициенты диффузии атомов вблизи температуры плавления ($T_m = 1045$ K) соединения TlInS₂, полученные методом МД, для отдельных атомов составляют: $D_{\text{TI}} = 2.610^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_{\text{In}} = 2.510^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{S}} = 2.110^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Энергия активации атомов TIInS₂, рассчитанная в жидком состоянии ($T_m = 1040 - 1050$ K), составляет: 0.117 эВ (для атомов галлия) и 0.111 эВ (для атомов индия) соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids (2nd edn). Oxford University Press. UK 626, 2017. ISBN: 9780198803195.
- 2. Cicek Z., Yakut S., Deger D., Bozoglu D., Mustafaeva S. Thickness dependence of dielectric properties of TlGaS₂ thin films // Materials Science in Semiconductor Pro-cessing. 2023. V. 166. P. 107733. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107733
- 3. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinova S.S., Dzhabarov A.I., Lukichev V.F. Electronic, dielectric properties and charge transfer in a TlGaS₂: Nd³⁺ single crystal at direct and alternating current // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No 4. P. 426–433. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.04.53497.251
- 4. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Huseynova S.S., Hasanov N.Z., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties, frequency dispersion of dielectric coefficients and the edge of the optical absorption of $TIInS_2$: Sn single crystals // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. \mathbb{N} 6. P. 617–627. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299
- 5. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modifying the Dielectric Properties of the TlGaS₂ Single Crystal by Electron Irradiation // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. № 4. P. 263–268. https://doi.org/10.1134/S1063739720040022
- Nemerenco L., Syrbu N.N., Dorogan V., Bejan N.P., Zala-mai V.V. Optical spectra of TlGaS₂ crystals // Journal of Luminescence. 2016. V. 172. P. 111–117. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.001
- 7. Hussein S.A., Bahabri F.S., Al-Orainy R.H., Shoker F., Al-Gohtany S.A., Al-Garni S.E. Thermoelectric Characterization of Thallium Gallium Disulphide, $TIGaS_2 // Journal of King Abdulaziz University. Sci. 2013. V. 25. No 1. P. 3–14.$ https://doi.org/10.4197/Sci.25-1.1
- 8. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Kyazimov S.B., Gas-anov N.Z. T-x* phase diagram of the TlGaS₂-TlFeS₂ system and band gap of TlGa_{1-x}Fe_xS₂($0 \le x \le 0.01$) single crys-tals // Inorganic Materials. 2012. V. 48. No 10. P. 984–986. https://doi.org/10.1134/s0020168512090117
- 9. Delgado G.E., Mora A.J., Pérez F.V., González J. Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide, TlGaS₂ // Physica B. 2007. V. 391. № 2. P. 385–388. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030

10. Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki Y., Panich A.M. Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds // Physica status solidi. (a). 2006. V. 203. № 1Î. P. 2666–2669.

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА том 53 № 2 2024 https://doi.org/10.1002/pssa.200669598

- 11. Ashraf I.M. Photophysical Properties of TlGaS₂ Layered Single Crystals // The Journal of Physical Chemistry. B. 2004. V. 108. № 30. P. 10765-10769. https://doi.org/10.1021/jp0311411
- 12. Allakhverdiev K.R. Two-photon absorption in layered TIGaSe₂, TIInS₂, TIGa \hat{S}_2 and GaSe crystals // Solid State Communications. 1999. V. 111. № 5. P. 253-257. https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00202-1
- 13. Oasrawi A.F., Gasanly N.M. Optoelectronic and electrical properties of TlGaS₂ single crystal // Physica status solidi. (a). 2005. V. 202. \mathbb{N} 13. P. 2501–2507. https://doi.org/10.1002/pssa.200521190
- 14. Yuksek N.S., Gasanlv N.M., Avdinli A., Ozkan H., Acikgoz M. Infrared photoluminescence from TlGaS₂ layered single crystals // Crystal Research and Technology. 2004. V. 39. № 9. P. 800–806. https://doi.org/10.1002/crat.200310256
- 15. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Huseynova S.S. Simulation of the growth of a $TlInS_2 < Yb >$ single crystal, DFT calculation of electronic properties, and ac conductivity of samples // Fizika. 2023. Section C. P. 47-52.
- 16. Asadov S.M. Molecular Dynamics Modeling of a Ternary Semiconductor Compound in A Liquid State // The Journal of Physical Chemistry. 2023. V. 1. № 1. P. 01-08. https://cskscientificpress.com
- 17. Roccatano D. A Short Introduction to the Molecular Dynamics Simulation of Nanomaterials. In book: M.J. Jackson, W. Ahmed (eds.) Micro and Nanomanufacturing. Volume II. Chapter 6. Springer International Publishing AG. 2018. P. 123-154. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67132-1 6
- 18. Lammps. http://lammps.sandia.gov/. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator.
- 19. Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // Physical Review. 1967. V. 159. P. 98-103. https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98
- 20. Görling A. Exchange-correlation potentials with proper discontinuities for physically meaningful kohn-sham eigenvalues and band structures // Physical Review. B. 2015. V. 91. P. 245120-10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245120
- 21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- 22. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Erratum: generalized gradient approximation made simple // [Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865]. Physical Review Letters. 1997. V. 78. № 7. P. 1396–1396. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396
- 23. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in $Zn_{1-x}Cu_xO$ with wurtzite structure // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. № 5. P. 526-533. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.05.54011.27
- 24. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. V. 117. № 1. P. 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039

АСАДОВ

MODELING THE DIFFUSION OF ATOMS IN MULTICOMPONENT SEMICONDUCTORS IN A DISORDERED STATE

© 2024 S. M. Asadov^{1, 2, *}

¹Scientific Research Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan ²Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan *E-mail: salim7777@gmail.com

Density functional theory (DFT) using the generalized gradient approximation (GGA) made it possible to optimize the crystal structure, calculate the lattice parameters and band structure of TIMS₂ (M = Ga, In) semiconductor compounds with a monoclinic structure (space group C2/c, No. 15). DFT calculations of the structure of compounds were expanded using two exchange-correlation functionals GGA-PBE and GGA + U (U is the Coulomb parameter) with a value of U - J = 2.1 eV (effective interaction parameter). Thermal diffusion coefficients (D_{α}) of atoms of individual types (α), i.e. atoms of thallium, gallium, indium and sulfur near the melting point of the compound were calculated by the molecular dynamics (MD) method. The values of atoms were obtained in the local neutrality approximation using the canonical MD ensemble. The values of the atoms were corrected to take into account the root-mean-square displacements of the atoms at a given time and temperature. The dependences $D_{\alpha} = f(1/T)$ of atoms, described by the Arrhenius law, were constructed. The activation energy of atomic diffusion was calculated.

Keywords: semiconductor ternary compounds, layered structure, $TIGaS_2$ and TIInS2, DFT GGA, molecular dynamics, canonical MD ensemble, diffusion coefficient, liquid state

REFERENCES

- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids (2nd edn). Oxford University Press. UK 626, 2017. ISBN: 9780198803195.
- Cicek Z., Yakut S., Deger D., Bozoglu D., Mustafaeva S. Thickness dependence of dielectric properties of TlGaS₂ thin films // Materials Science in Semiconductor Processing. 2023. V. 166. P. 107733. https://doi.org/10.1016/i.mssp.2023.107733
- 3. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinova S.S., Dzhabarov A.I., Lukichev V.F.* Electronic, dielectric properties and charge transfer in a TlGaS₂: Nd³⁺ single crystal at direct and alternating current // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 4. P. 426–433. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.04.53497.251
- Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Huseynova S.S., Hasanov N.Z., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties, frequency dispersion of dielectric coefficients and the edge of the optical absorption of TIInS₂: Sn single crystals // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 6. P. 617–627. https://doi.org/10.21883/PSS.2022.06.53823.299
- Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Lukichev V.F. Modifying the Dielectric Properties of the TlGaS₂ Single Crystal by Electron Irradiation // Russian Microelectronics. 2020. V. 49. No. 4. P. 263–268. https://doi.org/10.1134/S1063739720040022
- Nemerenco L., Syrbu N.N., Dorogan V., Bejan N.P., Zalamai V.V. Optical spectra of TlGaS₂ crystals // Journal of Luminescence. 2016. V. 172. P. 111–117. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.001

- Hussein S.A., Bahabri F.S., Al-Orainy R.H., Shoker F., Al-Gohtany S.A., Al-Garni S.E. Thermoelectric Characterization of Thallium Gallium Disulphide, TlGaS₂ // Journal of King Abdulaziz University. Sci. 2013. V. 25. No. 1. P. 3–14. https://doi.org/10.4197/Sci.25-1.1
- 8. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Kyazimov S.B., Gasanov N.Z. T-x* phase diagram of the TIGaS₂—TIFeS₂ system and band gap of TIGa_{1-x}Fe_xS₂($0 \le x \le 0.01$) single crystals // Inorganic Materials. 2012. V. 48. No. 10. P. 984–986. https://doi.org/10.1134/s0020168512090117
- Delgado G.E., Mora A.J., Pérez F.V., González J. Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide, TIGaS₂ // Physica B. 2007. V. 391. No. 2. P. 385–388. https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030
- Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki Y., Panich A.M. Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds // Physica status solidi. (a). 2006. V. 203. No. 11. P. 2666–2669. https://doi.org/10.1002/pssa.200669598
- Ashraf I.M. Photophysical Properties of TlGaS₂ Layered Single Crystals // The Journal of Physical Chemistry. B. 2004. V. 108. No. 30. P. 10765–10769. https://doi.org/10.1021/jp0311411
- 12. *Allakhverdiev K.R.* Two-photon absorption in layered TlGaSe₂, TlInS₂, TlGaS₂ and GaSe crystals // Solid State Communications. 1999. V. 111. No. 5. P. 253–257. https://doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00202-1
- Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Optoelectronic and electrical properties of TlGaS₂ single crystal // Physica status solidi. (a). 2005. V. 202. No. 13. P. 2501–2507. https://doi.org/10.1002/pssa.200521190

- Yuksek N.S., Gasanly N.M., Aydinli A., Ozkan H., Acikgoz M. Infrared photoluminescence from TIGaS₂ layered single crystals // Crystal Research and Technology. 2004. V. 39. No. 9. P. 800–806. https://doi.org/10.1002/crat.200310256
- 15. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Huseynova S.S. Simulation of the growth of a TlInS₂<Yb> single crystal, DFT calculation of electronic properties, and ac conductivity of samples // Fizika. 2023. Section C. P. 47–52.
- Asadov S.M. Molecular Dynamics Modeling of a Ternary Semiconductor Compound in A Liquid State // The Journal of Physical Chemistry. 2023. V. 1. No. 1. P. 01–08. https://cskscientificpress.com
- Roccatano D. A Short Introduction to the Molecular Dynamics Simulation of Nanomaterials. In book: M. J. Jackson, W. Ahmed (eds.). Micro and Nanomanufacturing. Volume II. Chapter 6. Springer International Publishing AG. 2018. P. 123–154. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67132-1 6
- Lammps. http://lammps.sandia.gov/. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator.
- Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard—Jones Molecules // Physical Review. 1967. V. 159. P. 98–103. https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98

- Görling A. Exchange-correlation potentials with proper discontinuities for physically meaningful kohn-sham eigenvalues and band structures // Physical Review. B. 2015. V. 91. P. 245120-10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.245120
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. 1996. V. 77. No. 18. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Erratum: generalized gradient approximation made simple // [Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865]. Physical Review Letters. 1997. V. 78. No. 7. P. 1396–1396. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396
- 23. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab initio calculations of electronic properties and charge transfer in Zn_{1-x}Cu_xO with wurtzite structure // Physics of the Solid State. 2022. V. 64. No. 5. P. 526–533.

https://doi.org/10.21883/PSS.2022.05.54011.27

 Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. V. 117. No. 1. P. 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039