

03,12

Моделирование структурных и энергетических характеристик атомов в 2D-кристалле GaS с точечными дефектами

© М.М. Асадов¹, С.Н. Мустафаева², С.С. Гусейнова², В.Ф. Лукичев³, Д.Б. Тагиев¹

¹ Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

² Институт физики НАНА, Баку, Азербайджан

³ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

E-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в Редакцию 31 июля 2021 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2021 г.

Принята к публикации 6 сентября 2021 г.

В рамках теории функционала плотности (DFT) моделированы свойства гексагонального моносulfида галлия (GaS) с учетом влияния вакансий, связанных с ближнеупорядоченной структурой. Показано, что электронное облучение монослоя GaS приводит к уменьшению проводимости за счет образования точечных дефектов. Рассчитаны зонная структура, плотность состояний и энергетические свойства суперъядер GaS с 36 и 48 атомами с моновакансиями. DFT-расчетами получены значения энергии образования GaS и вакансий атомов Ga и S, а также определена степень влияния вакансий на свойства. С учетом фазовой диаграммы Ga-S изучено влияние состава соединения GaS на величину химического потенциала.

Ключевые слова: моделирование, DFT-расчет, суперъядерки GaS, точечные дефекты, энергетическая структура, плотность состояний, энергия образования, химический потенциал.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51830.182

1. Введение

Интерес к двумерным (2D) слоистым материалам на основе полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{VI}$, для которых характерны квантовые эффекты, обусловлен потенциалом их применения в наноразмерных устройствах [1,2]. В 2D-кристаллах $A^{III}B^{VI}$ в слоях действует ковалентная связь за счет перекрывания валентных орбиталей, а между слоями — слабая ван-дер-Ваальсова связь (несколько кДж/моль) [3]. Такая связь между слоями может формироваться, в частности, за счет дисперсионного эффекта (взаимодействие мгновенных диполей, возникающих в атомах (или молекулах) из-за временного смещения электронных орбит и ядер). Слоистый полупроводниковый моносulfид галлия (GaS) представляет собой материал с непрямой запрещенной зоной ΔE_g , равной ~ 2.53 eV при 77 K [3]. GaS имеет возможные применения в оптоэлектронных устройствах в видимом диапазоне и изучается довольно длительное время. Результаты физико-химических [3] и физических [4] исследований GaS систематизированы в справочниках. Информация о влиянии примесей на свойства GaS для изготовления высококачественных устройств, в частности, приведена в работе [5]. Соединение GaS в одной из модификаций имеет гексагональную слоистую структуру типа GaS [3,4,6,7].

GaS имеет ряд преимуществ перед другими 2D-материалами: широкая область рабочих температур, возможность создавать на их основе светоизлучающие устройства в широком спектре, высокие значения критического

поля электрического пробоя, радиационная стойкость. В слоистом кристалле GaS имеются связи как Ga-S, так и Ga-Ga. Каждый слой состоит из пакетов S-Ga-Ga-S, где каждый атом галлия тетраэдрически окружен тремя атомами серы и одним атомом галлия. Пакеты S-Ga-Ga-S могут иметь различную укладку, что объясняет существование политипов моносulfида галлия. GaS имеет высокие фотоэлектрические, оптоэлектронные и анизотропные свойства. В зависимости от наложения слоев в кристаллической структуре GaS различают четыре политипа GaS (β , ϵ , γ и δ). Гексагональная фаза GaS (пространственная группа (пр.гр.) $P6_3/mmc$) [1,7], т.е. β -политип GaS является энергетически выгодным кристаллическим расположением. При комнатной температуре термодинамически стабильной модификацией является β -GaS. Один слой β -GaS состоит из повторяющихся единиц S-Ga-Ga-S, образованных шестичленными кольцами Ga_3S_3 . При этом смежные слои GaS удерживаются вместе вдоль c -оси кристалла силами Ван-дер-Ваальса.

Распределение плотности электронов в гексагональной элементарной ячейке GaS (пространственная группа (пр.гр.) $P6_3/mmc$), $a = 3.592(1)$ Å, $c = 15.465(3)$ Å изучено экспериментально и методом псевдопотенциала с учетом связи между ближайшими соседями Ga-Ga (2.449 Å) и Ga-S в кристалле [7]. Показано, что в GaS по экспериментальным данным существуют химические связи не только между ближайшими соседними атомами Ga-S и Ga-Ga в элементарной ячейке, но также и связи между Ga и S со следующими ближайшими соседями

в той же элементарной ячейке и с атомами в окружающих элементарных ячейках. Метод псевдопотенциала не может предсказать тип указанных химических связей в GaS [8,9]. Это связывается с необычной электронной плотностью в GaS, где атомы не плотно упакованы и валентности (группы III и VI) компонентов не совпадают.

Изучение свойств, структуры и возможности применения наноразмерных 2D-полупроводников типа GaS методами теории функционала плотности (DFT) продолжают. В приближение локальной плотности (LDA) в работе [8] рассчитан фоновый спектр кристалла β -GaS. Определены упругие постоянные и скорости звука вдоль и поперек слоев. А в работе [9] неэмпирически рассчитаны зависимости энергии сворачивания и ширины запрещенной зоны нанотрубок GaS от их диаметра. Показано, что зависимость энергии сворачивания от диаметра удовлетворяет закону обратных квадратов и одинакова для нанотрубок типов „зигзаг“ и „кресло“.

В наноматериалах на основе GaS также проявляются анизотропные свойства. Соединения со структурой типа GaS по оптическим и электрическим свойствам [10–13] близок к 2D-материалам нанотехнологии, например, таким, как графен [14] и топологические изоляторы [15].

В отличие от других монохалькогенидов металлов, например, GaSe [9,10], при комнатной температуре объемные кристаллы GaS имеют более широкую оптическую запрещенную зону (ΔE_g) (при 300 К: непрямая $\Delta E_g \sim 2.5\text{--}2.6\text{ eV}$ [16], а прямая $\Delta E_g \sim 3.0\text{ eV}$ [17]). Величина ΔE_g резко возрастает выше 3 eV с уменьшением толщины GaS до монослоя из-за эффектов квантового ограничения [18]. Таким образом, GaS по свойствам размещается между 2D-полупроводниками с малой и изоляторами. Это представляет интерес для реализации ультрафиолетовых (УФ) селективных фотоприемников [19], настраиваемых по цвету синий/УФ-светодиод (LEDs-светодиоды) и гетеропереходов в фотокатализе [20–22].

Создание способов контроля дефектной структурой материалов является важной задачей. Изучение влияния дефектов структуры на физико-химические свойства 2D-материалов важно для микро- и нанoeлектроники. Исследования разупорядочения точечных дефектов, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне, в кристаллических материалах обычно проводятся экспериментальными методами, например, изучаются зависимости свойств от состава и структуры материала. Однако в полупроводниковых соединениях вышеуказанная задача осложняется наличием ориентации дефектов, неэквивалентных катионных и анионных подрешеток [23]. Ограничения в применении экспериментальных способов приводят к неоднозначной интерпретации природы и местоположения дефектов.

Наряду с экспериментальными исследованиями дефектов развиваются и теоретические подходы. Атомистические модели, которые основываются на полуэмпирической параметризации межатомных сил (межатомные потенциалы), термодинамические и кристаллохимические подходы не всегда позволяют удачно решать задачи,

связанные с дефектами структуры [24]. Межатомные потенциалы обычно создаются с использованием ограниченного набора параметров (энергия когезии, упругие постоянные и энергии дефектов упаковки), характеризующих материал. А термодинамические методы предполагают наличие базы данных по энергиям образования и стабилизации катионов и анионов в определенных кристаллографических позициях. Применение таких подходов часто оказывалось неверным с точки зрения предсказанных энергий образования и миграции, а также атомных конфигураций дефектов.

Расчеты на основе теории функционала плотности значительно улучшили качество прогнозов свойств в дефектных кристаллах. При DFT-расчетах обычно опираются на количественную основу моделирования атомного разупорядочения в твердом теле и учитывают влияния внешних воздействий на структуру [25]. DFT-расчеты дефектных структур выполняются с использованием известных компьютерных программ. Моделирование свойств позволяет оценить природу, концентрацию дефектов, кристаллографическое разупорядочение атомов и дефектов. Согласно результатам *ab initio* расчетов, например, в работе [26] показано, что с уменьшением количества слоев GaS ширина запрещенной зоны GaS увеличивается ($\Delta E_g \approx 3.325\text{ eV}$).

Поведение дефектов в 2D-материалах изучено недостаточно, тогда как влияние дефектов на поверхностные состояния могут быть существенными. Состояние поверхности материала также может существенно влиять на поведение дефектов. В полупроводниковых соединениях возможно существование разных типов дефектов, в частности, таких как нейтральные и заряженные атомные вакансии, межузельные атомы, дефекты типа Шоттки и Френкеля.

Многие соединения типа $A^{III}B^{VI}$ имеют нестехиометрический состав [3]. Поэтому, например в GaS, дефициты серы и галлия, проявляющиеся в виде точечных дефектов (вакансий) серы и галлия, могут влиять на энергетическую атомную конфигурацию и проводимость ($\sigma_{\parallel} = 4 \cdot 10^{-13}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\sigma_{\perp} = 8 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 400 К [4]). Как известно, дефекты влияют на свойства материалов. Поэтому изучение взаимодействия дефектов в атомном масштабе, важно для описания электронной и энергетической структуры. Реакции между дефектами в атомной решетке можно рассмотреть аналогично химическим реакциям между молекулами. Это сходство связано с тем, что дефекты можно рассматривать как квазичастицы, которые характеризуются своим положением, скоростью, массой и эффективной подвижностью [23].

С учетом вышеуказанного, актуальным является выбор методов DFT и современных моделей межатомных сил при моделировании межмолекулярного взаимодействия с участием дефектов [25]. Важными являются следующие два аспекта изучения дефектообразования в кристаллах. Во-первых, дефекты, образовавшиеся в результате нарушения совершенства кристаллических решеток структуры, малы и, следовательно, не доступ-

ны для прямого экспериментального наблюдения. Вторых, упрощенные модели межатомных сил, использовавшиеся для моделирования дефектов до того, как стали доступны методы DFT, недостаточно точны и надежны. Например, структура дефектов в объемно-центрированных кубических металлах, предсказанная с помощью эмпирических потенциалов, оказалась неверной. Также оказалось неверным описание природы взаимодействия между вакансиями; указанное отличалось от того, что было позже обнаружено с использованием методов DFT.

Кроме указанного, до сих пор нет *ab initio* информации об энергии образования и миграции вакансий в соединениях типа $A^{III}B^{VI}$. Цель настоящей работы — DFT-расчет структурных и энергетических характеристик атомов в суперъячейках GaS с упорядоченными точечными дефектами.

2. Методика эксперимента и расчета

Синтез GaS. Поликристаллы GaS синтезированы с использованием метода химического взаимодействия высокочистых исходных элементов (Ga и S) в вакуумированной кварцевой ампуле. По данным рентгенофазового (РФА) и микроскопического анализов поликристаллы GaS состояли из гексагональной фазы. На картинах дифракции рентгеновских лучей обнаруживаются пики (002), (004) (006), (008) и (208) гексагональной β -фазы GaS. Дифракционные пики GaS соответствовали параметрам $a = 3.583 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 15.475 \pm 0.005 \text{ \AA}$ (рис. 1) и данным карты JCPDS № 30-0576 для β -GaS (пр. гр. $P6_3/mmc$, (194), $a = 3.587 \text{ \AA}$ и $c = 15.492 \text{ \AA}$).

Монокристалл нужного политипа GaS со стехиометрическим составом трудно выращивать из-за летучести халькогена при температурах выращивания ($< 1230 \text{ K}$). Монокристаллы GaS получали методом Бриджмена [3]. В качестве эталона структуры для сравнения GaS использовали известные данные GaS (карта JCPDS № 30-0576). Выращенные нами монокристаллы GaS показали

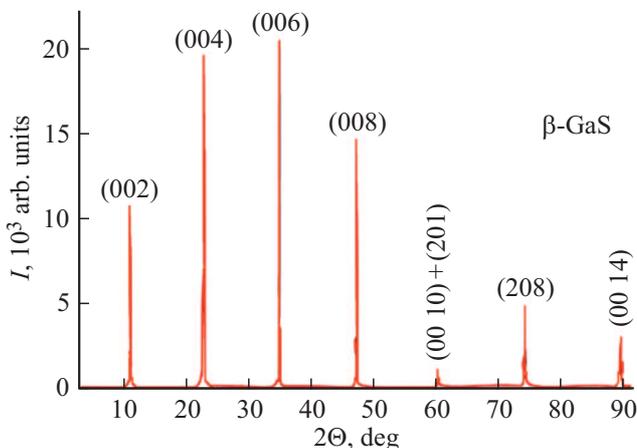


Рис. 1. Дифрактограмма порошкового образца монокристалла GaS при 298 К.

высокие фотоэлектрические и диэлектрические свойства. Монокристаллы GaS были желтого цвета. После отжига при 1273 К в течение 5 h в вакууме эти образцы GaS становятся более светлого цвета. Монокристаллы GaS, выращенные с относительно высокой скоростью роста ($> 2 \text{ mm/h}$), содержали точечные дефекты. Структурные дефекты влияют на диэлектрические и электрические свойства GaS [1,5].

Вычислительная методика. Расчеты выполнены на основе метода DFT с использованием плоских волн псевдопотенциала [27–30]. Использовали суперъячейки GaS, содержащие соответственно 36 и 48 атомов, а также вакансии атомов Ga и S. Для расчета обменно-корреляционной энергии применяли как приближение локальной плотности (LDA) [27,28], так и приближение обобщенного градиента (GGA) [29] с использованием базовых наборов в различных реализациях. Значения вычисленного параметра y_{ij} принимали как среднее значение отдельных расчетов y_{ij} . Стандартное отклонение рассчитывали по формуле $\sigma_i = \sqrt{\sum_j (y_{ij} - y_i)^2 / (n - 1)}$, где n — общее количество расчетов [14,30].

Кристаллическую структуру оптимизировали до тех пор, пока максимальное значение силы межатомного взаимодействия не стало меньше 0.01 eV/\AA , а максимальное значение тензора механических напряжений не было меньше 0.01 eV/\AA^3 .

В DFT-расчетах с участием суперъячеек GaS с вакансиями Ga или S для численного интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка $2 \times 2 \times 2$ k -точек, генерируемая схемой Монкхорста–Пака [31]. Кинетическая энергия отсечки E_{cut} , которая определяет сферу плоских волн, составляла 410 eV. Максимальное значение E_{cut} не превышало 2040 eV [14,30].

Самосогласованные полные энергии получены с использованием схемы смешения плотности в сочетании с методом сопряженных градиентов. Положения атомов оптимизированы с помощью алгоритма Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (algorithm BFGS) [32]. Геометрические координаты атомов в суперъячейке оптимизировали с учетом сопряженных градиентов путем вычисления сил, действующих на атомы. Релаксацию проводили путем минимизации сил, действующих на каждый атом. Кристаллическую ячейку GaS оптимизировали с допуском к силе 0.01 eV/\AA и напряжению 0.001 eV/\AA^3 .

Расчет энергии образования вакансий. В DFT-расчете дефект в виде вакансии (V) формируется путем удаления атома из узла решетки в суперъячейке и ослабления полученной атомной структуры. Энергия образования вакансии в общем виде рассчитывается по уравнению

$$E_f^V = E_{\text{tot}}^{N-1(\text{relaxed})} - \left(\frac{N-1}{N} \right) E_{\text{tot}}^{N(\text{perfect})}, \quad (1)$$

где $E_{\text{tot}}^{N-1(\text{relaxed})}$ — полная энергия суперъячейки (релаксированная) с удаленным одним атомом, $E_{\text{tot}}^{N(\text{perfect})}$ —

полная энергия ячейки (совершенная) с атомами без дефектов. Индексы $N - 1$ и N относятся к общему количеству атомов в ячейке. Это уравнение показывает, что для определения энергии образования вакансии требуются два отдельных вычисления методом DFT. Чтобы найти достаточно точное значение энергии образования вакансии, требуется относительно небольшая ячейка, содержащая менее 100 атомов.

Энтальпию образования гексагональной фазы GaS и энергию образования нейтральных вакансий в суперъячейках GaS вычисляли методом DFT. Формируя нейтральные атомные вакансии в суперъячейках GaS определили влияние вакансий на свойства GaS. Вычисляли энергию образования нейтральных вакансий. Энтальпию образования вычисляли для модельной гексагональной структуры GaS, формирующейся при атмосферном давлении. Расчеты энергии образования вакансий Ga и S в GaS проведены с использованием суперъячеек, содержащих 36 и 48 атомов. Это количество атомов элементов Ga и S, соответственно в 4.5 и 5 раз больше, чем атомов в примитивной ячейке GaS.

Расположение атомов вокруг вакансий (Ga или S) суперъячеек GaS оптимизировали с учетом релаксации первых и вторых ближайших соседей атомов вакансии. Параметры кристаллической решетки GaS фиксировали на оптимизированном значении идеального кристалла.

3. Результаты расчетов и обсуждение

В целом химическая связь между разнородными атомами в твердых телах имеет ковалентно-ионно-металлический характер. В полупроводниках вклад ковалентной связи всегда является значительным. Одним из критериев того, что вещество является полупроводником, считается преобладание ковалентного вклада в химическую связь. С увеличением разности электроотрицательности возрастает вклад ионной связи. В GaS, металлическая составляющая химической связи мала, поэтому межатомная связь в GaS является ковалентно-ионной.

Примем, что в кристалле GaS при дефектообразовании соблюдаются следующие ограничения. 1) Соотношение числа мест в подрешетке постоянно; 2) создание мест соответствует структурной формуле, т.е. при увеличении числа атомов в одной подрешетке в другой возникает пропорциональное структурной формуле число вакансий; 3) соблюдается баланс масс, т.е. сумма масс элементов правой и левой части квазихимических уравнений равны; 4) соблюдается электронейтральность.

Установлено, что полученный нами монокристалл GaS обладает высоким удельным сопротивлением ($\sigma_{\parallel} \approx 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\sigma_{\perp} \approx 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) и запрещенной зоной $\Delta E_g = 2.53 \text{ eV}$ при 300 K. На рис. 2 представлены частотные зависимости ас-проводимости (проводимость на переменном токе) поперек слоев в

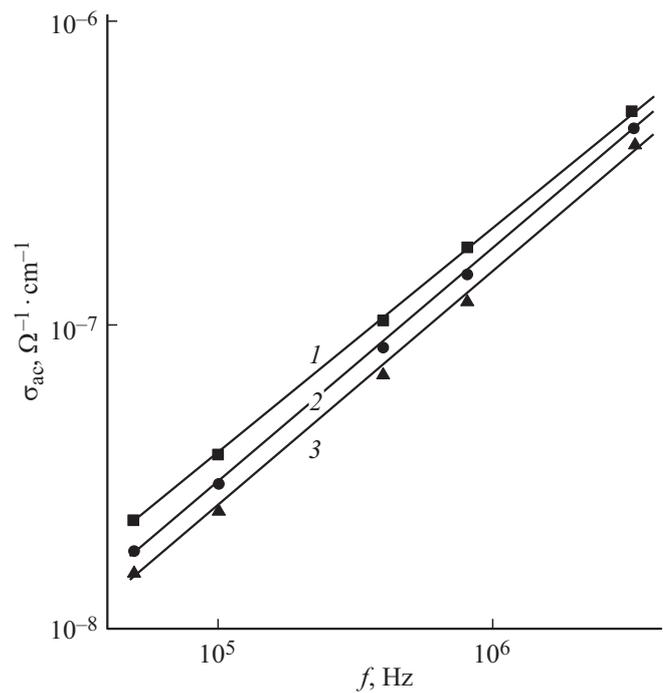


Рис. 2. Ас-проводимость монокрсталла GaS как функция частоты: до облучения (1) и после e^- -облучения дозами $2 \cdot 10^{12}$ (2) и 10^{13} cm^{-2} (3).

выращенном монокрсталле GaS до (кривая 1) и после электронного облучения (e^- -облучения) различными дозами (кривые 2 и 3). Как видно на рис. 2, в результате e^- -облучения ас-проводимость монокрсталла GaS уменьшается. Уменьшение электропроводности облученных полупроводников, как известно, связывают с компенсацией первоначально существовавших электрически активных примесных центров более глубокими энергетическими уровнями радиационных дефектов. В полупроводниках с глубокими энергетическими уровнями радиационных дефектов компенсация проводимости бывает резко выражена. В монокрсталле GaS, возможно, также проявляется это явление. Таким образом, облучение монокрсталла GaS вызывает возникновение радиационных дефектов, и стимулирует отжиг и миграцию имеющихся в кристалле дефектов. Это приводит к энергетическому перераспределению локальных состояний в окрестности уровня Ферми, за счет чего по мере накопления дозы e^- -облучения в образце GaS энергетическая полоса локализованных вблизи уровня Ферми состояний расширяется.

3.1. Параметры решетки и зонная структура суперъячейки GaS

Рассчитанные параметры решетки гексагональной фазы GaS получены при 0 K, а экспериментальные значения, получены при более высоких температурах. Однако рассчитанные параметры решетки в GaS воспроизводили экспериментальные значения с погрешностью 2%. Другими словами DFT расчеты для примитивной ячейки GaS

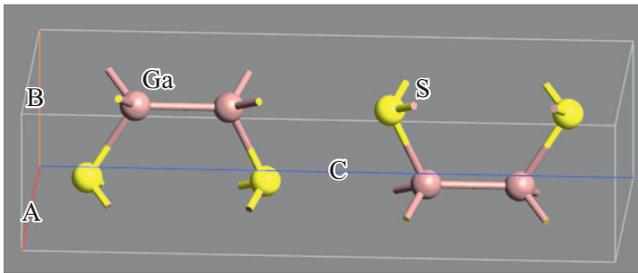


Рис. 3. Примитивная ячейка соединения GaS.

(пр. гр. $P6_3/mmc$, (194)) показали, что данные расчета хорошо согласуются с экспериментальными значениями (табл. 1).

Расчеты зонной структуры GaS для примитивной ячейки (рис. 3) в приближении локальной плотности (LDA) показали, что ширина запрещенной зоны (ΔE_g) является непрямой и составляет $\Delta E_g = 1.57$ eV (рис. 4, а). Сравнение расчетной величины ΔE_g для GaS с экспериментальными значениями $\Delta E_g = 2.53$ eV [18] показывает, что они сильно различаются. Рассчитанная нами методом DFT-LDA ширина запрещенной зоны GaS (рис. 4, а) оказалась меньше экспериментально полученной ΔE_g .

Использование негибридных функционалов в DFT-расчетах обычно занижает рассчитанные значения ΔE_g полупроводников (так называемая „проблема поправки ширины запрещенной зоны“) [33]. В соответствии с этим можно предположить, что заполненные узкие энергетические полосы $3d$ -состояния Ga в GaS сильно связаны с $2p$ -состояниями S, полученные из $2p$ -орбиталей серы. Тогда возможно, что d -состояние Ga может включиться в качестве валентного состояния в GaS и он будет влиять на структурные параметры, изменять энергетическую зону и деформационный потенциал. В противном случае, т.е. если не учесть $3d$ -состояния Ga в GaS, то $3d$ -состояния будут рассматриваться как состояния с замороженным ядром.

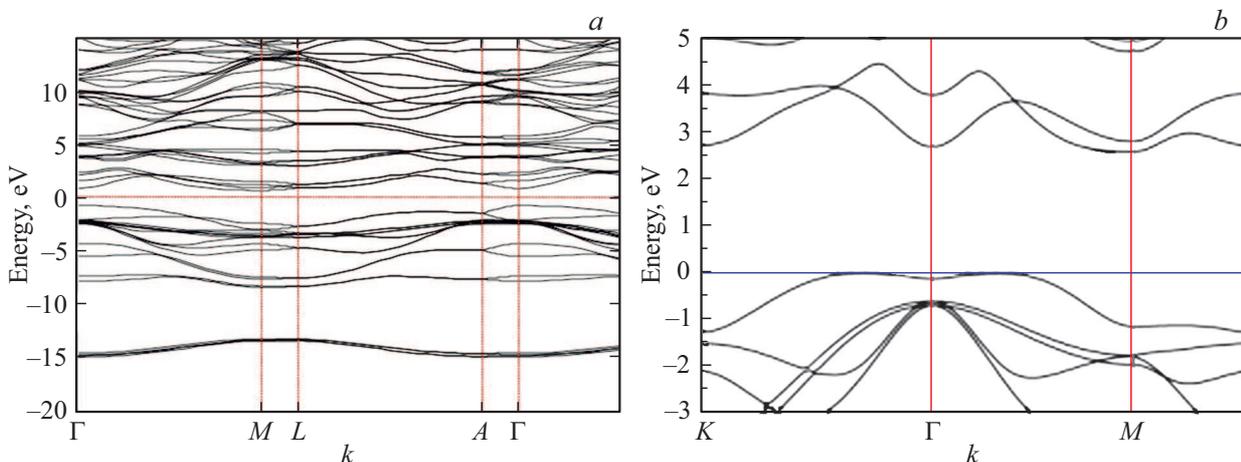


Рис. 4. Зонная структура примитивной ячейки соединения GaS. а) — приближение LDA; б) — приближение LDA + GGA.

Таблица 1. Параметры решетки GaS в гексагональной (пр. гр. $P6_3/mmc$) сингонии, полученные с использованием обменно-корреляционных функций

| Метод | Параметры решетки, Å | Погрешность, % |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------|
| GGA PBE (Настоящая работа) | $a = 4.002$ $c = 15.440$ | 0.3 |
| LDA (Настоящая работа) | $a = 3.957$ $c = 15.268$ | 1.5 |
| PBE [6] | $a = 3.630$ $c = 15.701$ | 1 |
| PBE [8] | $a = 3.617$ $c = 15.496$ | — |
| Эксперимент (Настоящая работа) | $a = 3.583$ $c = 15.475$ | — |
| Эксперимент [1,18] | $a = 3.583$ $c = 15.475$ | — |
| карта JCPDS № 30-0576 | $a = 3.587$ $c = 15.492$ | — |
| Эксперимент [3] | $a = 3.578$ $c = 15.47$ | — |
| Эксперимент [7] | $a = 3.592$ $c = 15.495$ | — |
| Справочник [4] | $a = 3.587$ $c = 15.492$ | — |

Расчетное значение ΔE_g соединения GaS согласовали с экспериментальными ΔE_g . Обменную энергию рассчитывали с учетом вкладов энергии обмена и корреляции электронов в выражение функционала электронной плотности. При оценке учитывали также малое влияние d -состояния Ga на запрещенную зону GaS. Обменно-корреляционный потенциал вычислили методом GGA-PBE. Полученный результат расчета $\Delta E_g \approx 2.50$ eV хорошо согласуется с эксперименталь-

ным $\Delta E_g = 2.53 \text{ eV}$ [18]. Рассчитанные параметры решетки и ΔE_g для GaS согласуются с экспериментальными значениями в пределах погрешности $\leq 3\%$, которая типична для DFT-расчетов. Для вычисления полной энергии в работе [9] использовали гибридный вариант метода DFT

$$E_{\text{tot}}^{\text{hyb}}(1-x)E_X^{\text{HF}} + xE_X^{\text{DFT}} + E_C^{\text{DFT}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{tot}}^{\text{hyb}}$ — полная энергия, полученная гибридным методом DFT, $1-x$ — доля энергии, полученная расчетом по методу Хартри–Фока (HF) в функционале, E_X^{HF} — вклад энергии обмена по методу HF, E_X^{DFT} — вклад энергии обмена в негибридном (простом) варианте DFT, E_C^{DFT} — вклад энергии корреляции в негибридном варианте DFT. Указано, что DFT-расчеты (содержащего 13% обмена по Хартри–Фоку) проведены с использованием обменно-корреляционного функционала PBE. Ширина непрямой запрещенной зоны монослоя GaS составляет 3.30 eV, что заметно больше соответствующей величины для объемных кристаллов.

3.1.1. Электронная структура суперъядчейки GaS

Из общего подхода описания ковалентной связи следует, что в методе молекулярных орбиталей (ММО), волновая функция Ψ электронной пары характеризуется наложением волновых функций отдельных фрагментов. Взаимодействие неподеленной электронной пары атома одной молекулы GaS рассмотрим в рамках ММО. Примем, что волновая функция Ψ для полупроводника GaS, характеризуется орбитальной аппроксимацией и линейной комбинацией атомных орбиталей: $\Psi_{\text{GaS}} = a\Psi_{\text{Ga}} + b\Psi_{\text{S}}$, где Ψ_{Ga} и Ψ_{S} — волновые функции, участвующие в химической связи атомов, коэффициенты $a \neq b$ — доля участия каждого атома в квантово-химической связи. Максимум электронной плотности в каждой ковалентной связи GaS будет смещен в сторону атома с более высокой электроотрицательностью, т.е. электронные облака в GaS будут стянуты к узлам кристаллической решетки, где находятся атомы серы.

Таким образом, химическую связь в 2D-кристаллах GaS между орбиталями Ga 4*p* и S 3*p* можно считать гетерополярной ковалентной. При этом происходит перераспределение электронной плотности вблизи ядер, образующих молекулу GaS. Тогда в узлах решетки будут располагаться нейтральные атомы, и связь между ними будет осуществляться посредством электронных пар. Ковалентная связь, как известно, имеет направленный характер и образуется в том направлении, где плотность электронного облака спаренных электронов наибольшая. Поэтому можно принять, что в GaS каждый атом кристаллической решетки может взаимодействовать только с определенными атомами, а не со всеми, как в ионных кристаллах.

С учетом вышеуказанных и теории квантовой химии валентная зона GaS должна будет состоять из

связывающих атомных орбиталей S 3*p* и Ga 4*p* ($\Psi_+ = \Psi_b = \Psi_{\text{Ga}} + \Psi_{\text{S}}$ связывающая МО), где верх валентной зоны состоит из орбитали компонента S 3*p*. С другой стороны, зона проводимости GaS будет состоять из разрыхляющих орбиталей Ga 4*p* и S 3*p* ($\Psi_- = \Psi_a = \Psi_{\text{Ga}} - \Psi_{\text{S}}$ разрыхляющая МО), а дно зоны проводимости, включает несвязывающие орбитали, которые возникают за счет атомных орбиталей компонента Ga 4*p*.

3.2. Вакансия Ga в 36-атомной суперъядчейке GaS (модель Ga₁₇S₁₈, где индексы указывают на число соответствующих атомов)

Нестехиометрия, т.е. нарушение стехиометрического соотношения между атомами в соединениях, в частности халькогенидов металлов (MX) [3], приводит к изменению свойств и формированию дефектов в объеме MX. Точечные дефекты в кристалле, обычно, образуются при росте, пластической деформации и термообработке материала. Степень нестехиометричности MX, изменяют электрические свойства материала на основе MX. Полупроводниковые халькогенидные материалы разделяют на два типа проводимости, *p*-тип и *n*-тип, которые связаны с дефицитом (или избытком) металла или с недостатком (или избытком) халькогена [3]. Примем, что в кристалле GaS вакансии действуют как доноры, если число неспаренных электронов вблизи вакансии меньше половины числа валентных электронов, имеющихся в аналогичном месте совершенного кристалла, и как акцепторы — в противном случае. Тогда в кристалле GaS между Ga и S создается в основном ковалентная связь с помощью восьми валентных электронов. При такой связи атомов GaS внешние электроны двух соседних атомов будут объединяться в пары, образуя общие орбиты вокруг обоих атомов (Ga и S), причем спины в каждой паре антипараллельны в силу принципа Паули. В кристалле GaS, например, с вакансией галлия Ga (V_{Ga}), где V_{Ga} будет окружена неспаренными электронами атомов серы, для связывания с ними может принимать электроны. При этом V_{Ga} может заряжаться отрицательно и выполнять функцию акцептора. Наоборот, вакансия серы, окруженная неспаренными электронами атомов галлия, будет донором.

Полупроводник *p*-типа с дефицитом металлов, например, такой как кристалл GaS, можно представить как Ga_{1-x}S (*x* — атомная доля), где для любого ненулевого значения кристалл имеет набор атомных дефектов. Тогда в случае $x > 0$ в кристалле будут вакансии металла V_{Ga} , а в случае $x < 0$ в кристалле будут дополнительные атомы Ga, которые будут расположены в межузельных положениях Ga_{*i*}. Т.е. заряженные вакансии F_{Ga} , будут преобладающими дефектами в богатых серой кристаллах GaS. Кристалл GaS_{1-x} будет содержать вакансии ионизированной серы и междоузлия галлия.

При дефектообразовании в GaS могут формироваться положительно и отрицательно заряженные дефекты,

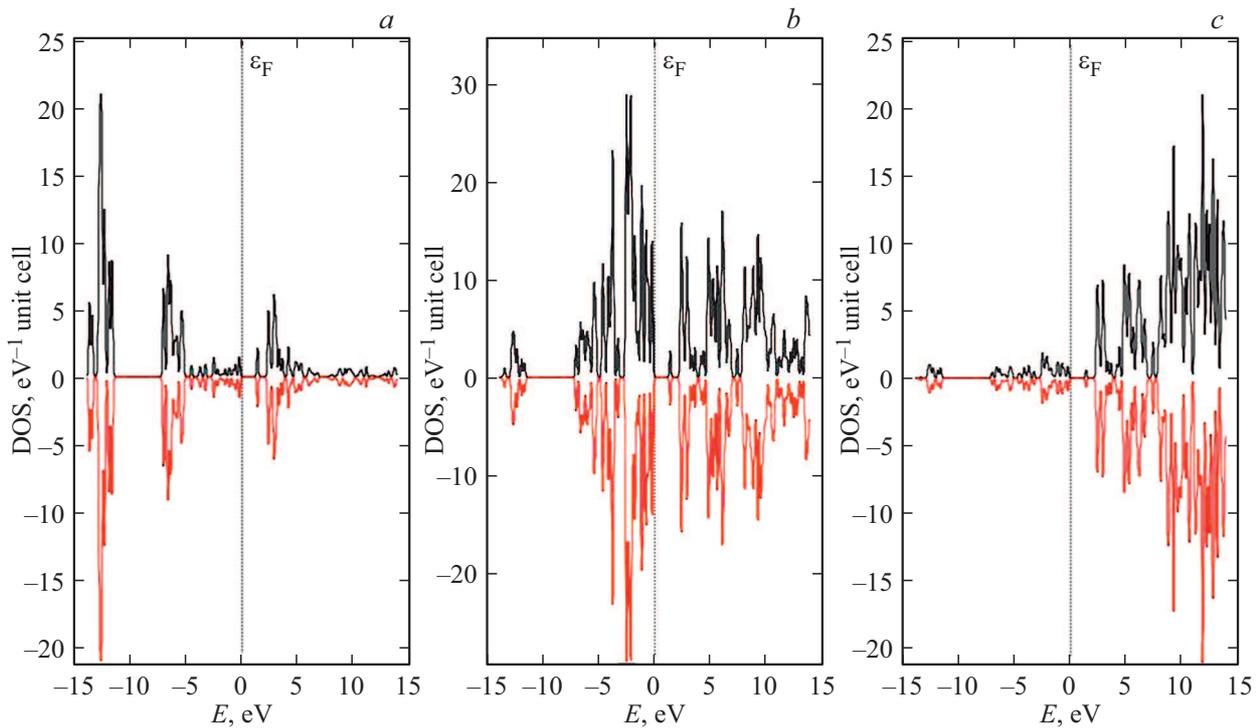


Рис. 5. Графики электронной плотности (DOS) суперъчейки GaS, содержащей Ga-вакансию (модель $\text{Ga}_{17}\text{S}_{18}$) со спином вверх и вниз. *a)* *s*-состояние, *b)* *p*-состояние, *c)* *d*-состояние.

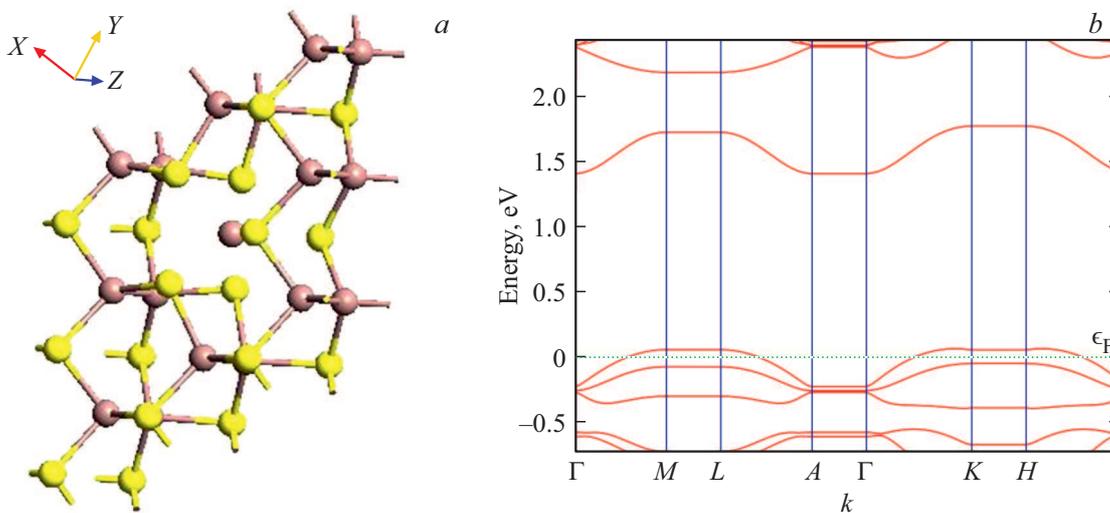


Рис. 6. Атомная (*a*) и зонная структура (*b* — приближение LDA) 36-атомной суперъчейки GaS с вакансией Ga (модель $\text{Ga}_{17}\text{S}_{18}$).

комплексы дефектов, свободные электроны или их вакансии. Условие электронейтральности должно обеспечиваться образованием равного количества положительно и отрицательно заряженных дефектов. Рассмотрим суперъчейки GaS только с нейтральными точечными дефектами (вакансии Ga и S) в соответствующих под решетках.

На рис. 5 и 6 приведены рассчитанные плотности электронных состояний (DOS), атомная и зонная структуры суперъчейки GaS с вакансией галлия (модель $\text{Ga}_{17}\text{S}_{18}$).

Результаты расчетов плотности электронных состояний в 36-атомной суперъчейке GaS с упорядоченной вакансией Ga (модель $\text{Ga}_{17}\text{S}_{18}$) при заданных параметрах решетки (гексагональная, $a = 4.002 \text{ \AA}$, $c = 15.440 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_c/mmc$, (194)) приведены на рис. 5.

На рис. 6 приведены атомная (6, *a*) и зонная структура (6, *b*) суперъчейки GaS с вакансией галлия, а точнее модели суперъчейки $\text{Ga}_{17}\text{S}_{18}$. Как следует из рис. 6, *b*, зонная структура GaS с вакансией Ga имеет непрямую зону.

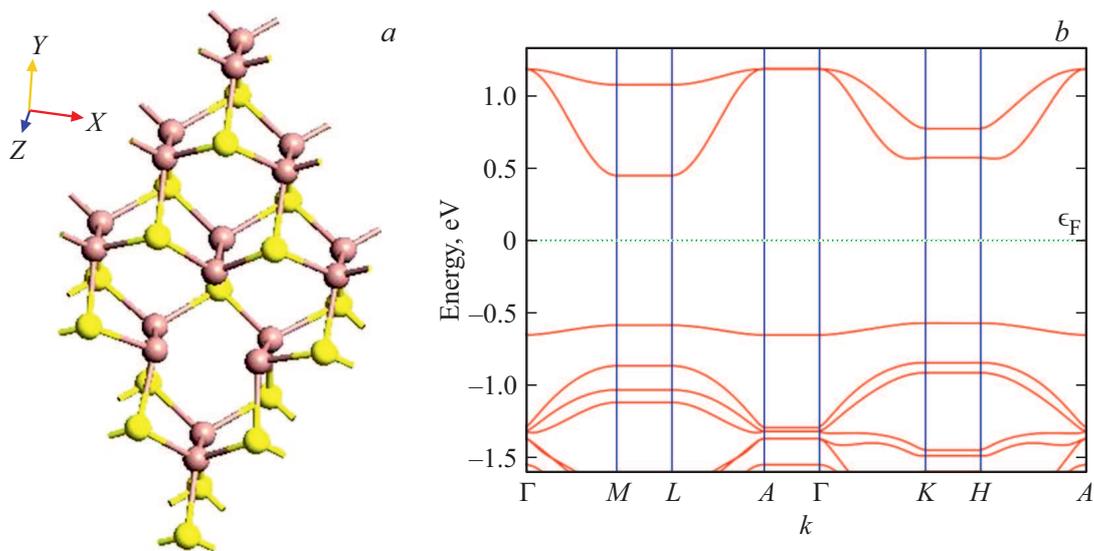


Рис. 7. Атомная (a) и зонная структура (b — приближение LDA) 36-атомной суперъчейки GaS с вакансией S (модель $\text{Ga}_{18}\text{S}_{17}$).

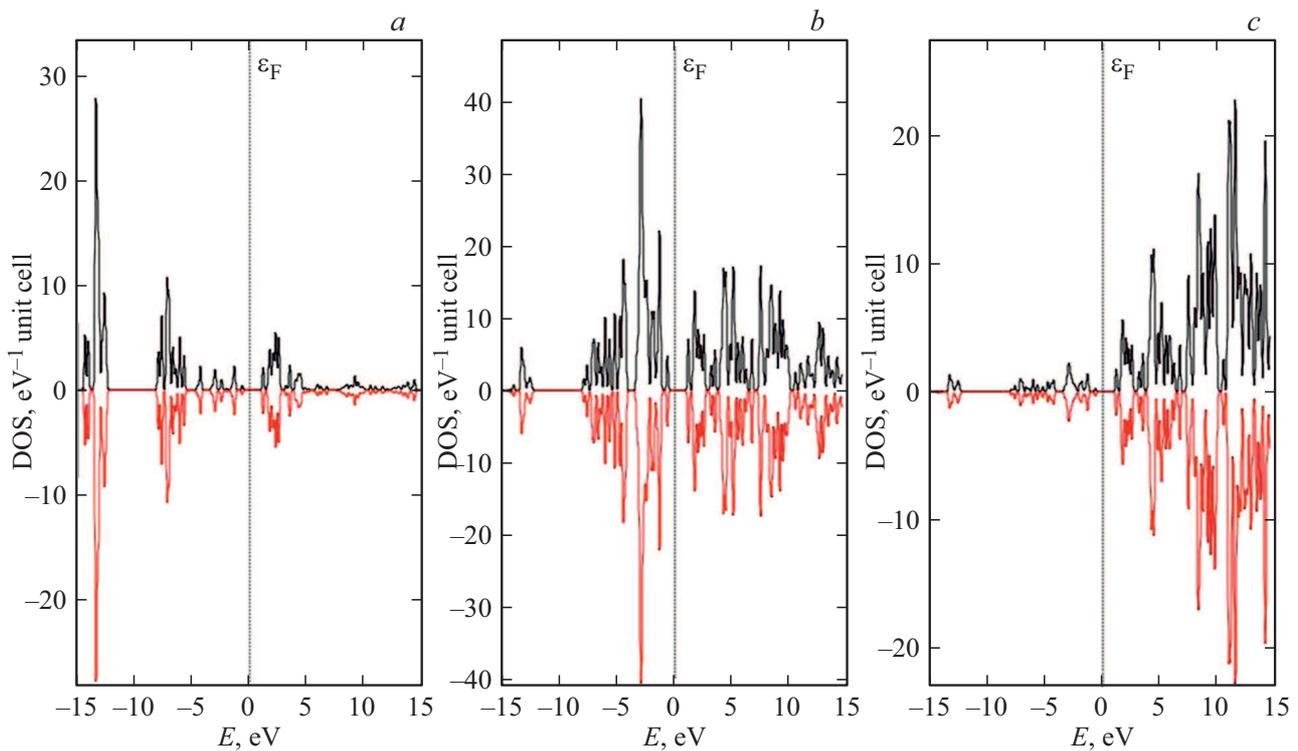


Рис. 8. Графики электронной плотности (DOS) суперъчейки GaS, содержащей S-вакансию (модель $\text{Ga}_{18}\text{S}_{17}$) со спином вверх и вниз. a) *s*-состояние, b) *p*-состояние, c) *d*-состояние.

3.3. Вакансия S в 36-атомной суперъчейке GaS (модель $\text{Ga}_{18}\text{S}_{17}$)

На рис. 7, a, b приведены атомная и зонная структуры в 36-атомной суперъчейке GaS с вакансией S (модель $\text{Ga}_{18}\text{S}_{17}$) (гексогональная, $a = 4.002 \text{ \AA}$, $c = 15.440 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3/mmc$, (194)). Присутствие вакансии S приво-

дит к уменьшению ΔE_g . На рис. 7, b $\Gamma \rightarrow K$ зона является непрямой.

На рис. 8 показаны плотности электронных состояний 36 атомной суперъчейки GaS с вакансией S. Из анализа *s*-, *p*- и *d*-состояний DOS следует, что состояния спин вверх и спин вниз для суперъчейки $\text{Ga}_{18}\text{S}_{17}$ оказываются симметричными.

3.4. Вакансия Ga в 48-атомной суперъячейке GaS (модель Ga₂₃S₂₄)

Моделирована геометрия структуры атомов в суперъячейке GaS с вакансией Ga (модель Ga₂₃S₂₄) (гексагональная, $a = 3.585 \text{ \AA}$, $c = 15.500 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3/mmc$, (194)). Установлено, что длины связи между двумя соседними атомами Ga-Ga, Ga-S заметно отличаются друг от друга. Длины связи, например, для заданных атомов Ga₁₀-Ga₂₁, Ga₁₁-S₂₂, составляют $d_{\text{Ga}_{10}\text{-Ga}_{21}} = 2.47 \text{ \AA}$, и $d_{\text{Ga}_{11}\text{-S}_{22}} = 2.37 \text{ \AA}$ соответственно.

3.5. Энергия (энтальпия) образования GaS

Стабильность дефекта в кристаллической решетке вещества определяется двумя факторами — энергетическим (как результат стремления системы к минимуму свободной энергии) и геометрическим (как выполнение определенных соотношений между эффективными размерами дефекта и соответствующего для него места в кристаллической решетке). Изменение энтальпии образования одного моля данного химического соединения из входящих в него химических элементов в их стандартных состояниях при температуре T К и стандартном давлении 1 atm (101.3 kPa) выражается как

$$\Delta_f H_T^\circ = \Delta_f H_0^\circ + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (3)$$

где $\Delta_f H_T^\circ$ — стандартная энтальпия образования вещества при 0 К, ΔC_p — мольная теплоемкость вещества при постоянном давлении ($p = \text{const}$). (Стандартным состоянием вещества принято считать такое состояние вещества, при котором оно находится в наиболее устойчивой для него форме при стандартном давлении.) С учетом этого стандартную энтальпию образования GaS при температуре T вычисляли уравнением

$$\begin{aligned} \Delta_f H_T^\circ(\text{GaS}) &= H_T^\circ(\text{GaS}) - H_T^\circ(\text{Ga}) - H_T^\circ(\text{S}) \\ &+ \int_0^T [C_p(\text{GaS}) - C_p(\text{Ga}) - C_p(\text{S})] dT \\ &\approx \Delta_f H_0^\circ(\text{GaS}) = \Delta_f U_0^\circ(\text{GaS}) \\ &= E_{\text{tot}}^\circ(\text{GaS}) - [E_{\text{tot}}^\circ(\text{Ga}) + E_{\text{tot}}^\circ(\text{S})] \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta_f H_T^\circ$ — стандартная энтальпия образования GaS, $\Delta_f U_0^\circ$ — изменение внутренней энергии, E_{tot}° — полная стандартная энергия соединения на формульную единицу GaS. Здесь энтальпии образования простых веществ ($H_T^\circ(\text{Ga})$ и $H_T^\circ(\text{S})$) равны нулю. С учетом справочных данных [4,34,35] для GaS получено уравнение $C_p(\text{GaS}) = 41.4 + 15.7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ J/(моль} \cdot \text{K)}$. Мольная теплоемкость оценена правилом Неймана-Коппа, не сильно отличается от суммы атомарных теплоемкостей элементов $C_p(\text{Ga}) = 26.1$ и $C_p(\text{S}) = 22.6 \text{ J/(моль} \cdot \text{K)}$

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные энтальпии образования фазы GaS в гексагональной структуре

| Фаза | Энтальпии образования, $-\Delta_f H_{298}^\circ \text{ GaS, kJ/mol}$ | |
|--------------------|--|---------------------------------------|
| | Расчет | Эксперимент |
| GaS ($P6_3/mmc$) | 188.4 | 194.1 ± 14.6 [36] (измерение ЭДС) |
| | | 209.2 ± 20.9 [35] (калориметрия) |
| | | 196.2 [3] |

при 298 К [35]. С учетом этого вклад в уравнение (2) при расчетах энергии образования GaS принимали равным нулю. В этом случае, энтальпию образования GaS можно выразить как изменение внутренней энергии $\Delta_f U_0^\circ(\text{GaS})$.

Вычисленные по формуле (4) и экспериментально полученные значения энтальпии образования GaS приведены в табл. 2. Теоретическая энтальпия образования $\Delta_f H_T^\circ(\text{GaS}) = -1.95 \text{ eV}$ получена для гексагональной фазы. Это вычисленное значение ($\Delta_f H_T^\circ(\text{GaS}) = -188.4 \text{ kJ/mol}$) соответствует справочным экспериментальным данным ($\Delta_f H_{298}^\circ = -196.2 \text{ kJ/mol}$ [3]; $-209.2 \pm 20.9 \text{ kJ/mol}$ [35]; $-194.1 \pm 14.6 \text{ kJ/mol}$ (измерение ЭДС) [36]; -187.4 kJ/mol (калориметрия) [36]), согласно которым гексагональная фаза устойчива при комнатных и низких температурах.

3.6. Геометрия вокруг вакансий Ga и S в суперъячейке GaS

Рассмотрим результаты оптимизации расположения ближайших соседей атомов вокруг вакансии суперъячейки GaS, состоящей из 48 атомов. Сравнение расстояний между вакансией и атомами соседа до и после оптимизации геометрии показало, что происходят смещения соседних атомов, сопровождаемые вакансиями Ga и S (табл. 3). Анализ расстояний между вакансиями Ga и S и атомами соседа до и после оптимизации геометрии позволяет сделать следующий вывод.

1. В случае образования вакансии атома Ga в суперъячейке GaS связи между атомом Ga и окружающими его атомами S разрываются. В результате атомы ближайших соседей S мигрируют в направлении от вакансии Ga. А соседние атомы Ga движутся в направлении, которое приближается к положению вакансии Ga. Если считать, что связь Ga-S является ковалентной, то когда позиция Ga будет вакантной, она будет влиять на электронную структуру координированных атомов S.

Из анализа плотности состояний суперъячейки GaS с вакансиями Ga следует, что основным компонентом верха валентной зоны является орбиталь S 3p, поэтому

Таблица 3. Расстояние между вакансией и атомами соседа до и после оптимизации геометрии и смещения атомов соседа с вакансиями Ga и S

| Связь между вакансией и атомами | Расстояние между вакансией и атомами | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------|
| | l_{befor}^a | l_{after}^b | Δl^c |
| | Å | | |
| $V_{\text{Ga}}-S$ | 2.875 | 2.885 | +0.01 |
| $V_{\text{Ga}}-\text{Ga}$ | 2.411 | 2.377 | -0.03 |

Примечание. а) Атомное расстояние до оптимизации геометрии. б) Атомное расстояние после оптимизации геометрии. в) Смещение соседних атомов.

акцепторный уровень в запрещенной зоне должен создаваться наверху валентной зоны.

2. В случае вакансии атома S в суперъячейке GaS связи между атомом S и окружающими атомами Ga разрываются. В результате соседние атомы Ga мигрируют в направлении от вакансии. Атомы S соседа вакансии движутся в направлении, приближающемся к положению вакансии S. Как и в случае (1), когда в кристаллическом узле S есть вакансия, это влияет на электронную структуру Ga. Поэтому плотность состояний атомов Ga ближайшего соседа вакансии меняется больше, чем DOS атомы ближайшего соседа Ga в суперъячейке GaS. Анализ DOS суперъячейки GaS с вакансиями S указывает на то, что компонентом нижней зоны проводимости является 4*p*-орбиталь Ga, которая создает донорный уровень под нижней частью зоны проводимости.

3. Величина смещения ближайших соседних атомов суперъячейки GaS с вакансиями Ga и S, полученная в результате генерации вакансии Ga ($\Delta l(V_{\text{Ga}} - S)$), составляет 0.01 Å, а величина смещения, определяемая генерацией вакансии S ($\Delta l(V_{\text{S}} - \text{Ga})$) составляет 0.03 Å. Другими словами влияние вакансии S на окружающие атомы в GaS меньше чем влияние вакансии Ga.

3.7. Энергии образования вакансий Ga и S в GaS. Химический потенциал

Структурно-чувствительные свойства (электропроводность, оптические свойства, люминесценция и т.д.), полупроводникового кристалла GaS, сильно зависят от влияния примесей и дефектов [5]. Степень изменения этих свойств определяется концентрацией и типом дефектов. Одним из основных параметров, характеризующих точечный дефект, является энергия образования E_f^{def} дефекта.

Процесс образования вакансий Ga и S в суперъячейке GaS можем отнести к гомогенным открытым термодинамическим системам, в которых масса и состав системы изменяются за счет выведения или добавления вещества, или за счет протекания химической реакции. В открытых термодинамических системах функции

состояния системы, а именно внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G являются также функцией количества образующих данную систему индивидуальных компонентов. Удаление некоторого количества вещества из открытой системы или появление его в системе будет влиять на запас внутренней энергии системы.

В изохорно- (или изобарно)-изотермических условиях приращение свободной энергии Гельмгольца (ΔF) или Гиббса (ΔG) открытой системы при добавлении к ней одного моля этого компонента равен химическому потенциалу μ_i . Химический потенциал определяется одной из следующих частных производных:

$$\begin{aligned} \mu_i &= (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_{j \neq i}} = (\partial H / \partial n_i)_{S, P, n_{j \neq i}} \\ &= (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_{j \neq i}} = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_{j \neq i}}, \end{aligned}$$

где n_i — число молей всех компонентов, кроме i -того компонента, изменение которого рассматривается. Величина μ_i характеризует степень изменения полной энергии, в частности, свободной энергии Гиббса ΔG системы при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ и добавлении к ней бесконечно малого количества компонента i без изменения числа молей других компонентов j . Т.е. в этом случае количество остальных веществ в этой системе в расчете на один моль остается постоянным. Поэтому химический потенциал i -го компонента совпадает с парциальным изобарным потенциалом ($\mu_i = \bar{G}_i$) одного моля вещества. Другими словами принимается, что открытая система настолько велика, что ее состав при добавлении к ней одного моля i -го компонента практически не меняется.

С другой стороны химический потенциал i -го компонента определяется известным соотношением: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$ или $\mu_i = \bar{H}_i^0 - T\bar{S}_i^0$, где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го компонента в чистой фазе, R — универсальная газовая постоянная, \bar{H}_i^0 и \bar{S}_i^0 стандартные молярные парциальные энтальпия и энтропия. Отсюда следует, что химический потенциал атома изменяется в зависимости от химического состава. В частности, в суперъячейке GaS с вакансией величина μ_i должна зависеть от состава соединения GaS.

Рассмотрим связь энергии образования дефектов E_f^{def} со свободной энергией системы в процессе образования n — числа дефектов в кристалле. В изотермическом обратимом процессе, работа, совершенная системой равна уменьшению ΔF ($V = \text{const}$) или ΔG ($P = \text{const}$). С другой стороны E_f^{def} определяется работой по переносу атома из узла кристаллической решетки на поверхность кристалла. В условиях термодинамического равновесия образование точечных дефектов будет повышать энтропию (S) кристалла. При этом из кристалла, содержащего N одинаковых атомов, можно удалить n атомов различными способами. Т.е. в кристалле из N атомов в N позициях кристалла число молекул в 1 моле $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро) можно создать n

количество дефектов ($n \ll N$). Тогда согласно формуле Больцмана соответствующее изменение конфигурационной энтропии равно: $\Delta S_c = k_B \ln W = k_B \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]$, где k_B — постоянная Больцмана. Здесь $k_B T$ характеризует энергию „теплового“ кванта, равного 0.026 eV при 298 К. В равновесном случае образование n -го числа дефектов при температуре T будет изменять ΔF или ΔG кристалла в соответствии с уравнением Гиббса–Гельмгольца для процесса: $\Delta F = n\Delta_f U^{\text{def}} - T\Delta S$ или $\Delta G = n\Delta_f H^{\text{def}} - T\Delta S$, где $\Delta S = S_c + nS_v^{\text{def}}$ (изменение колебательной энтропии при образовании одного дефекта). Здесь $\Delta_f U^{\text{def}} \approx \Delta_f H^{\text{def}} = E_f^{\text{def}}$ — энергия (энтальпия или теплота) образования одного дефекта. Отсюда следует, что $\Delta_f H^{\text{def}}$ при малых n мало. Заметный вклад $T\Delta S$ определяется возрастанием конфигурационной энтропии $\Delta S_c = k_B \ln W$.

Минимизация ΔF или ΔG с учетом ΔS и факториалов чисел $\ln(n!) \approx n \ln(n)$ позволяет оценить равновесное число точечных дефектов $n = N \exp(-\Delta_f H^{\text{def}}/k_B T)$, а также равновесную концентрацию дефектов $C^{\text{def}} = \exp(S_v/k_B) \cdot \exp(-\Delta_f H^{\text{def}}/k_B T)$. Энтропийные вклады в энергию образования дефекта не учитывали в расчетах. Во-первых, использовали суперъядейки с моновакансиями, где общая концентрация дефектов значительно ниже 10^{-4} , а конфигурационная энтропия на дефект больше $10k_B$ и S_c^{def} поэтому может быть доминирующим вкладом энтропии при высоких температурах. Во-вторых, учет незначительных вкладов колебательной и магнитной энтропии увеличивает вычислительные затраты на несколько порядков по сравнению со статическим ($T = 0$ К) расчетом дефекта. Энергия образования дефекта в зарядовом состоянии q равна [37]:

$$E_f^{q,\text{def}} = E_{\text{tot}}^{\text{def}} - E_{\text{tot}}^{\text{bulk}} + \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_{\text{VBM}}) + Q_c, \quad (5)$$

где $E_{\text{tot}}^{\text{def}}$ — полная энергия суперъядейки, содержащей дефект, $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$ — полная энергия объемной суперъядейки, μ_i — химический потенциал частиц i , добавленных ($n_i > 0$) или удаленных ($n_i < 0$) из ячейки для создания дефекта, E_F — энергия Ферми, E_{VBM} — максимум валентной зоны в объеме, так что $E_F \geq 0$, Q_c — электростатические поправки, которые учитывают дальнедействующие электростатические взаимодействия заряженных дефектов соседних суперъядеек. Величина μ_i влияет на энергию образования дефекта, но не на энергетические уровни перехода частиц. Уровень ионизации дефекта, характеризующий степень термодинамического перехода между зарядовыми состояниями q_1 и q_2 определяется как [37]:

$$\epsilon(q_1/q_2) = \frac{E_F^{q_1}|_{E_F=0} - E_F^{q_2}|_{E_F=0}}{q_1 - q_2}, \quad (6)$$

где $E_F^q|_{E_F=0}$ — энергия образования дефекта в зарядовом состоянии q , оцененная при $E_F = 0$. Примем, что $q = 0$

и условие электронейтральности в GaS обеспечивается образованием нейтральных вакансий собственных атомов Ga и S. Энергию образования $\Delta_f H^V$ или E_f^V нейтральных вакансий галлия (V_{Ga}^X) и серы (V_{S}^X) в соответствующих подрешетках суперъядеек GaS вычисляли выражениями вида [30]:

$$E_f^{V_{\text{Ga}}^X} = E_{\text{tot}}^{V_{\text{Ga}}^X + \text{bulk}}(\text{Ga}_{n-1}\text{S}_n) - E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}(\text{Ga}_n\text{S}_n) + \mu_{\text{Ga}}, \quad (7a)$$

$$E_f^{V_{\text{S}}^X} = E_{\text{tot}}^{V_{\text{S}}^X + \text{bulk}}(\text{Ga}_n\text{S}_{n-1}) - E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}(\text{Ga}_n\text{S}_n) + \mu_{\text{S}}, \quad (7b)$$

где $E_{\text{tot}}^{V_{\text{Ga}}^X + \text{bulk}}$ — полная энергия суперъядейки объемного вещества (bulk) с нейтральной вакансией галлия или серы ($V_{\text{Ga,S}}^X$), $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$ — полная энергия суперъядейки объемного вещества (bulk) без нейтральной вакансии, n — количество атомов в суперъядейке GaS, μ_i — химический потенциал i -го компонента.

Рассмотрим зависимость μ_i от состава в GaS. Примем, что как и другие халькогенидные соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ [3], GaS имеет малое отклонение от стехиометрии, т.е. имеет нестехиометрический состав. Тогда процесс образования твердых растворов $\text{Ga}_x\text{S}_{x-1}$ или $\text{Ga}_{x-1}\text{S}_x$ будет сопровождаться изменением свободной энергии Гиббса (ΔG). Для энергии смешения ΔG одного моля раствора можно написать: $\Delta G = x_{\text{Ga}}\mu_{\text{Ga}} + x_{\text{S}}\mu_{\text{S}}$, где x_i — мольная доля компонента i в растворе.

Для стехиометрического состава GaS должно соблюдаться равенство: $\mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{S}} = \mu_{\text{GaS}(\text{bulk})}$, где $\mu_{\text{GaS}(\text{bulk})}$ — химический потенциал для объемного соединения GaS. Если принять, что состав GaS незначительно отклоняется от стехиометрии, тогда необходимо согласовать значения химических потенциалов атомов в области гомогенности GaS. С этой целью фигуративные точки (составы) для расчета μ_i атомов выбрали из T - x фазовой диаграммы системы Ga-S [3,36].

Уточненная нами T - x диаграмма Ga-S приведена на рис. 9. На линии солидуса T - x диаграммы вблизи соединения GaS, кроме стехиометрического состава, выбрали по одному составу $\text{Ga}_{0.501}\text{S}_{0.499}$ слева и $\text{Ga}_{0.499}\text{S}_{0.501}$ справа от стехиометрического состава GaS, для которых рассчитывали μ_i . Выбранные составы на T - x -диаграмме Ga-S, характеризуют равновесие GaS в гетерогенных областях Ga_2S -GaS и GaS- Ga_2S_3 с соединениями Ga_2S и Ga_2S_3 , соответственно.

Исходя из указанного и с учетом T - x диаграммы, Ga-S для стехиометрического состава GaS, химический потенциал атомов Ga и S можно задать следующим образом:

$$\mu_{\text{Ga}} = [\mu_{\text{Ga}_2\text{S}(\text{bulk})} - \mu_{\text{GaS}(\text{bulk})}], \quad (8a)$$

$$\mu_{\text{Ga}} = [3\mu_{\text{GaS}(\text{bulk})} - \mu_{\text{Ga}_2\text{S}_3(\text{bulk})}], \quad (8b)$$

$$\mu_{\text{S}} = \mu_{\text{S}(\text{bulk})}. \quad (8c)$$

Химические потенциалы объемных веществ (GaS, Ga_2S и Ga_2S_3) в этих уравнениях рассчитаны как полные энергии на формульную единицу путем отдельных расчетов: $\mu_{\text{GaS}} = 4.9$ eV, $\mu_{\text{Ga}_2\text{S}} = 7.3$ eV, $\mu_{\text{Ga}_2\text{S}_3} = 12.9$ eV.

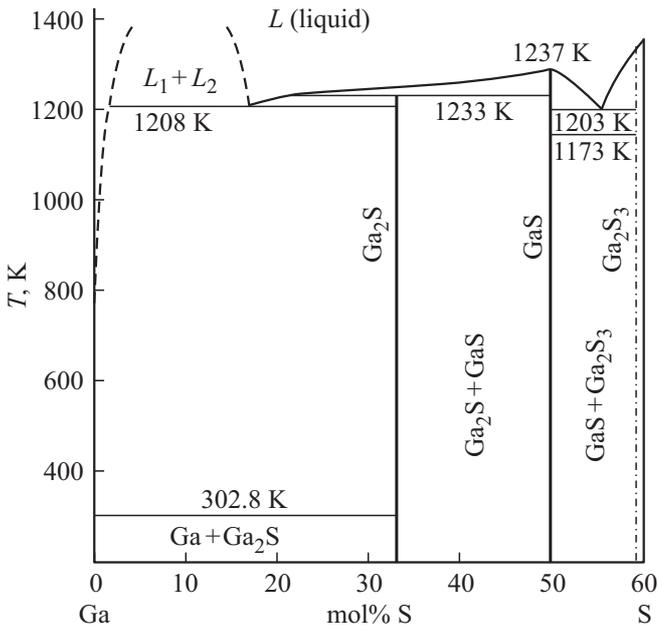


Рис. 9. Фазовая диаграмма состояния системы Ga-S в интервале концентраций 0–60 ат.% серы.

DFT-рассчитанные нами значения μ_{Ga} и μ_{S} отличаются на ~ 0.02 eV от справочных значений $\mu_{\text{Ga}} = 2.42$ и $\mu_{\text{S}} = 2.45$ eV [38] в газовом состоянии элементов. Изменения μ_i составов $\text{Ga}_{0.501}\text{S}_{0.499}$ и $\text{Ga}_{0.499}\text{S}_{0.501}$ в выбранной области гомогенности GaS находятся также в пределах погрешности ~ 0.02 eV. С учетом μ_i веществ (GaS, Ga_2S и Ga_2S_3) рассчитанные энергии образования вакансий Ga и S в суперъячейках GaS составляли: $E_f^{\text{V}_{\text{Ga}}} = 0.57$ и $E_f^{\text{V}_{\text{S}}} = 0.62$ eV.

В GaS энергия образования Ga-вакансии меньше, чем энергия образования вакансий S. Т.е. поскольку энергии образования вакансий S в соединении GaS больше ($E_f^{\text{V}_{\text{S}}} > E_f^{\text{V}_{\text{Ga}}}$), то возникновение вакансий S затруднено. Это согласуется с тем, что когда поликристаллы GaS синтезируются непосредственно сплавлением стехиометрического количества Ga и S в вакууме, легко создаются Ga-вакансии. С другой стороны, в условиях недостатка серы ($\text{Ga}_n\text{S}_{n-1}$) энергия образования вакансий S составляет ~ 0.62 eV. Следовательно, для $\text{Ga}_n\text{S}_{n-1}$ генерировать вакансию S несложно. Вакансию S в GaS можно устранить термообработкой в окислительной атмосфере при температурах ≤ 1100 K. Синтезированные нами поликристаллы GaS высокой плотности после их отжига в окислительной атмосфере, т.е. в незначительном избытке серы, имели стехиометрический состав. Энергия образования вакансий Ga является максимальной как в составах богатых серой, так и в стехиометрическом составе GaS.

В GaS с точечным дефектом (вакансия) рассмотрим зависимость энергии образования дефектов E_f^{V} от химического потенциала μ . Величина E_f^{V} и следовательно, равновесная концентрация дефектов сильно зависят от

атомных химических потенциалов S и Ga, а также от химического потенциала электронов в термодинамически разрешенном диапазоне. В условиях равновесия и электронейтральности для расчета E_f^{V} в объеме GaS на химические потенциалы применим следующие ограничения. Если система содержит избыток серы, то этот избыток S может осаждаться в объеме GaS. Следовательно, химический потенциал избытка S не может превышать химический потенциал серы в объеме, т.е. $\mu_{\text{S}(\text{excess})} \leq \mu_{\text{S}(\text{bulk})}$. Точно так же химический потенциал избытка Ga не может превышать химический потенциал галлия в объеме $\mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}$, т.е. $\mu_{\text{Ga}(\text{excess})} \leq \mu_{\text{S}(\text{bulk})}$. Кроме того, требуется, чтобы сумма химических потенциалов S и Ga, равнялось химическому потенциалу (на пару) объемного GaS:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{S}} + \mu_{\text{Ga}} &= \mu_{\text{GaS}(\text{bulk})} \\ &= \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} + \mu_{\text{S}(\text{bulk})} - \Delta_f H(\text{GaS}(\text{bulk})), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta_f H$ — энтальпия образования GaS.

Другими словами используя указанные выше ограничения для индивидуального μ_i , который задается объемными элементами S и Ga, обнаруживается, что поверхность GaS может находиться в равновесии с окружающей средой системы только в том случае, если химические потенциалы находятся в пределах как верхнего, так и нижнего пределов.

$$\mu_{\text{S}(\text{bulk})} - \Delta_f H \leq \mu_{\text{S}} \leq \mu_{\text{S}(\text{bulk})}, \quad (10a)$$

$$\mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} - \Delta_f H \leq \mu_{\text{Ga}} \leq \mu_{\text{Ga}(\text{bulk})}. \quad (10b)$$

Таким образом, каждый μ_i ограничен диапазоном на ~ 2 eV ($-\Delta_f H(\text{GaS}) = 2.17$ eV [35]; 1.97 eV [36], 2.03 eV [3] ниже его соответствующего объемного значения.

Эти условия ограничивают разность химических потенциалов $\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{S}}$, диапазоном, определяемым теплотой образования $\Delta_f H$ объемного GaS из элементарных S и Ga. С учетом указанных условий, энергию образования дефекта E_f^{V} в суперъячейке GaS с одним дефектом (вакансия) можно записать как

$$E_f^{\text{V}} = E_D - n_e \mu_e - n_{\text{Ga}} \mu_{\text{Ga}} - n_{\text{S}} \mu_{\text{S}}, \quad (11)$$

где E_D — энергия суперъячейки, содержащей n_{Ga} атомов Ga, n_{S} атомов S и один дефект (вакансия). Здесь n_e — количество электронов, перенесенных из электронного резервуара системы (т.е. система состоит из сколь угодно большого числа частиц) с химическим потенциалом μ_e в дефект для данного зарядового состояния.

Определив

$$\Delta\mu = (\mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{S}}) - (\mu_{\text{Ga}(\text{bulk})} - \mu_{\text{S}(\text{bulk})}) \quad (12)$$

величину E_f^{V} перепишем как

$$E_f^{\text{V}} = E_D - n_e \mu_e - \frac{1}{2} (n_{\text{Ga}} - n_{\text{S}}) \Delta\mu, \quad (13)$$

где E_D не зависит от $\Delta\mu$ и μ_e .

Для идеального кристалла вещества величина $E_D^{id} = 0$, и энергия образования $\Delta_f H$ вещества обращается в нуль. Для объемного GaS, если применить ограничения на химические потенциалы $0 \leq \mu_e \leq E_g$ и $-\Delta_f H \leq \Delta\mu \leq \Delta_f H$, где E_g — запрещенная зона, тогда теплота образования GaS будет равна $\Delta_f H = -(\mu_{GaS} - \mu_{Ga(bulk)} - \mu_{S(bulk)})$. В таких расчетах можно пренебрегать температурной зависимостью E_D , E_g и $\Delta_f H$. Однако, температурная зависимость является заметной для получения точных концентраций дефектов при высоких температурах.

4. Заключение

Установлено, что полученные монокристаллы GaS (гексагональной структуры пр. гр. $P6_3/mmc$: $a = 3.583 \text{ \AA}$, $c = 15.475 \text{ \AA}$) обладают высоким удельным сопротивлением и запрещенной зоной $\Delta E_g = 2.5 \text{ eV}$ при 300 K. Частотные зависимости проводимости на переменном токе поперек слоев монокристалла GaS до и после электронного облучения различными дозами указывают на то, что в результате облучения проводимость GaS уменьшается. Уменьшение электропроводности облученного GaS можно связать с компенсацией первоначально существовавших электрически активных примесных центров глубокими энергетическими уровнями радиационных дефектов. Таким образом, облучение монокристалла GaS вызывает возникновение радиационных дефектов и стимулирует отжиг и миграцию имеющихся в кристалле дефектов.

DFT-расчеты зонной и электронной структуры в дефектных суперъячейках GaS с 36 и 48 атомами позволили определить вид электронной плотности и согласовать значения ΔE_g между расчетом и экспериментом. Установлено, что расчетная энтальпия образования фазы GaS ($-\Delta_f H_T^0(\text{GaSd}) = 1.95 \text{ eV}$ (или -188.4 kJ/mol) с использованием метода DFT соответствует экспериментальному результату, согласно которому гексагональная фаза ((пр. гр.) $P6_3/mmc$) устойчива при низких температурах. DFT-расчет также позволил оценить степень влияния разупорядоченных нейтральных вакансий атомов на свойства GaS. Энергии образования нейтральных вакансий в GaS с учетом химических потенциалов Ga и S согласуются с литературными данными.

Энергия образования вакансии Ga ($E_f^{V_{Ga}} = 0.57 \text{ eV}$) ниже, чем у вакансий S ($E_f^{V_S} = 0.62 \text{ eV}$) в окислительной атмосфере. Энергия образования вакансии S ниже, чем у вакансий Ga в восстановительной атмосфере. Отсюда следует, что физические свойства (электрические, оптические и т.д.) существенно зависят от наличия дефектов в слоистом кристалле GaS. Это происходит также за счет разупорядочения атомов Ga и S по кристаллографически неэквивалентным позициям гексагональной структуры GaS. Полученные результаты могут быть использованы для получения 2D-материалов на основе GaS с воспроизводимыми свойствами.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (EIF) (грант № E IF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект № Az_a2018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, V.F. Lukichev. Russ. Microelectron. **48**, 422 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1063739719660016>
- [2] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.A. Ismailov. Phys. Solid State **50**, 2040 (2008). <https://doi.org/10.1134/S1063783408110073>
- [3] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Наука, М. (1975). 220 с.
- [4] Semiconductors Data Handbook / Ed. O. Madelung. Springer, Berlin (2004). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>
- [5] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. Solid State Commun. **45**, 491 (1983). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90159-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90159-X)
- [6] D. Wickramaratne, F. Zahid, R.K. Lake. J. Appl. Phys. **118**, 075101 (2015). doi:10.1063/1.4928559
- [7] A. Kuhn, A. Bourdon, J. Rigault, A. Rimsky. Phys. Rev. B **25**, 4081 (1982). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4081>
- [8] Z.A. Dzhakhangirli. Phys. Solid State **54**, 1092 (2012). <https://doi.org/10.1134/S1063783412050008>
- [9] V.V. Karpov, A.V. Bandura, R.A. Evarestov. Phys. Solid State **62**, 1017 (2020). <https://doi.org/10.1134/s1063783420060116>
- [10] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov. Mater. Chem. Phys. **15**, 185 (1986). [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90123-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90123-9)
- [11] G. Micocci, A. Serra, A. Tepore. J. Appl. Phys. **82**, 2365 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.366046>
- [12] S. Shigetomi, T. Ikar. J. Appl. Phys. **95**, 6480 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1715143>
- [13] Y.-K. Hsu, C.-S. Chang, W.-C. Huang. J. Appl. Phys. **96**, 1563 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1760238>
- [14] M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinov, V.F. Lukichev. Phys. Solid State **62**, 2224 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>
- [15] Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials. Fundamentals and Applications of Two-Dimensional Systems / Eds T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi. Springer, Jpn KK (2017). 542 p. ISBN 978-4-431-56494-2
- [16] Y. Ni, H. Wu, C. Huang, M. Mao, Z. Wang, X. Cheng. J. Cryst. Growth. **381**, 10 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.06.030>
- [17] T. Wang, J. Li, Q. Zhao, Z. Yin, Y. Zhang, B. Chen, Y. Xie, W. Jie. Materials **11**, 186 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11020186>
- [18] S.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, A.N. Mammadov. J. Therm. Anal. Calorim. **133**, 1135 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
- [19] H.L. Zhuang, R.G. Hennig. Chem. Mater. **25**, 3232 (2013). <https://doi.org/10.1021/cm401661x>

- [20] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, L. Yu, B. Huang. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7098 (2013). <https://doi.org/10.1039/C3CP50233C>
- [21] V. Zólyomi, N.D. Drummond, V.I. Fal'ko. *Phys. Rev. B* **87**, 195403 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195403>
- [22] C.S. Jung, F. Shojaei, K. Park, J.Y. Oh, H.S. Im, D.M. Jang, J. Park, H.S. Kang. *ACS Nano* **9**, 9585 (2015). <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b04876>
- [23] E.G. Seebauer, M.C. Kratzer. *Charged Semiconductor Defects. Structure, Thermodynamics and Diffusion.* Springer-Verlag London (2009). 294 p. ISBN 978-1-84882-058-6.
- [24] A. Alkauskas, P. Deák, J. Neugebauer, A. Pasquarello, C.G. Van de Walle. *Advanced Calculations for Defects in Materials (Electronic Structure Methods).* Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. Weinheim, Germany (2011). 384 p. ISBN: 978-3-527-41024-8.
- [25] R.A. Evarestov. *Theoretical Modeling of Inorganic Nanostructures.* 2nd ed. Springer. Nature. Switzerland AG. (2020). 857 p. ISBN 978-3-030-42993-5
- [26] H. Chen, Y. Li, L. Huang, J. Li. *RSC Adv.* **5**, 50883 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA08329J>
- [27] J.P. Perdew, W. Yue. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986). <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.8800>
- [28] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. *Phys. Rev. B.* **46**, 6671 (1992). <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.6671>
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
- [30] M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev, D.B. Tagiev. *Phys. Solid State* **63**, 797 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
- [31] H.J. Monkhorst. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [32] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical Recipes.* 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge (2007). 490 p. ISBN-13 978-0-511-33555-6
- [33] P. Perdew, W. Yang, K. Burke, Z. Yang, E.K.U. Gross, M. Scheffler, G.E. Scuseria, T.M. Henderson, I.Y. Zhang, A. Ruzsinszky, H. Peng, J. Sun, E. Trushin, A. Görling. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **114**, 2801 (2017). <https://doi.org/10.1073/pnas.1621352114>
- [34] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski. *Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement,* Springer-Verlag, Berlin. Heidelberg GmbH (1977). P. 270. ISBN 978-3-662-02295-5
- [35] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer. *Mater. Thermochem.* Pergamon. 6th ed. Press, Oxford, N.Y. (1993). 363 p. ISBN-13: 978-0080418896
- [36] А.С. Аббасов Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ. Изд-во ЭЛМ., Баку (1981). 88 с.
- [37] C.G. Van de Walle, A. Janotti. *Advances in Electronic Structure Methods for Defects and Impurities in Solids / Eds A. Alkauskas, P. Deák, J. Neugebauer, A. Pasquarello, C.G. Van de Walle.* Advanced Calculations for Defects in Materials (Electronic Structure Methods). Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2011). P. 1-16. ISBN:978-3-527-41024-8.
- [38] G. Job, R. Rüffler. *Physikalische Chemie.* Vieweg + Teubner Verlag. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH. (2011). ISBN 978-3-8351-0040

Редактор Т.Н. Василевская