



UDK: 537.534.8

Sharifa UTAMURADOVA,

*O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi Yarimo'tkazgichlar fizikasi
va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti direktori, f-m.f.d, professor*
E-mail: sh-utamuradova@yandex.ru

Abdulaziz MAVLYANOV,

*O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi Yarimo'tkazgichlar fizikasi
va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti katta ilmiy xodimi, PhD*

Samar ABDURAIMOV,

*O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi Yarimo'tkazgichlar fizikasi
va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti tayanch doktoranti*

Gulhoyo ABDURAZZOQOVA,

*O'zbekiston Milliy Universiteti huzuridagi Yarimo'tkazgichlar fizikasi
va mikroelektronika ilmiy-tadqiqot instituti tayanch doktoranti*

Toshkent davlat texnika universiteti professori, f-m.f.d, G'.Mavlonov taqrizi asosida

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF Si_2MnS IN THE MATRIX OF SILICON

Annotation

Model of Si_2MnS (hypothetical) structure similar to the cubic structure of $\text{F43m-}\beta\text{-MnS}$ has been proposed and quantum-mechanically calculated. $E_g \approx 0.22$ eV energy gap of the Si_2MnS structure obtained in the course of quantum chemical numerical calculation of position of electrons and the level $E_i \approx 0.226$ eV revealed during the study of the photoconductivity of the $\text{Si}<\text{Mn}, \text{S}>$ sample, were compared. Further thorough theoretical studies, detailed quantum chemical calculations and experiments in the field of engineering a novel class of hybrid compounds with a cubic lattice of diamond type with the participation of elements of groups IV/III-V and IV/II-VI, could help predict new structures.

Key words: Model, quantum-mechanical calculation, nonisovalent compound, singly crystal silicon, manganese, Sulphur, photoconductivity.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ Si_2MnS В БАЗОВОЙ МАТРИЦЕ КРЕМНИЯ

Аннотация

Представлена модель и результаты квантово-химических расчетов структуры (гипотетической) Si_2MnS по аналогии с кубической структурой $\text{F43m-}\beta\text{-MnS}$. Сравнены полученные при квантово-химическом численном расчете положения электронов размер щели $E_g \approx 0,22$ эВ структуры Si_2MnS и уровень $E_i \approx 0,226$ эВ, выявленный при исследовании фотопроводимости образца $\text{Si}<\text{Mn}, \text{S}>$. По мнению авторов углубленные теоретические исследования, детальные квантово-химические расчеты и эксперименты в области создания нового класса гибридных соединений с кубической решеткой типа алмаза с участием элементов групп IV/III-V и IV/II-VI позволят в дальнейшем спрогнозировать новые структуры.

Ключевые слова. Модель, квантово-химический расчет, неизоэлектронное соединение, монокристаллический кремний, марганец, сера, фотопроводимость.

KREMNIY KRISTALL PANJARASIDA Si_2MnS STRUKTURASINING KVANT-KIMYOVIY HISOB

Annotatsiya

Ushbu maqolada Si_2MnS (faraz sifatida) strukturasining modeli va kvant-kimyoviy hisoblash natijalari $\text{F43m-}\beta\text{-MnS}$ kubik strukturasiga o'xshashlik asosida taqdim etilgan. Kvant-kimyoviy hisoblash natijasida olingan elektronlarning joylashuvi, Si_2MnS strukturasining $E_g \approx 0,22$ eV taqiqlangan soha energiya va fotoo'tkazuvchanlik bo'yicha o'tkazilgan tadqiqotda aniqlangan $E_i \approx 0,226$ eV sathi taqqoslangan. Olmos turidagi kubik panjaraga ega IV/III-V va IV/II-VI guruh elementlari ishtirokidagi yangi gibril birikmalar sinfini yaratish sohasida chuqur nazariy tadqiqotlar, batafsil kvant-kimyoviy hisoblashlar va tajribalar kelgusida yangi strukturalarni bashorat qilish imkonini beradi.

Kalit so'zlar. Model, kvant-kimyoviy hisob, izovalent bo'lmagan birikma, monokristall kremniy, marganes, oltingugurt, fotoo'tkazuvchanlik.

Kirish. So'nggi vaqtlarda kichik miqdordagi nuqsonlardan tashkil topgan komplekslarni maqsadli shakllantirish, asosiy material va kiritilgan kirishma atomlarning asosiy panjaradagi tartibli joylashuvi hamda ular o'rtasidagi qisman ionli va qisman kovalent o'zaro ta'sirlashuvlar tufayli yarimo'tkazgich tuzilmalarining funksional parametrlari yaxshilanishi va ularning xususiyatlarini boshqarish imkonini bermoqda.

Jumladan, istiqbolli yo'nalishlardan biri monokristall kremniyning funksional imkoniyatlarini izovalent bo'lmagan birikmalar yordamida kengaytirish hisoblanadi. Mazkur jarayonda $\text{Si}_2\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ turidagi fazalarga ega kubik panjara kremniy (Si) va sfalerit (ZnS, kubik modifikatsiya) gibrilini ifodalaydi.

Nazariy tadqiqotlar, kvant-kimyoviy hisoblashlar va tajribalar dunyoning yetakchi universitetlari va ilmiy-tadqiqot markazlarida, olmos turidagi kubik panjaraga ega yangi gibrid komplekslar sinfini yaratish sohasida olib borilmoqda. Jumladan, [1, 2]-manbalarda Si-IV/III-V va Si-IV/II-VI birikmalarini noan'anaviy sharoitlarda o'stirish orqali kremniy asosidagi optik sezgir materiallarni olish imkoniyatlari ko'rib chiqilgan. Ushbu ishlarda tadqiqotchilar, Si_2AlP yoki Si_2ZnS kabi «gibrid» fazalar asosiy matritsaning panjara doymiyliklariga yaqin bo'lib, Si atomi atrofidagi mahalliy kimyoviy tartibni boshqariladigan mukammal materiallar bo'lishini taxmin qilmoqdalar. Yuqorida qayd etilgan ishlarda birlamchi tamoyillar asosida hisoblashlar olib borilib, kimyoviy tartibning izovalent bo'lmagan qattiq eritmalarini elektron va optik xususiyatlariga ta'siri muhokama qilingan. Shu munosabat bilan, ushbu tadqiqotda mualliflar $\text{F43m-}\beta\text{-MnS}$ (sink sulfidi) kubik strukturasi ga o'xshash Si_2MnS (1-rasm) faraziy strukturasi uchun model yaratish va kvant-mexanik hisoblashlarni amalga oshirishni maqsad qilib qo'yganlar.

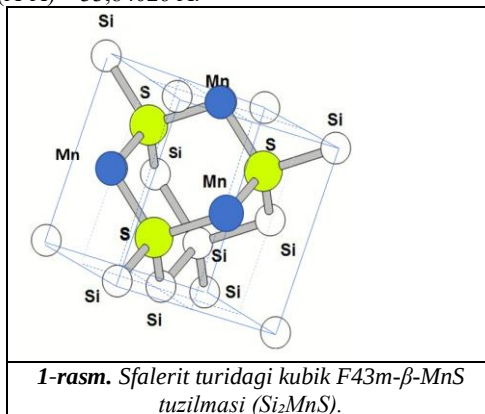
Mualliflarni bu kabi hisoblashlarni amalga oshirish va solishtirma tahlilga ilhomlantirgan omil mazkur yo'nalishda olib borilgan qator qiziqarli ishlar bo'lgan. Jumladan, [3]-manbada SiN/Mn past darajada legirlangan eritmalarini modellashtirish uchun (N+1)-qatlamli tetragonal o'tapanjara ishlatilgan, ular N ta kremniy bir qatlamidan va bitta marganes molekulyar qatlamidan iborat edi. Hisoblashlar uch xil strukturaviy konfiguratsiya uchun bajarilgan bo'lib, marganesning joylashuvi va molekulyar holati o'zgarib borilgan. Bunda marganes atomlari tugunlarni (1-konfiguratsiya), tugunlararo bo'shliqlarni (2-konfiguratsiya) va aralash joylarni (3-konfiguratsiya) egallagan. Qatlam qalinligi $N = 7, 11, 15, \dots$ ya'ni, marganesning molekulyar qatlamlari 7 dan 31 gacha o'zgarib borgan. Elementar panjara birligi vektorlari a, b va c kristallografik $[110], [110]$ va $[001]$ o'qlariga muvofiq yo'naltirilgan, bunda $a = b = a_{\text{Si}}/\sqrt{2}$ va $c = a_{\text{Si}}(N + 1)/4$, bu yerda $a_{\text{Si}} = 5,46 \text{ \AA}$ – olmos turidagi kubik tuzilma uchun kremniyning muvozanatli panjara doymiyisi. [3]-manbada maqbullashtirish uchun Vienna ab initio Simulation Package (VASP) dasturiy modeli qo'llanilgan bo'lib, bunda almashuv-korrelyatsion potentsialga umumlashtirilgan gradient yaqinlashuvi qo'llanilgan. Elektron-ion o'zaro ta'sirlari qo'shilgan tekis to'liqlik psevdopotensiallar orqali elektron to'liqlik funksiyalari esa 500 eV energiya chegarasiga ega tekis to'liqliklar yordamida tasvirlangan. Ushbu ishda mualliflar bunday eritmalarining magnit va struktura xususiyatlari o'rtasidagi bog'liqlikni o'rganishgan. Maqbullashtirishdan so'ng mualliflar uchta konfiguratsiyada Mn atomlarining joylashuvida siljishlarni aniqlashdi. Siljishlar esa o'z navbatida materialning strukturaviy xususiyatlarini o'zgartirdi. Magnit xususiyatlarni tadqiq qilishda almashuv o'zaro ta'sirlari ham hisobga olingan. Uchta konfiguratsiya uchun spin-polyarizatsiyalangan elektron holatlarining zichliklari hisoblangan.

Model yaratish va tadqiqot usullari. Yuqorida ta'kidlanganidek, modellashtirish va kvant-mexanik hisoblashlar uchun $\text{F43m-}\beta\text{-MnS}$ (sink sulfidi) kubik tuzilmasini - Si_2MnS faraziy strukturasi (1-rasm) tanlab olindi.

Hisoblashlar quyidagi dasturlar yordamida amalga oshirildi: zichlik funksional usuli (DFT) uchun mo'ljallangan bepul dasturiy ta'minot Abinit, yarimempirik hisoblashlar uchun notijorat GAMESSPC dasturi, shuningdek erkin tarqatiladigan ViewMol3D va Molekel dasturlari. Tekshirilayotgan strukturani grafik shaklda yaratish uchun Hyper Chem Lite 3.0.1 evaluation dasturi ham ishlatildi.

Mavjud kvant-kimyoviy va molekulyar-dinamik usullardan foydalangan holda kub ichiga joylashtirilgan, muntazam tetraedrning uchlari joylashgan to'rtta atomi bilan olmos panjarasining Si tuguni, shuningdek, olmos turidagi panjara strukturasi qurildi. Si uchun quyidagi panjara parametrlari o'rnatildi:

$a = 5,43095 \text{ \AA}$, $d(\text{A-A}) = 2,35167 \text{ \AA}$, $d(\text{A-A}) = 33,84026 \text{ \AA}$.



Natijalar va muhokama. Ma'lumki, izolyatsiya qilingan Mn ioni magnit momenti $3 \mu\text{B}$ ga teng bo'lib, odatda Si panjarasida tetraedr ichida tugunlararo joyni egallaydi va donor sifatida harakat qiladi. Ayni paytda, agar Mn panjaraning tugunlarini egallasa, u 3d holatlarini Si ning 3 (s,p) holatlari bilan kuchli gibridlashtirib, akseptor sifatida namoyon bo'ladi [4–6]. Biroq, past darajada legirlangan Si:Mn eritmalar holati ancha murakkab va aniq bir talqinga ega emas. Ushbu materiallar ularning ferromagnit holati taxminan 400 K atrofida haroratlarda ko'rib chiqilganidan so'ng o'ziga xos qiziqish uyg'otgan [7].

Past va o'rtacha Mn tarkibli (0,5 dan 17,5 a. E. % gacha) past darajada legirlangan Si:Mn qattiq eritmalarining magnit va rentgen-strukturaviy xususiyatlarini yanada sinchkovlik bilan o'rganish, legirlash jarayonini nazorat qilishning imkonsizligi va natijalarni qayta takrorlash qiyinligi sababli ushbu tizimlar keng oraliqda notekis bo'lishi ko'rsatadi. Natijada, Mn ionlari nafaqat panjaraning tugunlarini va tugunlararo joylarni egallashi, balki turli xil molekulyar klasterlar va qattiq fazadagi birikmalarni hosil qiladi.

VI-guruh elementlaridan biri sifatida, almashtirish holatida joylashgan oltingugurt (S), atrofida to'rtta kremniy atomi bilan sp^3 -gibrid bog' hosil qiladi. Shu bilan birga, ortiqcha ikkita elektron kremniyning taqiqlangan sohasiga ikkita sathini kiritadi.

Shunday qilib, quyidagilar:

1. Olmos turidagi kremniy kubik panjarasiga o'xshash tabiatda mavjud $\text{F43m-}\beta\text{-MnS}$ (sink sulfidi) kubik tuzilmasi;
2. Mn va S atomlarining Si kristall panjarasi tugunlarini almashtirish holatlarini tasdiqlovchi tajriba dalillar;
3. Hisoblash resurslari va kvant-mexanik uskunalarining mavjudligi;

4. Legirlash jarayonlarini boshqarish usullarining takomillashuvi (ayniqsa, yaqin o'tmishda δ -legirlash deb nomlanuvchi usul yordamida legirlovchi aralashmaning joylashuvini yuqori aniqlik bilan boshqarish texnikalari ishlab chiqilgan bo'lib, bunda aralashma materialning asosiy matritsasiga panjara doymiyliklariga muvofiq holatda kiritiladi [8])

ushbu kabi strukturalarni nazariy modellashirish, hisoblash, kremniy ni marganes va oltingugurt bilan tajribada legirlash, tajriba ma'lumotlarini hisoblash natijalari bilan taqqoslash va kelajakda shunga o'xshash strukturalarni bashorat qilish imkonini beradi.

Kvant-kimyoviy hisoblash natijalari va tahlillar. Katta hajmli kremniy panjarasida (QMK) kvant-kimyoviy hisoblashlar paytida, bo'shliqda joylashgan tetraedr tugunlaridagi atomlar va $\text{Si}_2\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ turidagi izovalent birikmalar bo'lgan mahalliy elementar panjaralar «gibrid» kremniy kubik panjarasi (Si) va sphalerit (ZnS , kubik modifikatsiya) birikmasini ifodalaydi. Shuningdek, $\text{Si}_2\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ birinchi koordianatsion sohada alohida mahalliy katakcha va butun shartli cheksiz davriy panjara o'rtasidagi hisoblashlar bir xil deb taxmin qilinadi.

Biroq, monokristall kremniy ichida izovalent bo'lmagan aralashmalarga ega alohida elementar yacheykalarda atomlar orasidagi masofa to'liq hajmli, legirlangan davriy strukturadagi atomlar orasidagi masofadan farq qiladi. Bu o'z navbatida xaqiqiy tajribalarda kuzatiladigan holatga mos keladi. Bundan tashqari, cheksiz kremniy panjarasidagi mahalliy Si_2MnS yacheykalarda, oltingugurtning $3p^2$ elektronlari marganes atomiga o'tishi natijasida yuzaga keladigan zaryad farqi qo'shni atomlar bilan o'zaro ta'sir orqali qoplanadi. Ammo alohida Si_2MnS yacheykalarida bu zaryad farqi qo'shni atomlar bilan koplanmaydi, shuning uchun bu holat kvant-mexanik hisoblashlarda alohida e'tiborga olinishi zarur.

O'tkazilgan hisoblashlar natijasida Si_2MnS yacheykalarlariga ega Si panjarasi zaryad holatlari va elektrostatik potensial qiymatlari negiz Si panjarasidan sezilarli farq qilishini ko'rsatdi. Mn atomlari tugunlarda manfiy zaryad, S atomlari esa musbat zaryad oladi, bu esa ikki atom orasida ion xususiyatlariga ega bo'lgan bog' hosil bo'lishiga olib keladi. Natijalar ushbu birikmalardagi bog'ning qisman ionli va qisman kovalent xususiyatga ega ekanligi haqidagi nazariyani tasdiqlaydi.

Shuningdek, Si_2MnS strukturasi uchun elektron spektr hisoblashlarni o'tkazilib, yutilish cho'qqisi 2,65 eV, 2,39 eV, 2,28 eV, 2,0 eV, 1,8 eV va 1,01 eV energiyalarga to'g'ri kelishi aniqlandi. Valent elektronlarning holati bo'yicha o'tkazilgan hisoblashlar Si_2MnS strukturasiidagi taqiqlangan soha energiyasi $E_g = 0,22$ eV ga teng ekanligini ko'rsatdi. Bu HOMO (0,1431 eV) va LOMO (0,0811 eV) orbitallarining qiymatlari bilan tasdiqlanadi.

Shuningdek $\text{Si} < \text{Mn}, \text{S} >$ namunalarining (boshlang'ich material KDB-1, $\rho = 1 \text{ Om} \cdot \text{cm}$) fotoo'tkazuvchanligining spektr bog'liqligini ham o'rganib chiqdilar. Namunalarning fotoo'tkazuvchanligi qorong'ilikda va odatiy chiroq nuri ta'sir qilganda tashqi kuchlanish 2 V bo'lganda nurlanish energiyasi $h\nu \approx 0,226$ eV da boshlanishi kuzatildi [8].

Natijalar Si_2MnS strukturasiida kvant-kimyoviy hisoblash natijasida aniqlangan taqiqlangan soha energiyasining qiymati $E_g = |\text{LOMO} - \text{HOMO}| \approx 0,22$ eV tajriba natijalarida, ya'ni fotoo'tkazuvchanlik tadqiqotida aniqlangan $E_g \approx 0,226$ eV sathi bilan ma'lum darajada mos kelishini ko'rsatadi. Mazkur sath donor sathidan o'tkazuvchanlik sohasiga elektronni o'tishi bilan bog'liq bo'ladi.

Xulosa. Olmos turidagi kubik panjaraga ega, IV/III-V va IV/II-VI guruh elementlari ishtirokidagi yangi gibrid birikmalar sinfini yaratish sohasida chuqur nazariy tadqiqotlar, batafsil kvant-kimyoviy hisoblar va tajribalar kelgusida yangi strukturalarni bashorat qilish imkonini beradi.

Mazkur yo'nalishda bunday birikmalarning xususiyatlarini matematik modellashirish va sonli hisoblash usullari yordamida yanada chuqur o'rganish va bashorat qilish katta ilmiy ahamiyatga ega.

Shu bilan birga, monokristall kremniy asosidagi bunday materiallarning struktura va elektr-fizik xususiyatlarini tajribada tadqiq qilish, Si-IV/III-V va Si-IV/II-VI turidagi birikmalarni faraziy hosil qiluvchi aralashma atomlar bilan legirlangan kremniy parametrlarining imkoniyatlarini kengaytirishga xizmat qiladi. Bundan tashqari, mazkur yondashuv kremniy materiali asosida impuls fazoviy chegarasida mutloq minimum koordinatalarga ega bo'lgan materialni olish ehtimolini oydinlashtirishga yordam beradi.

Shu bilan birga, bunday strukturalarning elektron xususiyatlari kremniy panjarasida aralashma atomlarining tartibli yoki tasodifiy joylashuviga qarab farq qilishini hisobga olish lozim.

ADABIYOTLAR

1. Liying Jiang, Toshihiro Aoki, David J. Smith, Andrew V. G. Chizmeshya, Jose Menendez, and John Kouvetakis. Nanostructure-Property Control in $\text{AlPSi}_3/\text{Si}(100)$ Semiconductors Using Direct Molecular Assembly: Theory Meets Experiment at the Atomic Level // C Chem. Mater. 2014, 26, 4092-4101.
2. Joongoo Kang, Ji-Sang Park, Pauls Stradins, and Su-Huai Wei. Nonisovalent Si-III-V and Si-II-VI alloys: Covalent, ionic, and mixed phases // PHYSICAL REVIEW B 96, 045203 (2017), PP. 045203-1- 045203-5.
3. M. M. Otrokov, A. Ernst, V. V. Tugushev, S. Ostanin, P. Buczek, L. M. Sandratskii, G. Fischer, W. Hergert, I. Mertig, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov. *Ab initio* study of the magnetic ordering in Si/Mn digital alloys // PHYSICAL REVIEW B 84, 144431 (2011) p. 144431-1-144431-11.
4. T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A. H. MacDonald // Rev. Mod. Phys. 78, 809 (2006).
5. T. Dietl, Modern Aspects of Spin Physics, Lecture Notes in Physics, Vol. 712, edited by W. Potz, U. Hohenester, and J. Fabian // (Springer, Berlin/Heidelberg, 2007), pp. 1-46.
6. K. Sato *et al.*, Rev. Mod. Phys. 82, 1633 (2010).
7. M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M. B. Huang, F. G. Ramos, G. Agnello, and V. P. LaBella // Phys. Rev. B 71, 033302 (2005).
8. Mavlyanov A.Sh. Aminov N.Sh., Sultanova Yu.A., Khujaniyazova A. Photoconductivity spectrum of Silicon doped by Manganese and Sulfur // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, № 1-2 2019, pp. 52-55.