
**МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

УДК 621.382550.34.013.4

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ
СУПЕРЪЯЧЕЙКИ И ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В TlInTe_2**

© 2023 г. М. М. Асадов^{1, 2, *}, С. Н. Мустафаева³, С. С. Гусейнова³, В. Ф. Лукичев^{4, **}¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева, Министерство науки и образования Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан²Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии” АГУНП, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан³Институт физики, Министерство науки и образования Азербайджана, пр. Г. Джавида, 13, Баку, AZ-1143 Азербайджан⁴Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп., 36, корп. 1, Москва, 117218 Россия

*E-mail: mirasadov@gmail.com

**E-mail: lukichev@ftian.ru

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Локальное окружение атомов в полупроводниковом соединении TlInTe_2 с тетрагональной сингонией исследовано методом теории функционала плотности (DFT). Введение точечного дефекта (вакансий индия) в решетку TlInTe_2 моделировалось с использованием суперъячеек. DFT-моделирование электронных свойств (полные и локальные парциальные плотности состояний электронов (PDOS)) проводилось как для примитивной ячейки TlInTe_2 (16 атомов на элементарную ячейку), так и для дефектной суперъячейки $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ (где V_{In} – вакансия In) состоящей из 32 атомов. DFT-GGA расчеты зонной структуры $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ показали, что ширина запрещенной зоны (E_g) составляет $E_g = 1.21$ эВ. Это значение значительно отличается от экспериментального значения. Для корректировки взаимодействия частиц в решетке использовали модель Хаббарда. Рассчитанная DFT-GGA + U (U – потенциал Хаббарда) запрещенная зона $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ составляет $E_g = 0.97$ эВ. Для суперъячейки $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ вычислены энергии образования вакансии, химический потенциал индия, а также стандартная энтальпия образования TlInTe_2 . При объяснении влияния различных факторов на явления переноса в TlInTe_2 , их теплопроводность и электропроводность использованы как DFT-расчетные, так и экспериментальные данные. С учетом экспериментальных данных для кристаллов $p\text{-TlInTe}_2$ установлен механизм проводимости в направлении структурных цепочек (c -оси кристалла). В интервале температур $T = 148\text{--}430$ К оценили величину запрещенной зоны $E_g = 0.94$ эВ и энергию активации примесной проводимости $E_i = 0.1$ эВ (при 210–300 К). При температурах $T \leq 210$ К в кристаллах $p\text{-TlInTe}_2$ имеет место прыжковая проводимость на постоянном токе. С учетом этого для $p\text{-TlInTe}_2$ вычислены следующие физические параметры: плотность состояний, локализованных вблизи уровня Ферми, их энергетический разброс и среднее расстояние прыжков.

Ключевые слова: моделирование, *ab-initio* расчет, электронная структура, TlInTe_2 , точечный дефект, In-вакансия, плотность состояний электронов, перенос заряда

DOI: 10.31857/S0544126922700181, EDN: CXXQYI

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых принципов работы и полупроводниковых материалов, повышающих функциональность, быстродействие и компактность электронных устройств, является актуальной задачей. В этом плане, повышение эффективности термоэлектрических материалов является важной задачей. Расчет электронной зонной структуры

материала позволяет корректировать его состав и свойства. Другими словами, теоретическими и экспериментальными исследованиями зависимости состав-свойства-кристаллическая структура-электронная структура можно улучшить термоэлектрические характеристики материалов. Технология изготовления, в частности, полупроводниковых термоэлектрических устройств развивается таким образом.

Связь между тепловыми и электрическими процессами в полупроводниках вызывает термоэлектрические явления. В этом случае важным является выбор современных термоэлектрических материалов. Одним из таких материалов является полупроводник TlInTe_2 [1–4]. В TlInTe_2 ширина запрещенной зоны меняется в зависимости от стехиометрического состава. Наш интерес к материалам на основе TlInTe_2 стимулируется изучением электронных свойств. Изменение свойств в кристаллах TlInTe_2 может произойти, в частности, при дефектообразовании, замещении как катионов, так и анионов.

Структурные и электронные свойства кристаллов TlInTe_2 исследованы экспериментально [1, 2] и теоретически [3, 4]. Однако влияние состава на дефектную зонную структуру TlInTe_2 не изучено, а это необходимо для изучения характеристик материала с заданными свойствами. Появление дефектов в решетке кристаллов приводит к изменениям также электронной структуры. Кроме того, концентрация адсорбированных атомов на поверхности и скорость их миграции оказывают влияние на концентрацию вакансий в кристалле.

TlInTe_2 имеет многодолинную зонную структуру [3, 4]. Такая структура способствует высоким коэффициентам Зеебека и термоэлектрической добротности TlInTe_2 . Кроме того из-за слабой связи катионов Tl^+ с другими ионами и сильного фононного ангармонизма структуры TlInTe_2 имеет низкую решеточную теплопроводность ($k_1 = 0.37 \text{ В/(м К)}$) при комнатной температуре. Это значение теплопроводности в несколько раз меньше по сравнению со значением k_1 для термоэлектрических материалов Bi_2Te_3 (1.4 В/(м К)) и PbTe (1.95 В/(м К)). Из-за низкого значения k_1 термоэлектрическая добротность материала TlInTe_2 при комнатной температуре сильно повышается и может достигать 1.78 и 1.84 для p - и n -типа TlInTe_2 соответственно.

В этой работе мы исследуем два объекта: суперъячейку TlInTe_2 с точечными дефектами (вакансии индия V_{In}) и кристаллы TlInTe_2 . Аналогично бинарному соединению TlSe (тетрагональная сингония, пространственная группа (пр. гр.) $D_{4h}^{18} - I4/mcm$; $a = 8.02 \text{ \AA}$ и $c = 7.00 \text{ \AA}$, $Z = 4$. $T = 300 \text{ К}$) тройное соединение TlInTe_2 также имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру [5].

2. МОДЕЛЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В рамках теории функционала плотности (DFT) проведены расчеты зонной электронной структуры с дефектом типа вакансии суперъячеек TlInTe_2 . Расчеты проводили с помощью программного пакета

АТК [6–8]. Для расчетов использовали функционалы, учитывающие как локальный, так и нелокальные обмены частиц в кристалле TlInTe_2 . Использовали электронные конфигурации нейтральных атомов в их основных состояниях: $\text{Tl} - [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$, $\text{In} - [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$, $\text{Te} - [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$. DFT-расчеты проводили как для элементарной ячейки TlInTe_2 (16 атомов на элементарную ячейку), так и для суперъячейки $\text{TlInTe}_2-V_{\text{In}}$ (суперъячейка из 32 атомов).

Метод DFT реализовывали в рамках приближения обобщенного градиента (Generalized Gradient Approximation-GGA) [6–8]. Электронно-ионные взаимодействия учитывались через псевдопотенциалы с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [9]. Функционал GGA по сравнению с приближением локальной плотности (LDA), согласно предварительным расчетам, позволяет адекватно описывать свойства TlInTe_2 при образовании вакансий индия V_{In} .

DFT-расчеты $\text{TlInTe}_2-V_{\text{In}}$ проводились в следующей последовательности. Элементарную кристаллическую ячейку TlInTe_2 релаксировали и оптимизировали с допусками к силе и напряжению 0.01 и 0.01 эВ/Å³ соответственно. Принимали, что при релаксации ячейки в стационарной точке на поверхности потенциальной энергии силы, действующие на атомы, равны нулю. Оптимизация геометрии и расчеты полной энергии по зоне Бриллюэна TlInTe_2 с тетрагональной сингонией (рис. 1) проводились в суперъячейке $\text{TlInTe}_2-V_{\text{In}}$ (32 атома на элементарную ячейку). Интегрирование в обратном пространстве и вычисления электронной плотности проведены по схеме Монкхорста–Пака [10] с сеткой $2 \times 2 \times 2$ k -точек зоны Бриллюэна. Рассчитаны зонная структура (BS), общая и локальные парциальные плотности состояний (PDOS) для всех атомов в элементарной ячейке TlInTe_2 . Кинетическая энергия отсечки составляла 500 эВ.

Оптимизацию считали завершенной, когда вычисленные энергетические градиенты были ниже порогового значения потенциальной энергии. Таким образом, расчеты структурных и энергетических характеристик выполняли для оптимизированной структуры TlInTe_2 , соответствующей минимуму энергии.

Величину ширины запрещенной зоны (E_g) суперъячейки $\text{TlInTe}_2-V_{\text{In}}$ корректировали с использованием функционала GGA + U (U – параметр кулоновского взаимодействия) [11–13]. В этом случае учитывали вклад d -состояний атомов Tl, In и Te, который повышает силу ковалентной связи в энергетическом зазоре E_g .

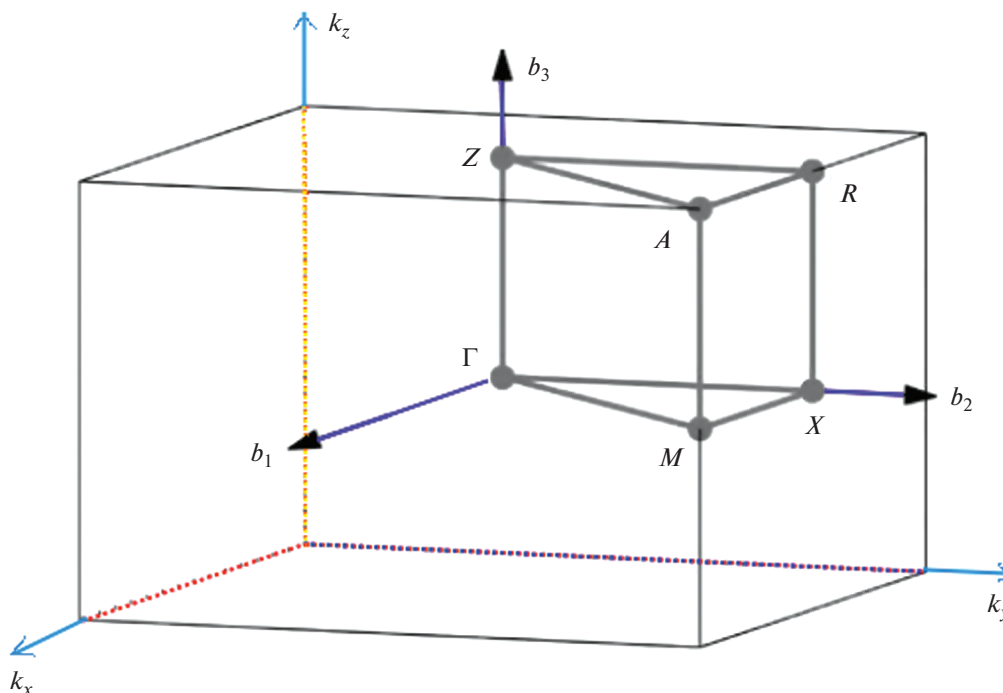


Рис. 1. Первая зона Бриллюэна кристалла TlInTe_2 с тетрагональной сингонией.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Модели парного взаимодействия

В модели ионного кристалла, последний состоит из положительных и отрицательных ионов. За счет кулоновского притяжения электрических зарядов происходит их объединение. Также существуют другие силы притяжения атомов, которые имеют дисперсионную природу. В квантовой механике электроны в атоме находятся в непрерывном движении, и в заданный момент система “электрон-остов” представляет собой мгновенный диполь.

В ионном кристалле дисперсионные силы притяжения (Ван-дер-Ваальсово взаимодействие) возникают за счет взаимодействия диполей между атомами. Эти силы спадают с увеличением расстояния между частицами. В модели Борна–Майера [14] ионное парное взаимодействие представляется в виде: $V_{ij}(R_{ij}) = Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6$, где $Z = ze$ – заряд иона, λ – предэкспоненциальный множитель перед потенциалом отталкивания, λ_{ij} – силовой параметр Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, ρ_{ij} – эмпирический параметр жесткости, c_{ij} – параметр диполь-дипольного взаимодействия. В молекуле заряды взаимодействуют с силой $z^2(e^2/R^2)$, где z – заряд иона, e – заряд электрона, R – расстояние между центрами двух (и/или трех) сферических ионов. Суммарное кулоновское отталкивание иона оказывается меньше

суммарного кулоновского притяжения в ионном кристалле. Модель ионного кристалла позволяет оценить энергию решетки, упругие и термические свойства соединений.

Из-за частично ковалентного характера химических связей в полупроводниках (например, TlInTe_2 : $\text{Tl}^+ \text{In}^{3+} \text{Te}_2^{2-}$) использование потенциала в форме Борна–Майера не корректно. Вклад ковалентной связи в электростатических взаимодействиях учитывается различными способами. Например, вместо формальных зарядов z_i используют эмпирические эффективные атомные заряды fz_i . Здесь степень ионного вклада связи f меняется от 0 (чисто ковалентная связь) до 1 (чисто ионная связь): $V_{ij}(R_{ij}, f) = f^2 Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6$. Такой подход понижает величину электростатических взаимодействий. С целью увеличения жесткости связи на коротких расстояниях в металлических системах часто используется потенциал Морзе (V_M): $V_M = D_{ij} \{1 - \exp[-\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})]\}^2 - D_{ij}$, где R_{ij}^0 – сумма ковалентных радиусов i и j при минимуме потенциала, D_{ij} – энергия диссоциации ковалентной связи $i - j$, σ_{ij} – параметр мягкости потенциала Морзе ($\sigma_{ij} \cong 1/2\rho_{ij}$).

С учетом вышеуказанных моделей полный парный потенциал в ионно-ковалентном приближении можно записать в вид:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^2 \left[\frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \lambda_{ij} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}\right) \right] - (1 - f^2) D_{ij} \left\{ \exp\left[2\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})\right] - 2\exp\left[\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})\right] - c_{ij}/R_{ij}^6 \right\}$$

Химические связи в полупроводниковых соединениях не могут быть описаны только в ионном или только в ковалентном приближении. В халькогеидах химические связи представляют сумму между ионным и ковалентным типами связи.

Кристаллические структуры соединений TlMX_2 ($M = \text{In, Ga}$; $X = \text{S, Se, Te}$) [11, 15–19] можно описать как чередующиеся атомные цепочки и/или слои с разной электронной плотностью. Вследствие цепочечно-слоистой структуры такие материалы обладают уникальными механическими, магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами. Объяснение физических свойств таких анизотропных кристаллических структур требует понимания природы химической связи и заполнения орбит в электронной структуре. Расстояния и силы связи между частицами в различных направлениях в кристаллах TlMX_2 неодинаковы, что приводит к анизотропии.

Нарушение стехиометрического соотношения между компонентами, например, в TlInTe_2 может приводить к формированию точечных дефектов и изменению свойств. TlInTe_2 с нейтральными вакансиями является примером материала с дефектной структурой.

Исходя из ионной формулы TlInTe_2 ($\text{Tl}^+ \text{In}^{3+} \text{Te}_2^{2-}$) примем, что каждый катион In^{3+} образует четыре ковалентные связи с четырьмя ближайшими анионами Te_2^{2-} . За счет этого в структуре TlInTe_2 вдоль c -оси кристалла формируются “цепочки” типа In-Te . Эти цепочки распространяются вдоль тетрагональной c -оси кристалла TlInTe_2 , и они связываются между собой катионами Tl^+ . В элементарной ячейке TlInTe_2 каждый катион Tl^+ окружен восемью анионами Te_2^{2-} и при этом кристаллическая решетка искажается.

3.1.1. Суперъячейка

Для изучения особенностей электронных свойств и зонной структуры, в частности, полупроводниковых соединений типа TlMX_2 применяются неэмпирические квантовые расчеты [19]. В этом случае из экспериментальных данных используются только заряды ядер атомов. Условные вклады (ионная, ковалентная, донорно-акцепторная, металлическая связь) в химическую связь не используются. Рассчитывают распределение электронной плотности в поле нескольких ядер.

Экспериментальные исследования электронной структуры нестехиометрического соединения TlInTe_2 отсутствуют.

Рассмотрим результаты моделирования структуры $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ в 32-атомной суперъячейке. Кристаллическую решетку (рис. 2 [4]) предварительно релаксировали и в такой решетке создавали вакансию индия (V_{In}).

На рис. 3 приведена структура суперъячейки TlInTe_2 с вакансией индия. В дефектной структуре $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ вакансия V_{In} окружена неспаренными электронами атомов теллура. В этом случае вакансия V_{In} может принимать электроны и связываться с другими атомами TlInTe_2 . Тогда в структуре $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ вакансия V_{In} заряжается отрицательно и выполняет функцию акцептора (полупроводник p -типа). Наоборот, если в TlInTe_2 имеется вакансия теллура V_{Te} , которая окружена неспаренными электронами атомов In , то вакансия V_{Te} должна быть донором (полупроводник n -типа).

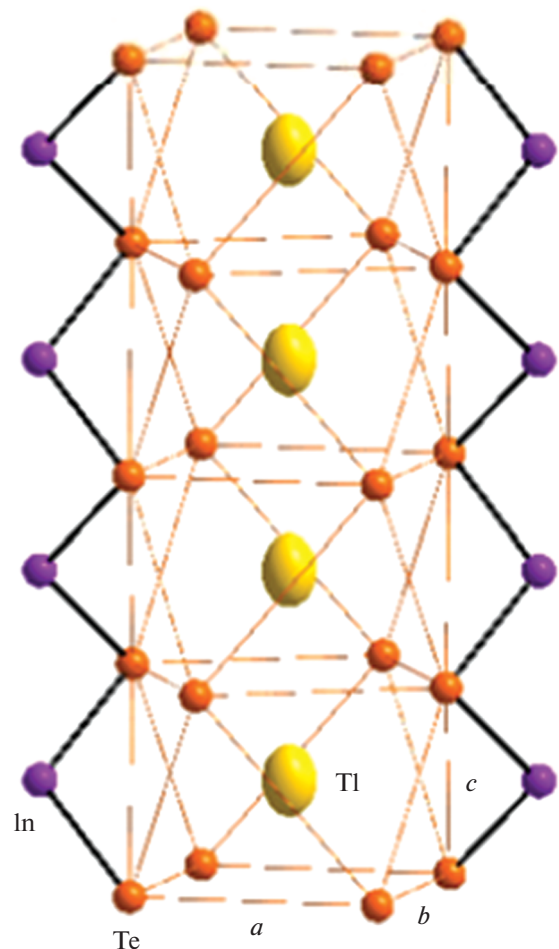


Рис. 2. Структура суперъячейки TlInTe_2 , содержащей 32 атома.

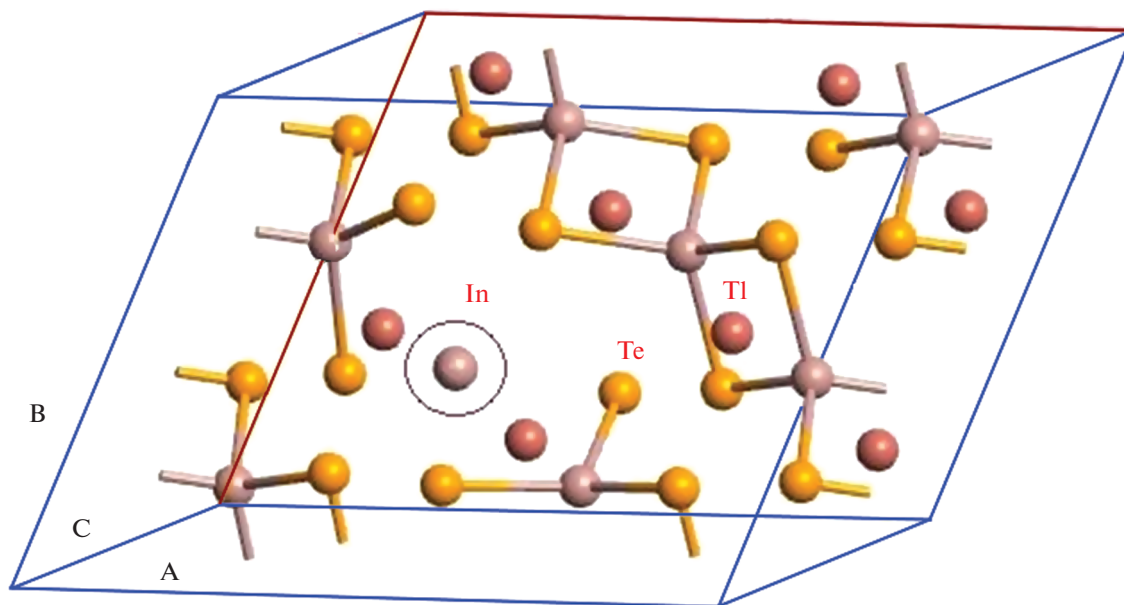


Рис. 3. Суперъчейка TIInTe_2 , содержащая 32 атома и вакансию индия.

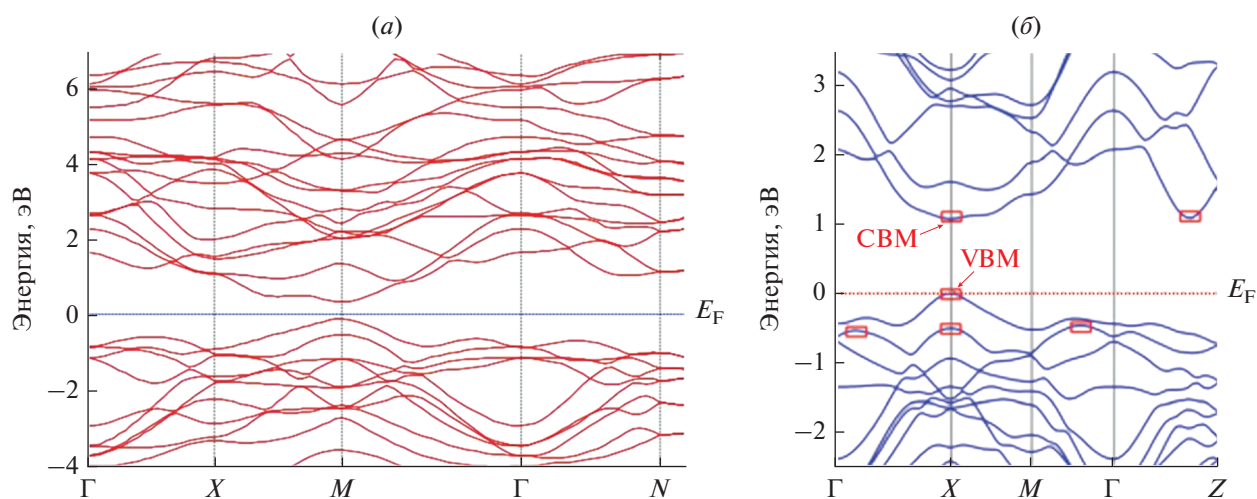


Рис. 4. DFT-GGA + U рассчитанная зонная структура суперъчейки TIInTe_2 , состоящей из 32 атомов и вакансии индия.

3.1.2. Зонная структура

На рис. 4 приведена DFT-GGA + U рассчитанная зонная структуры суперъчейки $\text{TIInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ с вакансией индия. Валентная зона состоит из двух областей, разделенных непрямой щелью (~ 0.1 эВ). Дно валентной полосы наблюдается в точке Γ зоны Бриллюэна ниже энергии -4 эВ. Энергетические зоны вблизи уровня Ферми (E_F) не имеют заметной дисперсии в направлении ΓM и ΓZ , что указывает на слабое взаимодействие меж-

ду атомными слоями в кристаллической структуре $\text{TIInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$.

Сравнение DFT расчетных данных для $\text{TIInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ (рис. 4а) и TIInTe_2 (рис. 4б, [3]) показывает, что энергетические зоны, распределения плотностей электронных состояний и топология поверхности Ферми этих структур аналогичны.

Рассмотрим значение E_g в TIInTe_2 , которое характеризует минимальную энергию перехода элек-

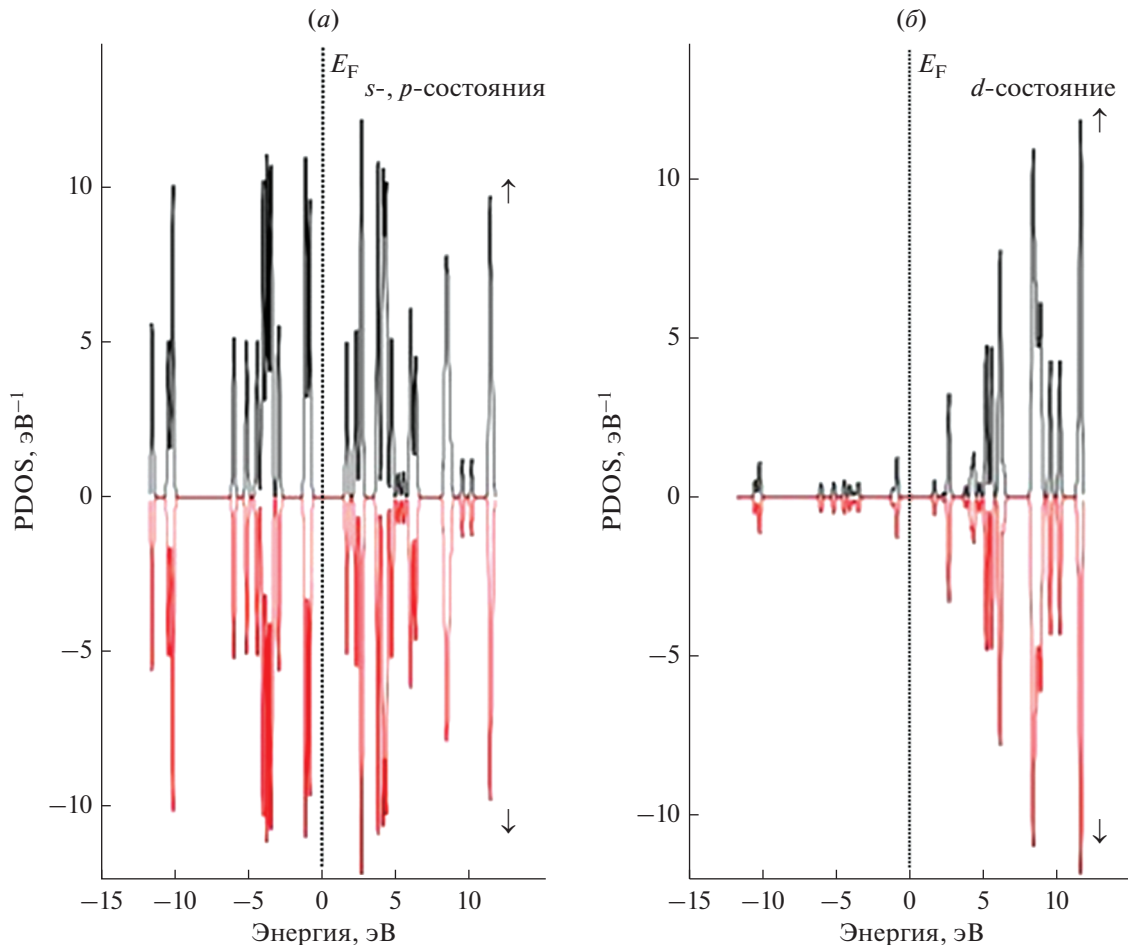


Рис. 5. DFT-GGA + U рассчитанная парциальная плотность состояний электронов (PDOS) в суперъячейке TIInTe₂-V_{In}, содержащей 32 атома. а) *s*-, *p*-состояния, б) *d*-состояния атомов Tl, In и Te вблизи уровня Ферми. 0 эВ соответствует уровню Ферми. Спин-вверх (↑) и спин-вниз (↓) состояния атомов.

трона из валентной зоны в зону проводимости. DFT-GGA расчетное значение запрещенной зоны E_g суперъячейки TIInTe₂-V_{In} было ($E_g = 1.21$ эВ) выше, чем экспериментальное значение E_g для TIInTe₂ [5]. Рассчитанная нами DFT-GGA + U способом запрещенная зона TIInTe₂-V_{In} составляет $E_g = 0.97$ эВ (рис. 4а), что близко к экспериментальным значениям для TIInTe₂.

3.1.3. Плотность состояний

На рис. 5а, б показаны распределения парциальных электронных плотностей состояний (PDOS) атомов Tl, In и Te в суперъячейке TIInTe₂ с In-вакансией. Анализ PDOS вкладов отдельных атомов TIInTe₂-V_{In} показывает, что нижняя часть валентной зоны (в интервале от -5.5 до 5.5 эВ) образована, сначала 5*p*-состояниями теллура. По мере увеличения энергии вклад в DOS начинают

давать гибридные In 4*d*- и Tl 6*p*-состояния. Поэтому в зонной структуре TIInTe₂-V_{In} верхняя часть валентной зоны (от -1.9 эВ до E_F) и дно зоны проводимости определяются 4*d*-состояниями атомов индия. Состояния таллия не вносят значительного вклада в DOS в рассматриваемой энергетической области (рис. 5а, б).

PDOS спин-вверх (↑) и спин-вниз (↓) состояний атомов в TIInTe₂-V_{In} аналогичны. PDOS *s*-, *p*-, *d*-состояний атомов Tl, In и Te указывает на то, что в TIInTe₂-V_{In} общий локальный магнитный момент составляет 0.00μ_B.

Из DOS следует, что присутствие в структуре монослоя тетрагонального TIInTe₂ In-вакансий приводит к изменению электронной структуры в области запрещенной зоны. В халькогенидных материалах анионные вакансии могут формировать на поверхности кристаллитов поверхностные состояния акцепторного типа. Они могут привести к из-

Таблица 1. Рассчитанные нами параметры тетрагонального кристалла на основе TlInTe_2 (пр. гр. $D_{4h}^{18} - I4/mcm$)

Параметр	DFT-GGA + U расчет ($\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$)	Литература (TlInTe_2)
E_g , эВ	0.97	0.963 $E \perp c$, 0.976 $E \parallel c$ $T = 290$ К [5] 0.72 [2], 0.650 [21], 0.66 [22]
a и c , Å	8.111 и 7.177	8.494 и 7.181 [1, 5], 8.704 и 7.325 [3] 7.160 и 7.160 [21]
$-\Delta_f H_{298}^\circ$, эВ	1.523	1.452 [21]

гибу электронных зон у поверхности материала [19]. А микропримеси и точечные дефекты в этих кристаллитах могут формировать поверхностные состояния донорного типа. В зависимости от энергии этих донорных состояний, а также от величины поверхностной плотности халькогенидных вакансий, акцепторные состояния могут заполняться электронами с поверхностных донорных состояний. В этом случае за счет искривления зон у поверхности халькогенида величина и знак поверхностного заряда могут измениться. Таким образом,

формирование In-вакансий в TlInTe_2 может повысить поверхностную плотность состояний в кристаллитах.

3.1.4. Энергию образования вакансии

Энергию образования $E_f^{\text{V}_{\text{In}}^{\text{x}}}$ нейтральной вакансии индия в In-подрешетке суперъядчейки $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ вычисляли по уравнению [8]

$$E_f^{\text{V}_{\text{In}}^{\text{x}}} = E_{\text{tot}}^{\text{V}_{\text{In}}^{\text{x}}+\text{bulk}} [\text{Tl}(\text{In})_{n-1}(\text{Te}_2)_n] - E_{\text{tot}}^{\text{bulk}} [\text{Tl}(\text{In})_n(\text{Te}_2)_n] + \mu_{\text{In}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{tot}}^{\text{V}_{\text{In}}^{\text{x}}+\text{bulk}}$ – полная энергия суперъядчейки объемного вещества (bulk) с нейтральной вакансией индия $\text{V}_{\text{In}}^{\text{x}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$ – полная энергия суперъядчейки объемного TlInTe_2 без In-вакансии, n – количество атомов в суперъядчейке TlInTe_2 , μ_{In} – химический потенциал In (т.е. энергия добавления одной частицы в систему без совершения работы).

Рассчитанное нами значение $\mu_{\text{In}} = 2.11$ эВ соответствует значению $\mu_{\text{In}} = 2.14$ эВ [20]. DFT-расчет энергии образования In-вакансии в суперъядчейке $\text{TlInTe}_2\text{-V}_{\text{In}}$ составлял: $E_f^{\text{V}_{\text{In}}^{\text{x}}} = 1.17$ эВ.

3.1.5. Энтальпия образования

Стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H_T^\circ$) TlInTe_2 при температуре T вычисляется уравнением

$$\Delta_f H_T^\circ (\text{TlInTe}_2) = \Delta_f H_0^\circ (\text{TlInTe}_2) + \int_0^T [\Delta C_p (\text{TlInTe}_2)] dT \approx \Delta_f H_0^\circ (\text{TlInTe}_2). \quad (2a)$$

Рассчитанное значение теплоемкости (ΔC_p) твердого TlInTe_2 с учетом справочных данных незначительно отличается от суммы теплоемкостей компонентов: $C_p(\text{Tl}) + C_p(\text{In}) + C_p(\text{Te}_2)$. Это соответствует правилу Неймана–Коппа, согласно которому теплоемкость химического соединения при

комнатной температуре равна сумме теплоемкостей составляющих его элементов. Если вклады C_p в уравнении (2a) принимать равными нулю, то энтальпию образования TlInTe_2 при T можно выразить как изменение внутренней энергии $\Delta_f U_0^\circ (\text{TlInTe}_2)$

$$\Delta_f H_T^\circ (\text{TlInTe}_2) = \Delta_f U_0^\circ (\text{TlInTe}_2) = E_{\text{tot}}^\circ (\text{TlInTe}_2) - [E_{\text{tot}}^\circ (\text{Tl}) + E_{\text{tot}}^\circ (\text{In}) + 2E_{\text{tot}}^\circ (\text{Te})], \quad (26)$$

где E_{tot}° – полная стандартная энергия суперъядчейки TlInTe_2 на формульную единицу.

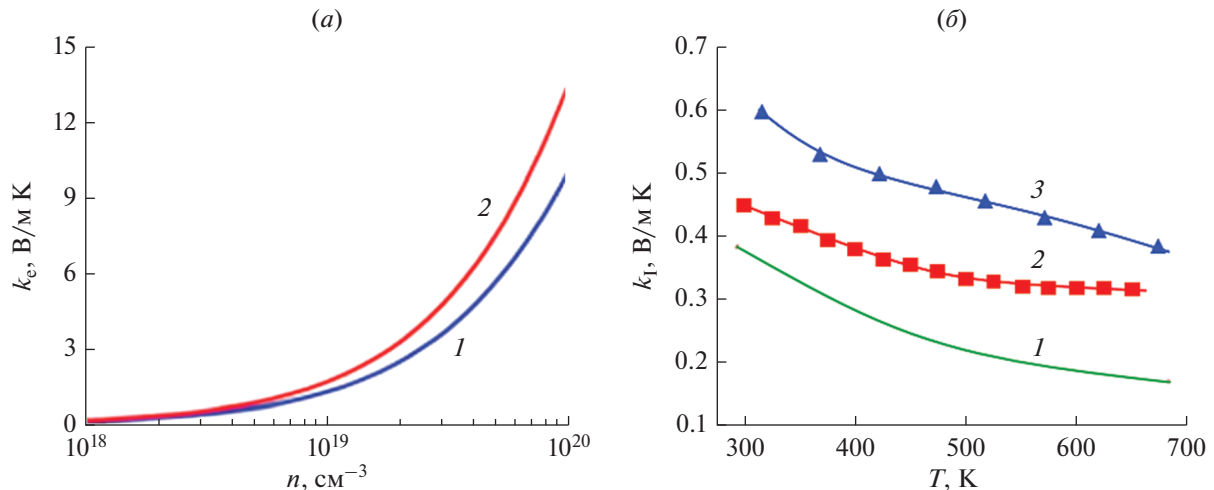


Рис. 6. Расчетные электронный и фононный вклады теплопроводности как функции плотности носителей (при $T = 298$ К) и температуры. а) кривые 1 и 2 обозначают p - и n -легированный TlInTe_2 соответственно [3]. б) кривая 1 – [3], кривая 2 – [25], кривая 3 – [4].

DFT-GGA + U рассчитанная таким образом энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0(\text{TlInTe}_2)$ составляет -1.523 эВ, которая согласуется с данными [21]. Также наблюдается согласие результатов расчетов и экспериментов по определению других параметров кристалла на основе TlInTe_2 (табл. 1).

3.2. Явления переноса

3.2.1. Тепловые свойства

Легированные полупроводники, как известно, являются эффективными термоэлектриками [23]. Добротность термоэлектрических материалов $ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T$, где σ – электропроводность, S – коэффициент Зеебека, k – теплопроводность, T – абсолютная температура. Здесь $\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu$, где e – заряда электрона, n – концентрация основных носителей заряда, μ – подвижность. Параметр ZT зависит от различных факторов, в частности, от ширины запрещенной зоны. Для прямозонных материалов E_g больше $6k_B T$ [24], где k_B – постоянная Больцмана. При значении $E_g < 6k_B T$ в системе появляются неосновные носители заряда. А уровень Ферми должен находиться вблизи запрещенной зоны.

Принимается, что теплопроводность материала состоит из двух частей: $k = k_e + k_1$, где k_1 – теплопроводность упругих колебаний решетки (или фононная теплопроводность k_{ph}) и k_e – теплопроводность свободных электронов. Решеточная теплопроводность в кристаллических телах в ос-

новном осуществляется фононами, тогда как диффузионные явления считаются важной колебательной единицей в аморфных твердых телах.

Учет сильного фононного ангармонизма взаимодействия атомов в кристалле может приводить к появлению взаимодействия фононов. Такие процессы могут дать вклад в ограничение теплопроводности материала.

Путем замещения в катионной и/или анионной подрешетках в TlInTe_2 возможно изменить влияние неосновных носителей заряда на термоэлектрические свойства. На рис. 6а, б представлены зависимости электронной и фононной теплопроводности при различных значениях n (концентрация носителей) и T . Из рис. 6а, б следует, что кристаллы TlInTe_2 p - и n -типа имеют низкую решеточную теплопроводность от 0.37 до 0.6 В/(м К)) при комнатной температуре. Таким образом, низкую решеточную теплопроводность TlInTe_2 при комнатной температуре связывают с сильным фононным ангармонизмом структуры [3, 4].

Необычное поведение решеточной теплопроводности кристаллов TlXTe_2 ($X = \text{Ga}, \text{In}$) согласно [26] не могут быть охарактеризованы только фононами или диффузонами явлениями. Расчетное значение k_{ph} , основанное на первопринципах теории функционала плотности и квазиклассическом уравнении переноса Больцмана (БТЕ), составляет лишь половину экспериментального значения. Предлагается, что слабая связь между атомами Тl и цепочками XTe_2 приводит к сильному колебательному ангармонизму, который подавляет длину свободного пробега большей части фононных мод ниже предела Иоффе–Регеля. Такой ангармонизм нарушает условие квазикласси-

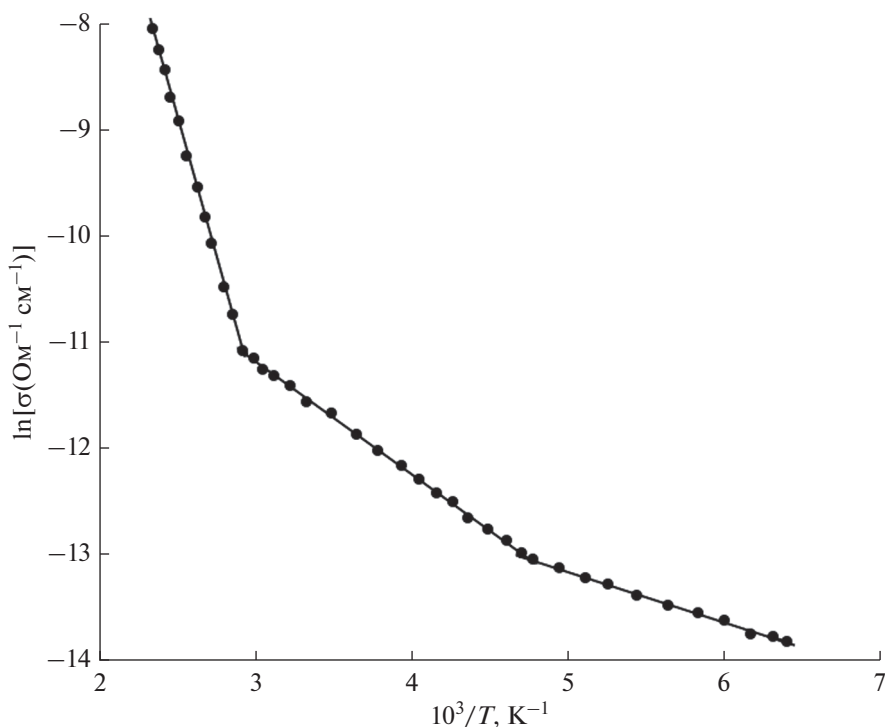


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости кристалла p -TlInTe₂ вдоль кристаллографической c -оси.

ческого БТЭ. Низкий k_{ph} TlXTe₂ ($X = Ga, In$) можно объяснить с помощью двухканальной транспортной модели.

3.2.2. Электрические свойства

На рис. 7 представлена экспериментально полученная температурная зависимость проводимости кристалла p -TlInTe₂ вдоль кристаллографической c -оси в области температур 148–430 К [5].

Указанная зависимость состояла из трех участков. По наклону высокотемпературной ветви зависимости $\sigma(10^3/T)$ в TlInTe₂ мы определили энергию активации проводимости, которая соответствовала значению ширины запрещенной зоны в p -TlInTe₂ $E_g = 0.94$ эВ. В области температур 210–300 К проявлялся мелкий примесный уровень с энергией активации 0.1 эВ. При $T \ll 210$ К температурная зависимость проводимости p -TlInTe₂ ослабевала и имела наклон примерно 0.04 эВ. Такой характер поведения проводимости в p -TlInTe₂ при низких температурах присущ прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка.

В вышеуказанном случае в p -TlInTe₂ ток переносится носителями заряда, находящимися в локализованных вблизи уровня Ферми состояниях. Такого типа проводимость наблюдается, в частности,

в легированных оловом TlInS₂ [19]. В запрещенной зоне таких материалов вблизи уровня Ферми имеется энергетическая полоса с высокой плотностью состояний. По этим состояниям осуществляются прыжки носителей заряда из одного локализованного состояния в другое. Это так называемая активационная прыжковая проводимость.

Прыжковая проводимость в полупроводниковых материалах проявляется обычно при низких температурах, когда для наблюдения примесной, а тем более собственной проводимости еще не достигнута нужная температура. Температурная зависимость прыжковой проводимости подчиняется закономерности Мотта [27]:

$$\sigma \propto \exp\left[-(T_0/T)^{1/4}\right], \quad (3)$$

с наклоном

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}, \quad (4)$$

где N_F — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми; a — радиус локализации волновой функции. Таким образом, проводимость полупроводников на постоянном токе адекватно описывается при помощи следующих двух параметров: плотности состояний на уровне Ферми и радиуса локализации волновой функции.

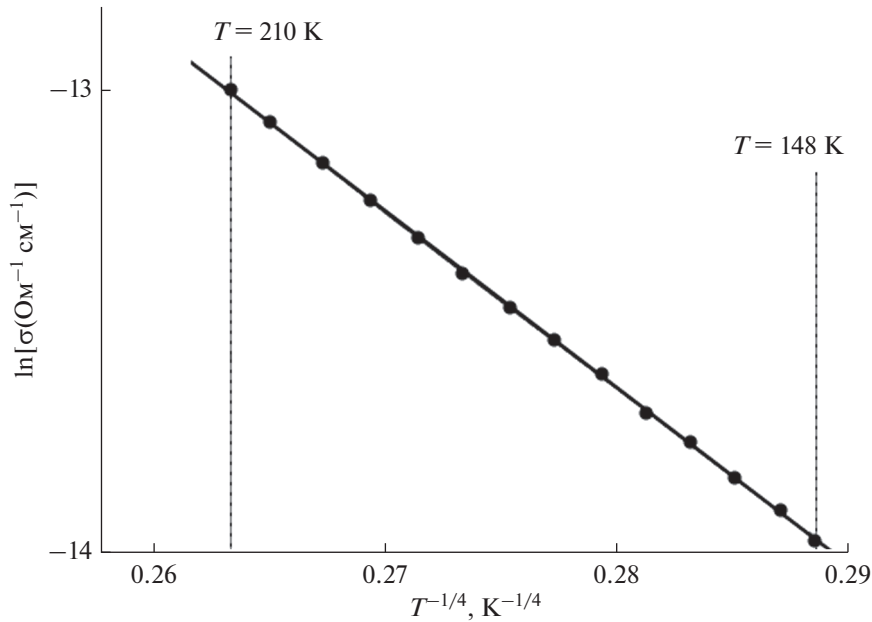


Рис. 8. Низкотемпературная зависимость $\lg\sigma$ от $T^{-1/4}$ для полупроводника p -TlInTe₂.

Построенный нами график зависимости $\lg\sigma$ от $T^{-1/4}$ для образца p -TlInTe₂ в температурной области 148–210 К представлен на рис. 8. Из наклона зависимости $\lg\sigma$ от $T^{-1/4}$ определили значение $T_0 = 3.6 \times 10^6$ К. По экспериментально найденному значению T_0 из формулы (4) определили плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в p -TlInTe₂: $N_F = 6.5 \times 10^{18}$ эВ⁻¹ см⁻³. При этом для радиуса локализации взято значение $a = 20$ Å.

По формуле [27]:

$$R = \frac{3}{8} a (T_0/T)^{1/4}, \quad (5)$$

в TlInTe₂ определено расстояние прыжков при различных температурах. Так, при $T = 148$ К значение R составляло 94 Å, а при $T = 210$ К $R = 86$ Å, т.е. среднее расстояние прыжков (R_{av}) в p -TlInTe₂ составляло 90 Å. Значение R_{av} в 4.5 раза превышало среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в p -TlInTe₂.

По формуле [27]:

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F}, \quad (6)$$

оценили энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми (ΔE). Значение ΔE составляло 100 мэВ. Именно в этой энергетической полосе ΔE в запрещенной зоне TlInTe₂ происходит прыжковый перенос заряда. При этом сред-

нее значение энергии активации прыжков (ΔW) в TlInTe₂, определенное по формуле [28]:

$$\Delta W = \frac{(kT)^{3/4}}{[N_F a^3]^{1/4}}, \quad (7)$$

в температурном интервале $T = 148$ –210 К, составляло $\Delta W = 80$ мэВ.

Нами оценена также концентрация локализованных состояний (N_l), ответственных за перенос заряда в p -TlInTe₂ на постоянном токе:

$$N_l = N_F \Delta E \quad (8)$$

Значение N_l составляло 6.5×10^{17} см⁻³.

4. ВЫВОДЫ

DFT-моделирование зонной структуры, общей и парциальной плотности состояний (PDOS) позволили анализировать электронные свойства суперъячейки узкозонного полупроводника TlInTe₂-V_{ln}, состоящей из 32 атомов и вакансий индия (V_{ln}). Расчетные параметры релаксированной решетки суперъячейки TlInTe₂-V_{ln} с вакансией индия аналогичны данным для кристалла TlInTe₂ с тетрагональной сингонией: $a = 8.111$ Å, $c = 7.177$ Å, пр. гр. $P6_3/mmc$, (194). Установлено, что зонная структура суперъячейки TlInTe₂-V_{ln} с вакансией индия, как и объемных кристаллов TlInTe₂, имеет непрямую энергетическую зону. Применение функционала GGA + U позволяет

корректировать несоответствия между DFT-расчетными и экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны E_g в TlInTe_2 . За счет учета d -состояний атомов TlInTe_2 в PDOS завышается вклад ковалентной химической связи и энергетической зазор E_g сужается от 1.21 до 0.97 эВ. DFT-расчетная энергия образования нейтральной вакансии индия в суперъячейке TlInTe_2 составляет 1.17 эВ. Расчетная энтальпия образования TlInTe_2 - V_{In} согласуется с данными для TlInTe_2 .

При комнатной температуре p - и n -типа TlInTe_2 имеют низкую решеточную теплопроводность, которая связана с сильным фоновым ангармонизмом структуры. При температурах 148–210 К проводимость кристаллов p - TlInTe_2 соответствует прыжковому механизму переноса заряда с переменной длиной прыжка. Определена плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в p - TlInTe_2 : $N_F = 6.5 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$. Вычисленное среднее расстояние прыжков в p - TlInTe_2 составляло 90 Å, а энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми $\Delta E = 100 \text{ мэВ}$. Значение ΔE согласуется с оцененным средним значением энергии активации прыжков (ΔW) в p - TlInTe_2 , которое составляло $\Delta W = 80 \text{ мэВ}$. Оцененная концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне p - TlInTe_2 составляла $N_t = 6.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (EIF) (грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/05/1-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект 18-57-06001 № Az_a2018).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller D., Eulenberger G., Hahn H. Uber ternare Thalliumchalkogenide mit Thalliumselenidstruktur // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1973. V. 398. № 2. P. 207–220. <https://doi.org/10.1002/zaac.19733980215>
2. Al-Ghamdi A.A., Nagat A.T., Al-Hazmi F.S., Al-Heniti S., Bahabri F.S., Mobarak M.M., Alharbi S.R. Growth and Electrical Characterization of TlInTe_2 Single Crystal // Journal of the King Abdulaziz Univ. Sci. 2008. V. 20. P. 27–38.
3. Ding G., He J., Cheng Z. X., Wang X., Li S. Low lattice thermal conductivity and promising thermoelectric figure of merit of Zintl type TlInTe_2 // Journal of Materials Chemistry C. 2018. V. 6. P. 13269–13274. <https://doi.org/10.1039/c8tc034>
4. Jana M.K., Pal K., Warankar A., Mandal P., Waghmare U.V., Biswas K. Intrinsic Rattler-Induced Low Thermal Conductivity in Zintl Type TlInTe_2 // Journal of the American Chemical Society. 2017. V. 139. № 12. P. 4350–4353. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01434>
5. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 3rd edition. 2004. 691 c. ISBN 978-3-642-62332-5
6. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Mamedov A.N. Dielectric Properties and Heat Capacity of $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ Solid Solutions // Inorganic Materials. 2015. V. 51. № 8. P. 772–778. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080051>
7. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab Initio Calculations of the Electronic Properties and the Transport Phenomena in Graphene Materials // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. № 11. P. 2224–2231. <https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>
8. Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S., Lukichev V.F. Ab initio modeling of the location and properties of ordered vacancies on the magnetic state of a graphene monolayer // Physics of the Solid State. 2021. V. 63. № 5. P. 797–806. <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. V. 77. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
10. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
11. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Guseinova S.S., Dzhabarov A.I., Lukichev V.F. Electronic, dielectric properties and charge transfer in a $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ single crystal at direct and alternating current // Physics of the Solid State. 2022. Vol. 64. No. 4. P. 432–439. <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.04.53497.251>
12. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1963. V. 276. № 1365. P. 238–257. <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>
13. Peles A. GGA + U method from first principles: application to reduction–oxidation properties in ceria-based oxides // Journal of Materials Science. 2012. V. 47. № 21. P. 7542–7548. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6423-1>
14. Born M., Mayer J.E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle // Zeitschrift für Physik. 1932. Vol. 75. No 1-2. P. 1–18. <https://doi.org/10.1007/bf01340511>
15. Mustafaeva S.N., Gasyimo Sh.G., Asadov M.M. Electrical properties of TlGaTe_2 single crystals under hydrostatic pressure // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2011. V. 72. № 6. P. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.02.007>

16. *Mustafaeva S.N., Gasymov Sh.G., Asadov M.M.* DC-Electrical Properties of TlGaTe₂ Single Crystals under Hydrostatic Pressure // *Physics Research International*. 2011. Article ID 513848. P. 1–5. <https://doi.org/10.1155/2011/513848>
17. *Mustafaeva S.N., Gasymov Sh.G., Asadov M.M.* Conductivity anisotropy of a TlGaTe₂ chain single crystal under hydrostatic pressure // *Physics of the Solid State*. 2012. Вып. 54. № 1. P. 44–47. <https://doi.org/10.1134/s1063783412010246>
18. *Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Ismailov A.A.* Effect of gamma irradiation on the dielectric properties and electrical conductivity of the TlInS₂ single crystal // *Physics of the Solid State*. 2009. V. 51. № 11. P. 2269–2273. <https://doi.org/10.1134/s1063783409110122>
19. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С., Гасанов Н.З., Лукичев В.Ф.* Ab initio расчеты электронных свойств, частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов и край оптического поглощения монокристаллов TlInS₂(Sn) // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64. Вып. 6. С. 628–638. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.06.52388.299>
20. *Job G., Rüffler R.* *Physikalische Chemie*. Vieweg + Teubner Verlag. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH. 2011. ISBN 978-3-8351-0040-4
21. TlInTe₂. ID:mp-22791 // <https://materialsproject.org/materials/mp-22791/>
22. *Wakita K., Shim Y., Orudzhev G., Mamedov N., Hashimzade F.* Band structure and dielectric function of TlInTe₂ // *Phys. Status Solidi A*, 2006. V. 203. № 11. P. 2841–2844. <https://doi.org/10.1002/pssa.200669566>
23. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano.* Ed. D.M. Rowe. CRC. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, US. (2006). 954 p. ISBN13: 978-0-8493-2264-8.
24. *Sofo J.O., Mahan G.D.* Optimum band gap of a thermoelectric material // *Physical Review B*. 1994. V. 49. № 7. P. 4565–4570. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4565>
25. *Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S.* Systematic investigation of the thermoelectric properties of TIMTe₂ (M = Ga, In, or Tl) // *Journal of Applied Physics*, 2008. V. 104. № 7. P. 073705–4. <https://doi.org/10.1063/1.2987471>
26. *Wu M., Enamullah, Huang L.* Unusual lattice thermal conductivity in the simple crystalline compounds TlXTe₂ (X = Ga, In) // *Physical Review B*. 2019. V. 100. № 7. P. 075207–. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.075207>
27. *Mott N.F., Davis E.A.* *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. (Oxford Univ. Press, New York, 2012). ISBN 978-0-19-964533-6
28. *Shklovskii B.I., Efros A.L.* *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Series in Solid-State Sciences. Heidelberg. 1984. 388 p. ISBN 978-3-662-02405-8