

## МОДЕЛЮВАННЯ ДЕФЕКТНИХ УТВОРЕНЬ ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ЕНЕРГЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ У ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ ЗАМІЩЕННЯ $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$

А. Кашуба<sup>1</sup>, О. Бовгира<sup>1</sup>, О. Футей<sup>2</sup>,  
І. Семків<sup>3</sup>, А. Франів<sup>1</sup>, Н. Кашуба<sup>1</sup>

<sup>1</sup> кафедра експериментальної фізики,  
Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львів, Україна  
[andriy.kashuba@lnu.edu.ua](mailto:andriy.kashuba@lnu.edu.ua)

<sup>2</sup> кафедра радіоелектронних і комп'ютерних систем,  
Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

<sup>3</sup> кафедра фізики,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Наведено результати комп'ютерного моделювання дефектів (вакансії та міжвузлових включень) у твердому розчині заміщення  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ . У рамках методу псевдопотенціалу теоретично вивчено динаміку зміни параметрів електронної підсистеми у твердому розчині заміщення  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ . Відображено результати зонно-енергетичних розрахунків та густини станів для дефектних структур твердого розчину заміщення  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ . Визначено можливість квазіметалізації одного з кристалографічних напрямів.

*Ключові слова:* твердий розчин заміщення, міжвузлові включення, вакансія, зонно-енергетична діаграма.

Дослідження властивостей твердого розчину заміщення (ТРЗ)  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  привертає увагу завдяки можливості створення зразків, які поєднують властивості  $\text{InI}$  і  $\text{TlI}$ . Йодид талію кристалізується в ромбічній структурі за температури до 178 °С, однак за вищої температури він переходить у кубічну структуру  $\text{CsCl}$ . Деяку інформацію щодо дослідження цього структурного фазового переходу наведено в [1]. У галогенідах індію фазовий перехід не відбувається, за винятком  $\text{InCl}$ . Кристали розщеплюються перпендикулярно до кристалографічної  $b$ -осі [2].

Очікують, що формування ТРЗ між  $\text{InI}$  і  $\text{TlI}$  об'єднає ізоструктурні властивості  $\text{InI}$  і низькотемпературну модифікацію  $\text{TlI}$ . Праці [3–5] пов'язані з вивченням фононних спектрів, механічних властивостей і оптичних характеристик ТРЗ. У праці [3] передбачено можливість утворення  $\text{InI}$  як матриці для включення квантових точок  $\text{TlI}$ . Зменшення параметрів  $b$  і  $c$  та збільшення параметра  $a$  разом зі зменшенням об'єму може свідчити про можливу структуру перетворень в  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  [6].

Попередні дослідження зонно-енергетичної структури ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  [4] засвідчили, що заборонена щілина формується внаслідок міжкатіонного переходу. Отже, припускають, що виникнення дефектів (вакансії чи міжвузлових включень) може призвести до квазіметалізації зв'язків у одному з кристалографічних напрямів. Подібна ситуація реалізується в разі дії на зразок високими тисками, що описано в [7].

Нижче проведено теоретичне вивчення динаміки зміни параметрів електронної підсистеми у ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  та впливу на них міжвузлових включень і вакантних утворень.

**Методична частина.** Для визначення зонної структури ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  з перших принципів використано метод нелокального псевдопотенціалу, що зберігає норму. Методика розрахунку детально описана у працях [8–12].

Повну енергію кристалів ми розраховували самоузгоджено в межах теорії функціонала густини (DFT), а електронні енергії та густини визначили з рівнянь Кона–Шема [13]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA).

Зображення цього потенціалу наведені у вигляді Пердью–Бурке–Ернзергофа (PBE) [14, 15]. Розрахунки виконано для надгратки  $2 \times 2 \times 2$ .

**Результати експерименту та розрахунків.** На рис. 1 показано кристалічну ґратку ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ . Як бачимо, у напрямі  $b$  та  $a$  утворюються ланцюжки з чергування атомів I–In(Tl), тобто реалізується іонно-ковалентний зв'язок. У напрямі  $c$  утворюються з'єднання ланцюжків In–Tl, відстань між якими становить  $4,674 \text{ \AA}$ , відстань між сусідніми ланцюжками в цьому ж напрямі – порядку  $5,038 \text{ \AA}$  (див. рис. 1).

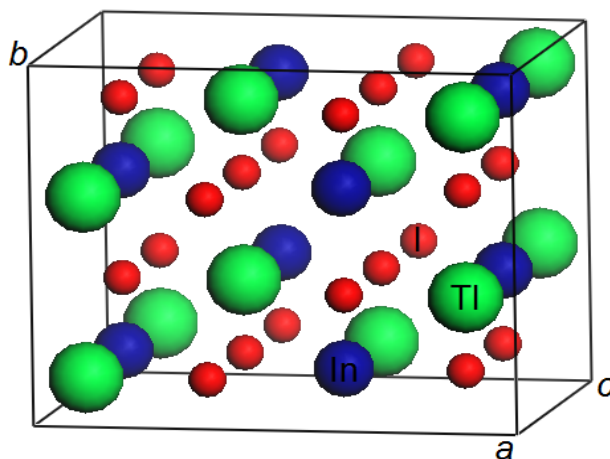


Рис. 1. Кристалічна ґратка  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ :  
I – червоні кульки; Tl – зелені кульки; In – сині кульки.

У кристалічній структурі міжатомні відстані між I–I та In–Tl є практично однаковими. Оскільки ж іонний та атомний радіуси йоду є меншими, ніж індію і талію, то можемо припустити, що утворення ланцюжків з перекриттям електронних орбіталей у напрямі I–I є малоймовірним. Припускаємо також, що ланцюжок In–Tl може утворювати квазіметалічні з'єднання завдяки дуже близькому розташуванню зовнішніх електронних орбіталей.

На рис. 2 показано кристалічну ґратку ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  з виділеними елементарними структурними утвореннями.

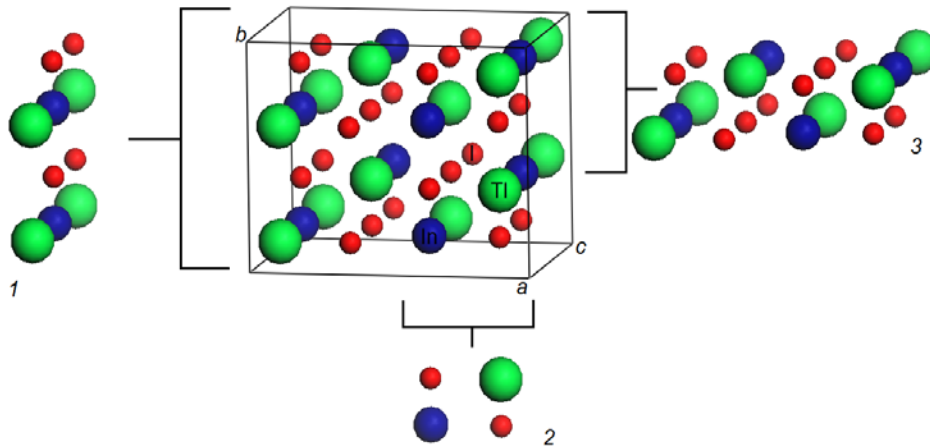


Рис. 2. Кристалічна ґратка ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  та можливі площини сколу. Позначення ті ж, що й на рис. 1.

З рис. 2, 1 бачимо, що періодичність структури в напрямі  $c$  з чергуванням атомів  $\text{In-Tl}$  та ланцюжків  $\text{I-I}$ . Тобто в площині  $bc$  отримують ланцюжки з іонно-ковалентним зв'язком, які чергуються з ланцюжками квазіметалічного зв'язку. Тобто в цьому випадку реалізується чергування метал-діелектрик, що робить досліджувані зразки перспективними для створення нано- чи мікроконденсаторів на основі ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ .

Оскільки мінімальною структурною одиницею є примітивна комірка (див. рис. 2, 2), то з огляду на той факт, що ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  легко сколювати перпендикулярно до напрямку  $b$ , мінімальна товщина такого конденсатора може становити  $\sim 1$  нм (див. рис. 2, 3) та залежатиме від кількості шарів у площині сколу. В основі площини сколу  $ac$  існує чергування квазіметалічних та діелектричних ланцюжків. Регулюванням кількості шарів у площині сколу та самої площини можна змінювати ємність конденсатора для необхідного значення. Проте можливість застосування цього матеріалу як нано- чи мікроконденсаторів є складною з технологічного погляду, оскільки потрібно нанести контакти на дуже малі структури.

Для опису псевдохвильових функцій використано базис плоских хвиль. У цьому разі максимальна кінетична енергія врахованих плоских хвиль  $\frac{1}{2}|k+G|^2$  становила 300 еВ. Після визначення самоузгодженого потенціалу для отримання зонно-енергетичних діаграм значення енергій протабульовано в точках, локалізованих на границях і на високосиметричних лініях зони Бріллюена (рис. 3).

Для підтвердження наведених вище припущень досліджено зонну структуру ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  з дефектами. У випадку наявності вакансій у зразках не виявлено суттєвих змін у зонній структурі (рис. 4 та 5).

Проте найменша заборонена щілина локалізована між високосиметричними точками зони Бріллюена  $G$  і  $F$ .

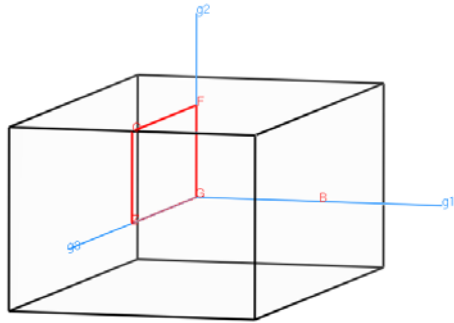


Рис. 3. Структура зони Бріллюена для ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ :  
 $g_1, g_2, g_3$  – вектори зворотної ґратки.

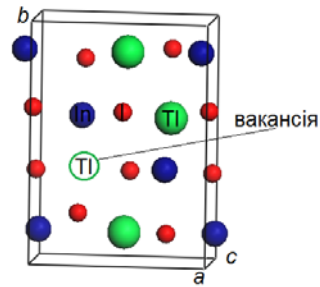


Рис. 4. Кристалічна ґратка ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  з вакансією Тl.

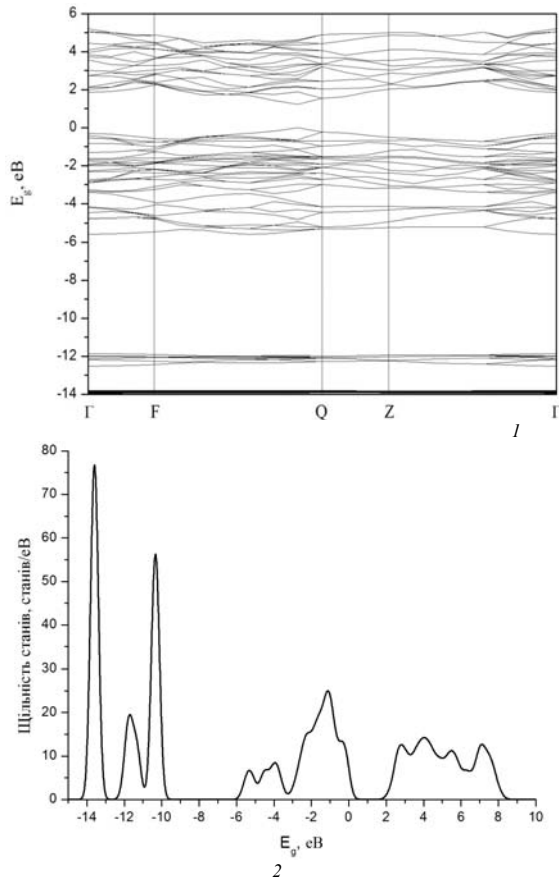


Рис. 5. Зонно-енергетична діаграма (1) та густина станів (2) ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  з вакансією Тl у ґратці.

Якщо вносити додатковий атом In чи Tl у досліджувані зразки (рис. 6, 7), то відбудеться перекривання енергетичних орбіталей, що підтверджує наведені вище припущення. Як бачимо з рис. 7, відбувається зміщення рівня Фермі в зону провідності в

напрямі  $c$ . Ця особливість може спричинити виникнення квазіметалічних зв'язків у напрямі  $c$  в ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ .

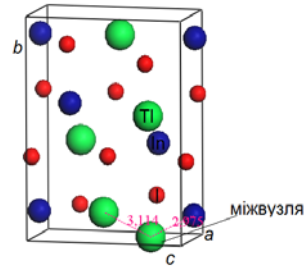


Рис. 6. Кристалічна гратка ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  із внесеним атомом Тl у міжвузля.

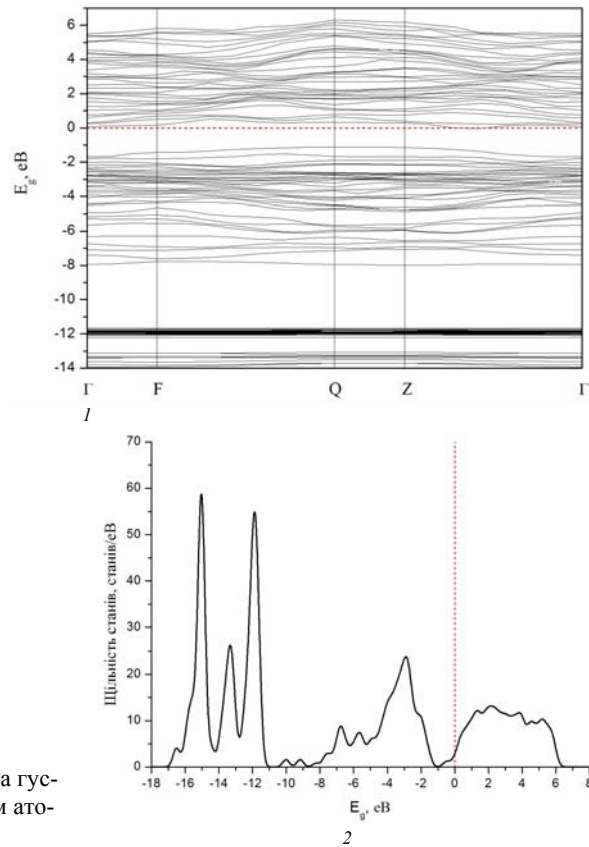


Рис. 7. Зонно-енергетична діаграма (1) та густина станів (2) ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  із внесеним атомом Тl у міжвузля.

Вершина валентної зони, яку приймаємо за 0 еВ, локалізована між точками Z і  $\Gamma$  для ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ , що узгоджується з результатами попередніх псевдопотенціальних розрахунків [4].

Наявність власних точкових дефектів, таких як вакансії, міжвузлові й антиструктурні дефекти, значно впливають на оптичні й електричні властивості ТРЗ  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ . Катіонні вакансії або аніонні міжвузля приводять до  $p$ -типу провідності, тоді як вакансії ані-

онів або катіонні міжвузля приводить до  $n$ -типу провідності [16, 17]. Зниження рівня Фермі в зону провідності (див. рис. 7) дає змогу припустити, що провідність у напрямі  $c$  є  $p$ -типом. Схожа ситуація реалізується в  $\text{CuInSe}_2$  [18].

Отже, розглянуто вплив дефектів (вакансії та міжвузлових включень) на тип провідності та зонно-енергетичну структуру ТРЗ  $\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}$ . З'ясовано, що внесення міжвузлових включень (атомів Pb або In) приводить до зміщення рівня Фермі в зону провідності. Це дає підстави припустити, що в кристалографічному напрямі  $c$  тип провідності є електронним ( $p$ -тип). Запропоновано застосування цього типу матеріалу як основи для нано- чи мікроконденсаторів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *A.V. Франів, В.І. Стадник, А.І. Кашуба, Р.С. Брезвін, О.В. Бовгира, А.В. Футей*, Оптика и спектроскопия, **123** (1), с. 158–161, (2017).
2. *R.P. Lowndes, C.H. Perry*, J. Chem. Phys., **58**, 271, (1973).
3. *M. Yoshida, N. Ohno, H. Watanabe, K. Nakamura, Y. Nakai*, Journal of the Physical Society of Japan, **53** (1), p. 408-418, (1984).
4. *Kashuba, O. Bovgyra, O. Futey, A. Franiv*, Electronics and information technologies. **6**, p. 32–38, (2016).
5. *Franiv, O. Bovyra, O. Savchyn*, Ukr. J. Phys., **51** (3), p. 269-274, (2006).
6. *A.I. Kashuba, A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, R.S. Brezvin*, Functional materials, **24** (1), p. 26-30 (2017).
7. *O.V. Бовгира, М.В. Охримчук, А.В. Франів*, Укр. фіз. журн., **55** (9), p. 1015-1022 (2010).
8. *M.I. Kolinko, O.V. Bovgyra*, Ukr. J. Phys., **46** (7), p. 707-719 (2001).
9. *Bellouche, A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa*, Optik. **127**, p. 11374-11378 (2016).
10. *Y. Abed, F. Montaghni*, Nanoscience and Nanotechnology. **6** (4), p. 62-67 (2016).
11. *Richard M. Martin*, Phys. Rev. B., **1** (10), p. 4005-4011 (1970).
12. *F. Kalarasse, B. Bennecer*, J. of Phys. and Chem. of Solids. **67**, p. 846-850 (2006).
13. *P. Hohenberg*, Phys. Rev., **136**, p. 864–871 (1964).
14. *P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett., **77**, p. 3865–3868 (1996).
15. *I.V. Semkiv, B.A. Lukyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, A.I. Kashuba, M.V. Chekaylo*, J. Nano- Electron. Phys., **8** (1), p. 01011 (2016).
16. *J.A. Groenink, P.H. Janse*, Z. Phys. Chem., **110**, p. 17-28 (1978).
17. *K.S. Urmila, T.A. Namitha, B. Pradeep*, International Journal of Recent Research and Review, **VIII** (2), p. 10-15 (2015).
18. *J. Yao, N.J. Takas, M.L. Schliefert, D.S. Paprocki, P.E.R. Blanchard, H. Gou, A. Mar, C.L. Exstrom, S.A. Darveau, P.F.P. Poudeu, J.A. Aitken*, Phys. Rev. B, **84**, p. 075203 (2011).

Стаття: надійшла до редакції 09.06.2017,  
доопрацьована 22.06.2017,  
прийнята до друку 27.06.2017.

**COMPUTER SIMULATIONS OF THE DEFECTS AND THEIR IMPACT ON THE ENERGY PROPERTIES IN  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$  OF SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS****A. Kashuba<sup>1</sup>, O. Bovgyra<sup>1</sup>, O. Futey<sup>2</sup>, I. Semkiv<sup>3</sup>, A. Franiv<sup>1</sup>, N. Kashuba<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Department of experimental physics, Ivan Franko National University of Lviv,  
8a Kyrylo and Mefodiy St., UA-79005 Lviv, Ukraine  
[andriy.kashuba@lmu.edu.ua](mailto:andriy.kashuba@lmu.edu.ua)

<sup>2</sup> Radio-electronic Material Science Department, Ivan Franko National University of Lviv,  
50 Drahomanov St., UA-79005 Lviv, Ukraine

<sup>3</sup> Department of physics, Lviv Polytechnic National University,  
12 S. Bandera St., UA-79013 Lviv, Ukraine

Currently, the properties of semiconductors and dielectrics with a layered crystalline structure are being intensely studied. These investigations seem promising because of the presence of three different crystallographic axes ( $a \neq b \neq c$ ), which considerably expands their practical application. Single crystals of heavy metal halogenides like TlBr — TlI and TlCl — TlBr are of interest for applications in infrared optics and Cherenkov-light detector radiators. A better opportunity to manage in wide energy range the band gap  $E_g$  for practical applications exists with varying the cationic content of InI — TlI. The latter content InI — TlI is also perspective for applications in the wide spectral range – from visible to IR regions. The titled compounds may be considered as a particular class of binary semiconducting compounds possessing promising optical parameters. The traditional crystals with heavy cations, like TlI and Tl-In-I, may serve as the suitable modeling crystals and as those for the search and design of novel crystals. They possess a rare coexistence of the ionic and covalence chemical bonds which define a huge anisotropy of the effective masses and carrier mobility. Following these reason one can expect that growth of the corresponding solid crystalline state alloys may be perspective for the design of principally new materials with coexistence the long-range-ordered and locally disordered structures.

As a continuation of previous investigations, in the present work, we perform DFT study of the cationic substituted binary compounds ( $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ). The calculations were realized within the generalized gradient approximation (GGA) with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-and-correlation functional. The interaction of electrons with the atomic cores was described with the Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. Computer simulations of the defects (vacancies and inter-nodal inclusions) in substitutional solid solutions (SSS)  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$  are present. The dynamics of the parameters of the electron subsystem in SSS  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$  has been studied theoretically making use of the pseudopotential method. The band-energy structure and density of states for the defective structures SSS  $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$  are present. The possibility of metallization of one of the crystallographic directions is established.

*Key words:* substitutional solid solutions, including interstitial, vacancy, band-energy structure.