03,13

Влияние вакансий германия на решеточную теплопроводность GeTe

© Д.А. Пшенай-Северин [1,¶], М.Р. Шарнас [1,2], А.Т. Бурков [1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ),
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: d.pshenay@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 октября 2026 г.
В окончательной редакции 19 октября 2026 г.
Принята к публикации 22 октября 2026 г.

Теллурид германия является перспективным среднетемпературным термоэлектриком благодаря сочетанию хороших электронных транспортных свойств и сравнительно низкой решеточной теплопроводности. К особенностям материала относится высокое содержание вакансий германия, которые могут образовывать вакансионные плоскости. В настоящей работе методом обратной неравновесной молекулярной динамики с использованием потенциала машинного обучения исследовано влияние случайно расположенных вакансий и вакансионных плоскостей на решеточную теплопроводность ромбоэдрического GeTe при комнатной температуре. При случайном расположении вакансий с концентрацией 1.5−3 at.% расчетная величина теплопроводности снижается в 2−3 раза по сравнению с бездефектным кристаллом. При упорядочении вакансий в плоскости, перпендикулярные тригональной оси, распределение температуры вдоль теплового потока изменяется. На нем появляются скачки температуры в местах расположения вакансионных плоскостей, соответствующие локализованному тепловому сопротивлению около $2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{K/W}$. Моделирование для такой слоистой структуры, соответствующей концентрации вакансий в 3 at.%, дало значение эффективной теплопроводности примерно в 3 раза меньше, чем при случайном расположении вакансий с той же концентрацией. Наличие температурного скачка было воспроизведено в тестовом моделировании с первопринципным расчетом межатомных сил. Ослабление связей между атомными слоями теллура по обе стороны вакансионной плоскости подтверждается расчетом эффективных межплоскостных силовых постоянных. Полученные результаты показывают, что пространственное распределение вакансий существенно влияет на перенос тепла в GeTe.

Ключевые слова: теллурид германия, решеточная теплопроводность, вакансионные плоскости, тепловое сопротивление, обратная неравновесная молекулярная динамика.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64089.10820

1. Введение

Теллурид германия является перспективным функциональным материалом для термоэлектрических устройств и памяти на основе фазовых переходов [1–4]. Высокая термоэлектрическая эффективность GeTe в среднетемпературном диапазоне обусловлена благоприятным сочетанием электронных транспортных свойств и сравнительно низкой решеточной теплопроводности. Характерной особенностью GeTe является высокая концентрация вакансий германия, которые играют роль акцепторов и определяют большую концентрацию дырок, обычно наблюдаемую даже в номинально нелегированных образцах. Наряду с электронными свойствами вакансии существенно изменяют динамику решетки и перенос тепла. Первопринципные расчеты показывают, что теплопроводность стехиометрического ромбоэдрического GeTe при комнатной температуре превышает экспериментальные значения, тогда как учет рассеяния фононов на вакансиях заметно улучшает согласие с экспериментом [5,6].

Для низкотемпературной ромбоэдрической фазы расчеты в приближении времени релаксации с учетом трехфононных процессов рассеяния и рассеяния на вакансиях неплохо воспроизводят величину и температурную зависимость решеточной теплопроводности. Для высокотемпературной кубической фазы требуется более полный учет ангармонических эффектов. В частности, включение четырехфононных процессов снижает расчетную теплопроводность кубического GeTe при 800 K примерно с 3.8 до $1.7\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$, существенно приближая ее к эксперименту [7]. Расчеты с температурно-зависимыми эффективными потенциалами также выявляют сильную перенормировку фононов и отклонение их спектральных функций от лоренцевой формы вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода [8]. Таким образом, для количественного описания теплопереноса необходимо учитывать как собственный ангармонизм кристаллической решетки, так и дефекты структуры.

Влияние вакансий Ge часто описывают в рамках теории возмущений по аналогии с изотопическим рассеянием или рассеянием на дефектах массы. В этом случае концентрация вакансий порядка нескольких атомных процентов приводит к снижению решеточной теплопроводности приблизительно в 1.5−2 раза [5,6]. Однако

такое описание не учитывает релаксацию окружающих атомов и изменение межатомных силовых постоянных. Более последовательное моделирование возможно методом суперъячеек, но расчеты с использованием первопринципной молекулярной динамики требуют значительных вычислительных затрат. Использование межатомных потенциалов, построенных методами машинного обучения, позволяет приблизиться к точности расчетов на основе теории функционала плотности при существенно меньшей вычислительной стоимости и тем самым исследовать теплоперенос в протяженных дефектных структурах. Недавнее исследование с использованием подобного подхода показало, что присутствие вакансий Ge не сводится к точечному дефекту с изменением массы $\Delta M = M_{\mathrm{Ge}}$: вакансия заметно перестраивает локальное окружение и силовые постоянные, а случайное и упорядоченное расположение вакансий приводит к различным изменениям фононного спектра [9]. Случайные вакансии вызывают преимущественно уширение спектральных линий, тогда как их упорядочение создает дополнительную периодичность и приводит к расщеплению и гибридизации фононных мод.

Таким образом, теплоперенос может зависеть не только от концентрации, но и от пространственного распределения вакансий. Это особенно важно для GeTe, где при большой концентрации вакансий возможно их упорядочение с образованием вакансионных плоскостей [10]. В этом случае представление о независимом рассеянии фононов на точечных дефектах становится недостаточным. Удаление атомов Ge из определенной атомной плоскости локально нарушает сетку химических связей и может сформировать область более слабых межатомных связей, действующую как тепловой барьер. Поэтому важно выяснить, проявляется ли влияние плоскости вакансий лишь в дополнительном рассеянии фононов и общем снижении теплопроводности или же такая плоскость обладает локализованным тепловым сопротивлением, которому соответствует конечный скачок температуры.

В настоящей работе методом обратной неравновесной молекулярной динамики исследуется решеточная теплопроводность в ромбоэдрическом GeTe без дефектов, со случайно распределенными вакансиями Ge и с плоскостями вакансий. Используемый межатомный потенциал на основе машинного обучения предварительно проверяется путем сравнения рассчитанных структурных и колебательных характеристик с результатами первопринципных расчетов. Анализируется температурный профиль в направлении, перпендикулярном плоскостям вакансий. Чтобы исключить возможность того, что обнаруженные особенности профиля являются артефактом межатомного потенциала, температурное распределение вблизи плоскостей вакансий дополнительно рассчитывается методом первопринципной молекулярной динамики. Такой подход позволяет непосредственно проверить гипотезу о формировании атомарно тонких тепловых барьеров в GeTe при плоскостном упорядочении вакансий.

Таблица 1. Параметры решетки α-GeTe в ромбоэдрическом (индекс r) и гексагональном (индекс h) представлении

Параметры	a_r, Å	α_r	x_{Ge}	a_h, Å	c_h, Å
Эксперимент [11]	4.293	58.03°	0.472	4.165	10.670
VASP, PBE	4.371	57.90°	0.470	4.232	10.875
MLIP	4.394	57.65°	0.470	4.237	10.951

2. Расчет фононных свойств по методу решеточной динамики и верификация классического межатомного потенциала

При комнатной температуре стабильной является α-фаза теллурида германия, соответствующая ромбоэдрической структуре $R3m$. Ее структуру можно представить как деформированную гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl, вытянутую вдоль главной диагонали куба с одновременным смещением атома Ge из центра куба в позицию $(x_{\mathrm{Ge}}, x_{\mathrm{Ge}}, x_{\mathrm{Ge}})$. Экспериментальные значения параметров решетки из [11] приведены в табл. 1.

Для моделирования фононных спектров и теплопроводности решетки чаще всего используется подход на основе первопринципной решеточной динамики. Для этого после оптимизации параметров решетки проводится расчет силовых постоянных второго и третьего порядка, которые позволяют построить фононный спектр и вычислить теплопроводность решетки с учетом трехфононных процессов рассеяния. Такой подход был использован в работах [5,6]. При комнатной температуре типичные экспериментальные значения решеточной теплопроводности в GeTe составляют порядка $2.5\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$ [1]. Расчеты для чистого кристалла дали значения $3.2\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$ [5,6]. Расхождение с экспериментом связано с тем, что в образцах чистого теллурида германия возникают многочисленные вакансии Ge с концентрацией порядка $1-3\,\mathrm{at.\%}$. Кроме увеличения концентрации дырок, это приводит к модификации фононного спектра и дополнительному рассеянию фононов.

В рамках теории возмущений можно рассматривать рассеяние фононов на вакансиях по аналогии с рассеянием на точечных дефектах. В этом случае в присутствии вакансий с концентрацией в несколько атомных процентов происходит снижение теплопроводности в $1.6-2$ раза [5,6], что улучшает согласие с экспериментом. Однако такой подход не учитывает деформацию решетки вблизи вакансий и изменение фононного спектра в присутствии дефектов. Для более точного учета этих эффектов можно провести прямое моделирование кристалла с вакансиями с помощью метода суперъячейки, в которой удалены один или несколько атомов Ge. При этом решеточные свойства могут быть рассчитаны, используя как методы решеточной, так и молекулярной динамики.

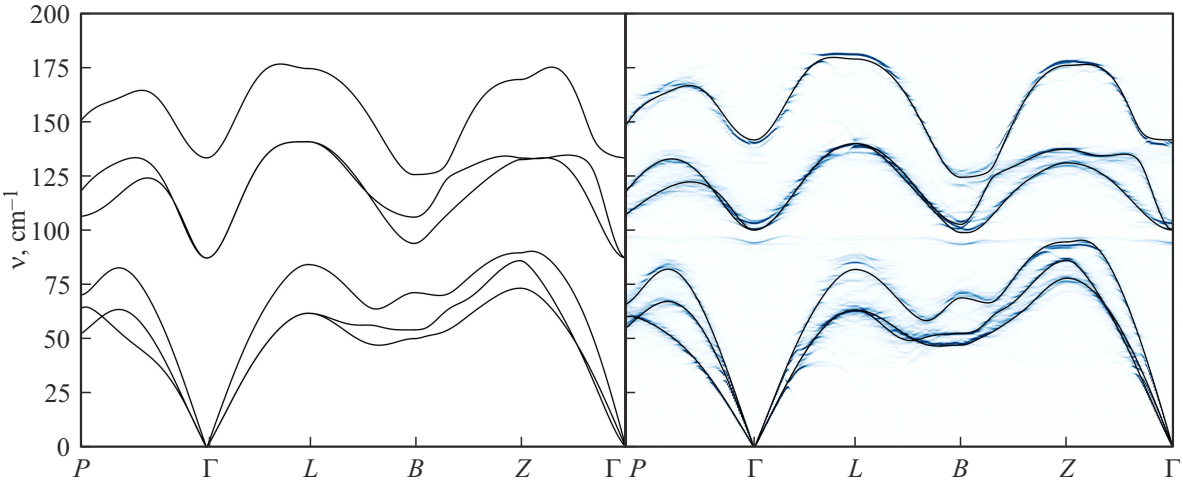


Рис. 1. Фононные спектры в GeTe, рассчитанные с использованием метода функционала плотности (слева) и MLIP (справа). Сплошные линии на правой панели показывают спектр для бездефектного кристалла. Цветом показан эффективный фононный спектр для суперъячейки с 3 at.% вакансий Ge, развернутый на зону Бриллюэна бездефектной структуры.

В обоих подходах для этого необходимо вычислять силы межатомного взаимодействия. Использование метода функционала плотности (DFT) для расчета сил межатомного взаимодействия — наиболее прямой и точный способ, однако, он оказывается достаточно ресурсоемким особенно для молекулярной динамики. Описание межатомных взаимодействий на основе классических потенциалов позволяет на несколько порядков ускорить расчеты, но требует определения параметров классического потенциала. В последние годы для автоматизации и повышения точности используются межатомные потенциалы на основе машинного обучения (machine-learning interatomic potential (MLIP)). Их преимущество заключается в том, что вид потенциала подстраивается под имеющиеся данные, а его параметры определяются автоматически [12], что позволяет достичь хорошей точности описания поверхности потенциальной энергии. Для GeTe такой потенциал был создан в работе [13], в которой для определения его параметров было использовано порядка 30000 аморфных и кристаллических атомных конфигураций с суперъячейками от 64 до 216 атомов.

Чтобы убедиться, что используемый потенциал машинного обучения адекватно описывает решеточные свойства теллурида германия, были проведены расчеты постоянных решетки, фононных спектров и теплопроводности по методу решеточной динамики с использованием метода функционала плотности в программе VASP [14,15]. В расчетах использовался градиентный функционал GGA-PBE [16], параметр граничной энергии 520 eV и сетки в k-пространстве $12 \times 12 \times 4$ в гексагональной ячейке. Для расчетов с классическим потенциалом использовалась программа LAMMPS [17] и пакет DeePMD [18–20].

Результаты расчета параметров решетки (табл. 1), полученные с использованием классического межатомного потенциала (MLIP), показали хорошее согласие, как с экспериментом, так и с результатами расчета по методу функционала плотности (VASP, PBE). Фононные спектры для GeTe, рассчитанные в программе PhonoPy [21,22] на основе сил межатомного взаимодействия, полученных с использованием DFT (MLIP), приведены на рис. 1 сплошными черными линиями на левой (правой) панели, соответственно. Расчеты проводились без учета LO–TO расщепления, поскольку при высокой концентрации дырок оно экранируется. Полученные значения частот оптических фононов в Г-точке 87 и 133 cm^{-1} (DFT) и 100 и 142 cm^{-1} (MLIP) неплохо согласуются с экспериментальными данными 98 и 140 cm^{-1} [23].

Влияние вакансий германия на фононный спектр можно учесть, используя метод суперъячейки. Для этого расчет фононных мод проводился для орторомбической суперъячейки $3 \times 2 \times 1$, построенной на основе гексагональной ячейки. В суперъячейке содержалось 35 атомов Ge и 36 атомов Te, что соответствовало 3 ат.% вакансий. Для расчета силовых постоянных данная суперъячейка была увеличена в 3 раза по каждому направлению, при этом рассматривалось 236 независимых атомных смещений. Из-за большого размера получившейся структуры для вычисления сил межатомных взаимодействий использовался только MLIP потенциал. Полученный спектр проецировался на зону Бриллюэна бездефектного кристалла с помощью программы KPROJ [24]. Эффективный фононный спектр GeTe с вакансиями германия приведен на рис. 1 справа. Черными сплошными линиями показан фононный спектр бездефектного GeTe. Интенсивность линий синего цвета соответствует спектральному весу фононных состояний дефектной системы при проецировании фононных мод суперъячейки с вакансией на моды идеального кристалла. Размытие и перераспределение спектрального веса в эффективном фононном спектре показывают, какие ветви наиболее сильно возмущаются из-за присутствия

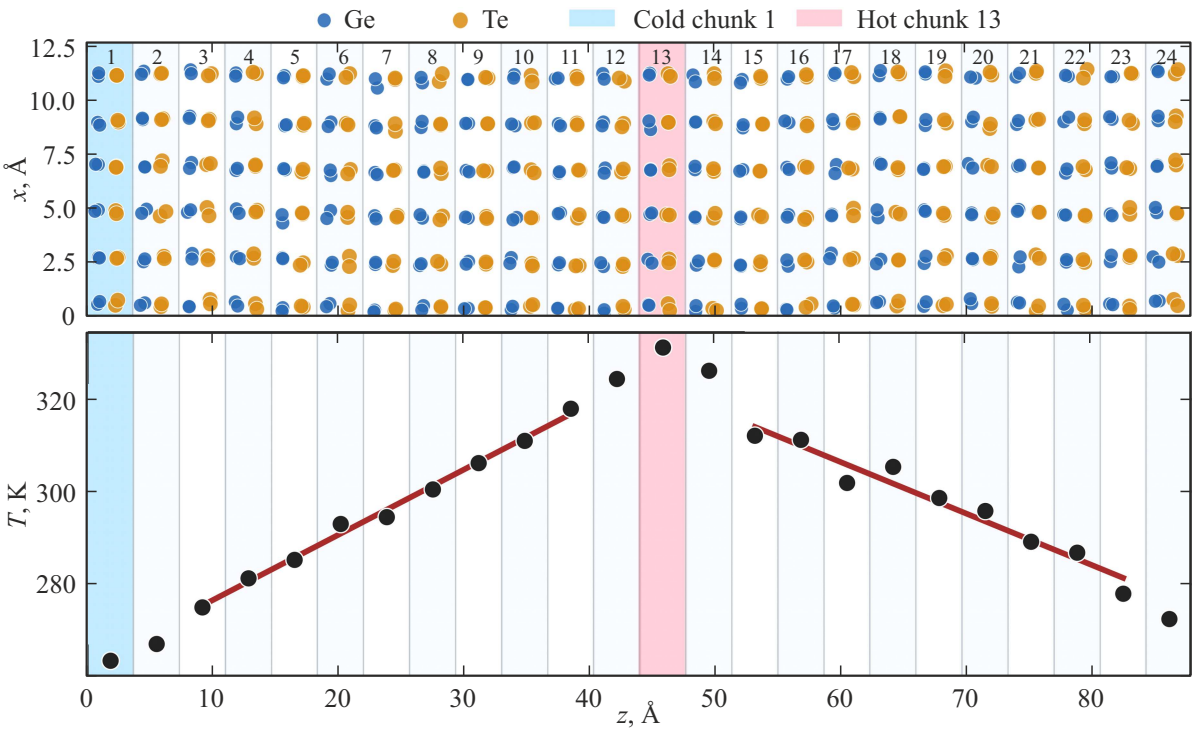


Рис. 2. Ячейка моделирования rNEMD (сверху). Голубым и розовым цветом выделены охлаждаемый и нагреваемый слои. Снизу приведена зависимость кинетической температуры, усредненной по соответствующему слою, от координаты центра слоя вдоль направления теплового потока и аппроксимация этой зависимости прямыми в области линейности.

вакансий Ge, и указывают на усиление рассеяния соответствующих фононных мод.

Расчет фононной теплопроводности методом решеточной динамики для бездефектного GeTe был проведен в программе Phono3Py [21,22]. При использовании DFT теплопроводности в плоскости (ab), вдоль тригональной оси (c) и усредненная по направлениям теплопроводность в поликристалле $(poly)$ оказались равными $\kappa_{ab} = 3.7$, $\kappa_c = 2.3$, $\kappa_{poly} = 3.3\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. При использовании классического потенциала MLIP были получены значения $\kappa_{ab} = 3.3$, $\kappa_c = 2.1$, $\kappa_{poly} = 2.9\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. Согласие результатов говорит об адекватном описании решеточных свойств GeTe с использованием данного классического MLIP-потенциала.

3. Расчет решеточной теплопроводности по методу неравновесной молекулярной динамики

Расчет теплопроводности выполнялся методом обратной неравновесной молекулярной динамики (rNEMD), предложенным Мюллером–Плате [25]. В рамках этого подхода используется расчетная ячейка, вытянутая в направлении переноса тепла, например, вдоль тригональной оси z (рис. 2). Периодические граничные условия задаются по всем трем пространственным направлениям.

Вдоль оси теплового потока ячейка разделяется на ряд слоев (chunks). Неравновесное состояние создается путем периодического обмена скоростями между атомами, находящимися в заданных слоях. В приведенном примере атом с наибольшей кинетической энергией в первом слое на границе ячейки обменивается скоростью с атомом центрального слоя (№ 13) с наименьшей кинетической энергией. Благодаря этому энергия искусственно переносится от краев ячейки к ее центру, тогда как возникающий в ответ физический поток тепла направлен от центральной нагретой области к краям. Энергия $\Delta\epsilon_i$, переданная при i-ом обмене, определяется разностью кинетических энергий двух выбранных атомов.

Если обмен скоростями выполняется через интервал Δt_s, то за время, соответствующее N_s обменам, суммарная перенесенная энергия равна $\Delta\epsilon = \Sigma_{i=1}^{N_s}\Delta\epsilon_i$. Частота обменов подбиралась таким образом, чтобы после выхода системы на стационарный режим в каждой из двух половин ячейки устанавливался постоянный температурный градиент ∇T. Зависимость (кинетической) температуры от координаты получалась путем усреднения кинетической энергии движения атомов в каждом слое и сопоставлялась координате середины слоя. Величина градиента определялась по наклону линейных участков температурного профиля. Коэффициент теплопроводности вдоль оси z затем находился из закона Фурье:

$$\kappa_z = \frac{\Sigma_{i=1}^{N_s}\Delta\epsilon_i}{2N_s\Delta t_s L_x L_y |\nabla T|},$$

Таблица 2. Теплопроводность чистого GeTe и GeTe с вакансиями германия, рассчитанная методом решеточной (LD) и молекулярной динамики (MD) при 300 K

Величины	κ_{ab}, W/(m · K)	κ_c, W/(m · K)	κ_{poly}, W/(m · K)
GeTe, LD, DFT	3.7	2.3	3.3
GeTe, LD, MLIP	3.3	2.1	2.9
GeTe, MD	3.5	1.9	2.9
GeTe+1.5% V_{Ge}, MD	1.7	1.1	1.5
GeTe+3.0% V_{Ge}, MD	1.1	0.9	1.0

где L_xL_y — площадь поперечного сечения расчетной ячейки. Множитель 2 в знаменателе учитывает симметрию используемой геометрии: из-за периодических граничных условий от центральной области к краям формируются два одинаковых по величине тепловых потока.

Обмен скоростями эквивалентен дополнительному рассеянию фононов на центральном и граничном слоях суперъячейки. Поэтому значение теплопроводности, непосредственно получаемое из rNEMD-моделирования, зависит от длины ячейки вдоль направления переноса. Для исключения этого размерного эффекта расчеты проводились при нескольких значениях L_z, после чего обратная величина теплопроводности (тепловое сопротивление) экстраполировалась к пределу, соответствующему бесконечной длине образца.

Из исходной гексагональной ячейки GeTe была сформирована орторомбическая суперъячейка с размерами 4.257 Å × 7.375 Å × 11.005 Å. Эти параметры были предварительно получены при моделировании в NPT-ансамбле при комнатной температуре, что позволило учесть тепловое расширение кристалла. Для определения теплопроводности вдоль тригональной оси использовались суперъячейки размером от $3 \times 2 \times 4$ до $3 \times 2 \times 14$, а для переноса в перпендикулярном направлении — от $16 \times 2 \times 1$ до $40 \times 2 \times 1$. При исследовании дефектных структур из суперъячейки случайным образом удалялось заданное количество атомов Ge, соответствующее требуемой концентрации вакансий.

Перед созданием теплового потока каждая система термостатировалась при температуре 300 K в NVT-ансамбле в течение 20000 шагов. Шаг интегрирования уравнений движения составлял 1 fs. Далее выполнялся rNEMD-расчет продолжительностью 200 000 шагов. Обмен скоростями производился через каждые 10–500 шагов, причем проверялась линейность температурного распределения в середине левой и правой частей ячейки. Начальная часть траектории использовалась для установления стационарного режима, а температурный профиль и коэффициент теплопроводности определялись по последним 160 000 шагам моделирования. Зависимость теплового сопротивления от обратного размера ячейки

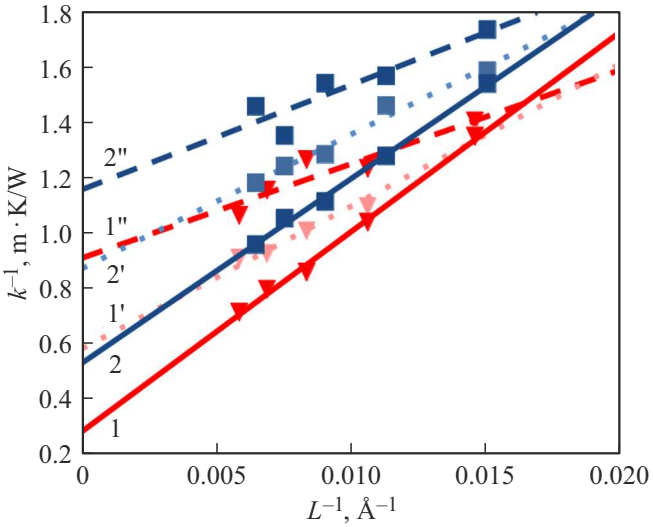


Рис. 3. Зависимость расчетных значений обратной теплопроводности κ^{-1} от обратного размера ячейки L^{-1} (символы) и их линейная аппроксимация (линии). *1, 2* — расчет для GeTe без вакансий, *1′*, *2′* (*1″*, *2″*) — для содержания вакансий 1.5 и 3 at.%; *1*, *1′*, *1″* — значения в плоскости $a-b$; *2*, *2′*, *2″* — вдоль оси c.

в направлении градиента приведена на рис. 3, а значения, полученные экстраполяцией к $L^{-1} \to 0$, представлены в табл. 2.

Для бездефектного GeTe метод rNEMD дал значения $\kappa_{ab} = 3.5\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ и $\kappa_c = 1.9\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. Усредненная по направлениям теплопроводность составила $\kappa_{poly} = 2.9\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. Эти результаты близки к значениям, полученным методом решеточной динамики: при использовании DFT были найдены $\kappa_{ab} = 3.7$, $\kappa_c = 2.3$ и $\kappa_{poly} = 3.3\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$, а расчет с межатомным потенциалом машинного обучения дал соответственно 3.3, 2.1 и $2.9\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. Таким образом, rNEMD-моделирование не только воспроизводит среднюю величину теплопроводности, но и правильно передает ее анизотропию.

При введении 1.5 at.% вакансий Ge коэффициенты теплопроводности уменьшились до $\kappa_{ab} = 1.7$ и $\kappa_c = 1.1\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$, а среднее значение составило $1.5\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. Для концентрации вакансий 3 at.% были получены еще более низкие величины: $1.1\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ в плоскости $a-b$, $0.9\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ вдоль тригональной оси и около $1.0\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ после усреднения по направлениям.

В работе [26] решеточная теплопроводность GeTe исследовалась с применением того же MLIP-потенциала. Авторы получили $\kappa_{ab} = 3.15\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$ и $\kappa_c = 3.23\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$. Хотя их усредненный результат, равный приблизительно $3.2\,\mathrm{W/(m \cdot K)}$, близок к нашему, характер анизотропии заметно отличается. Возможной причиной являются различия в деталях реализации неравновесного расчета. В частности, в работе [26] атомы на границах ячейки вдоль направления температурного градиента фиксировались,

что соответствует отсутствию теплового потока через эти границы. В настоящем расчете использовались периодические граничные условия, а полученное соотношение между κ_{ab} и κ_c согласуется с результатами решеточной динамики как при расчете сил методом DFT, так и при использовании MLIP-потенциала.

Таким образом, присутствие 1.5–3 at.% вакансий германия приводит к уменьшению решеточной теплопроводности приблизительно в 2–3 раза. Сходный эффект был получен в работе [26]: для GeTe, содержащего 3 at.% вакансий Ge, усредненная теплопроводность составила $1.4\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$, что соответствует снижению в 2.3 раза.

4. Решеточная теплопроводность в присутствии плоскостей вакансий

При высокой концентрации вакансии Ge могут упорядочиваться в плоскости, что было подтверждено в работе [10] с использованием просвечивающей электронной микроскопии. В настоящей работе рассматривается модель подобной структуры с плоскостями вакансий, перпендикулярными тригональной оси. Рассматривались структуры с периодом расположения вакансионных плоскостей от 4 до 10 постоянных гексагональной ячейки c. Для исследования теплопроводности такой структуры в левой и правой половине ячейки создавались симметрично расположенные плоскости вакансий. Моделирование методом rNEMD для этого случая дало неожиданный результат. В области, где располагались плоскости вакансий, появляется скачок температуры, аналогичный возникающему при контактном или барьерном теплосопротивлении, а между ними температура менялась приблизительно линейно (рис. 4).

Величина барьерного теплосопротивления была рассчитана по температурному скачку и известной плотности теплового потока для нескольких суперячеек, в которых расстояние между плоскостями вакансий изменялось от 4 до 10 периодов гексагональной структуры. Полученные значения слабо изменялись в зависимости от размеров исследованных ячеек и варьировались в диапазоне $(1.70-2.26)\cdot 10^{-8}\,\mathrm{m^2K/W}$. Концентрация вакансий 3 at.% при их распределении в виде таких плоскостей соответствует одной плоскости на 10 периодов гексагональной структуры. Эффективная теплопроводность, определенная по полному перепаду температуры, составила $0.28\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$. Для сравнения, последовательное сложение сопротивлений вакансионных плоскостей и слоев с объемной теплопроводностью GeTe около $2\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$ дает оценку около $0.45\,\mathrm{W/(m\cdot K)}$. Более низкое значение, полученное в ходе непосредственного расчета, связано с дополнительным вкладом сопротивления участков между вакансионными плоскостями. Приведенные величины характеризуют исследованную расчетную ячейку; установление предела эффективной теплопроводности протяженной структуры требует дополнительных расчетов при увеличении ее длины с фиксированным расстоянием между плоскостями.

Таблица 3. Межплоскостные расстояния и эффективные межплоскостные силовые постоянные, рассчитанные с использованием MLIP, PBE функционала и с учетом ван-дер-ваальсовых поправок в PBE+D2 приближении

Величины	Ge–Te		Te–Te (через V_{Ge})	
	d, Å	$K_{Ge–Te}$, eV/Å^2	d, Å	$K^{(gap)}_{Te–Te}$, eV/Å^2
MLIP	1.47	−5.50	3.73	−0.79
PBE	1.46	−5.76	3.49	−0.06
PBE+D2	1.47	−5.62	3.14	−0.68

Чтобы убедиться в том, что возникновение температурного скачка не связано с использованием машинного потенциала, был проведен тестовый rNEMD расчет для ячейки наименьшего размера, в котором молекулярно-динамическое моделирование в NVE ансамбле в промежутках между обменами скоростей проводилось в программе VASP. Управление процессом расчета и алгоритм обмена скоростями Мюллера–Плате были реализованы с помощью программы на языке программирования Python. Результаты моделирования подтвердили возникновение температурного скачка вблизи плоскости вакансий.

Причина такого резкого скачка температуры связана с уменьшением сил межатомного взаимодействия в присутствии плоскостей вакансий Ge. Чтобы проиллюстрировать различие сил межатомного взаимодействия, был проведен расчет эффективных межплоскостных силовых постоянных, описывающих взаимодействие слоев теллура и германия вдоль тригональной оси:

$$K^{zz}_{ij} = -\frac{\overline{F}_{z,i}(+\Delta z) - \overline{F}_{z,i}(-\Delta z)}{2\Delta z},$$

где $\Delta z = 0.03\,\text{Å}$ — смещение плоскости атомов Te вблизи вакансий (индекс j), а $\overline{F}_{z,i}(\pm\Delta z)$ — проекции на ось z возникающих при этом сил, усредненных по атомам i-ой плоскости. Расчет сил проводился для двух суперячеек со смещением одной из плоскостей атомов теллура относительно равновесного положения на $\pm\Delta z$. Суперъячейка соответствовала одной плоскости вакансий Ge на 4 периода гексагональной структуры. Результаты приведены в табл. 3.

Расчеты проводились как с использованием машинного потенциала (MLIP), так и метода функционала плотности в квазилокальном PBE приближении, а также с учетом поправок на дальнодействующие дисперсионные взаимодействия (PBE+D2) [27]. Сравнение показывает, что для ближайших слоев Ge–Te все три варианта дают близкие значения межплоскостных расстояний и эффективных силовых постоянных $K_{Ge–Te}$.

При использовании MLIP силовые постоянные для взаимодействия плоскостей теллура через образовавшуюся из-за вакансионной плоскости ван-дер-ваальсову щель $K^{(gap)}_{Te–Te}$ оказываются в несколько раз меньше,

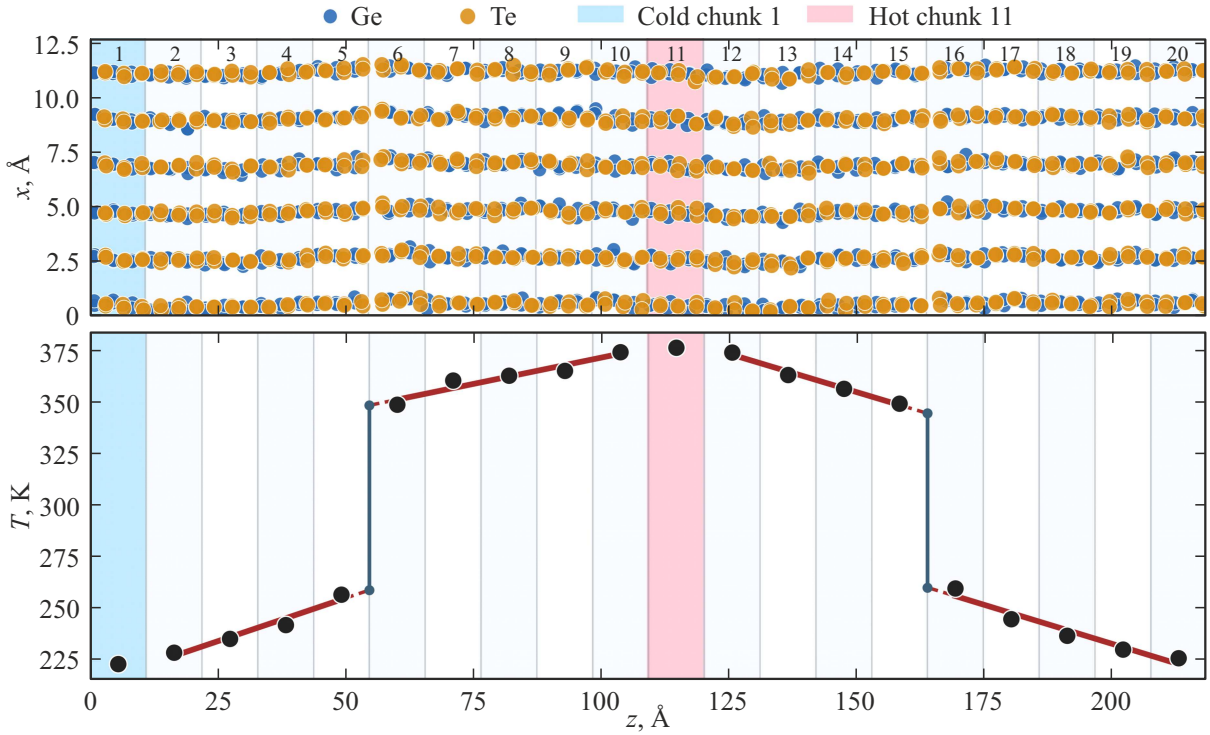


Рис. 4. Ячейка моделирования rNEMD для структуры с плоскостями вакансий, расположенными посередине в левой и правой половинках ячейки (верхняя панель). Голубым и розовым цветом выделены охлаждаемый и нагреваемый слои. На нижней панели приведена зависимость кинетической температуры, усредненной по соответствующему слою, от координаты центра слоя вдоль теплового потока. Приведены аппроксимации этой зависимости прямыми в областях линейности и показаны скачки кинетической температуры на плоскостях вакансий.

чем $K_{\text{Ge–Te}}$ для взаимодействия соседних плоскостей Ge и Te: $K^{(\text{gap})}_{\text{Te–Te}}/K_{\text{Ge–Te}} \approx 0.14$. Расчет в PBE приближении также указывает на ослабление связей между слоями теллура, но дает значительно меньшее значение $K^{(\text{gap})}_{\text{Te–Te}}/K_{\text{Ge–Te}} \approx 0.01$. Это связано с тем, что метод функционала плотности в квазилокальном PBE приближении не учитывает дальнодействующие дисперсионные силы, роль которых возрастает в присутствии плоскостей вакансий, образующих ван-дер-вальсовы щели. Релаксация структуры с плоскостью вакансий Ge с учетом дисперсионных сил в PBE+D2 приближении [27] приводит к уменьшению размера суперъячейки в направлении тригональной оси на 3.8%, причем основной вклад в ее уменьшение связан с уменьшением ван-дер-вальсовой щели на 10.6%. В результате межплоскостные силовые постоянные $K^{(\text{gap})}_{\text{Te–Te}}$ возрастают примерно в 10 раз, как за счет сокращения межплоскостного расстояния, так и за счет дополнительных дисперсионных сил. Таким образом, их учет заметно увеличивает взаимодействие между плоскостями теллура по обе стороны от вакансионной плоскости. Тем не менее, соответствующие эффективные силовые постоянные $K^{(\text{gap})}_{\text{Te–Te}}$ оказываются примерно на порядок меньше, чем значения для ближайших плоскостей германия и теллура: $K^{(\text{gap})}_{\text{Te–Te}}/K_{\text{Ge–Te}} \approx 0.12$. Количественный учет влияния дисперсионных сил на величину решеточной теплопроводности требует дополнительного исследования, однако, полученный резкий контраст в величинах силовых постоянных согласуется с результатами MLIP и позволяет сделать предположение о сохранении полученных выводов о заметном снижении теплопроводности за счет более слабых межатомных взаимодействий через вакансионный промежуток.

5. Выводы

Таким образом, в работе был проведен расчет фононных спектров и теплопроводности решетки в α-GeTe в присутствии вакансий Ge. Использование для расчета теплопроводности метода неравновесной молекулярной динамики позволило учесть влияние вакансий за пределами теории возмущений и показало снижение теплопроводности приблизительно в 2–3 раза по сравнению с бездефектным кристаллом при концентрации вакансий германия 1.5–3 at.%.

При большой концентрации вакансий возможно их упорядочение в вакансионные плоскости, формирующие ван-дер-ваальсовы щели. В результате происходит ослабление межатомного взаимодействия между плоскостями теллура, разделенными вакансионным промежутком, по сравнению со взаимодействием соседних плоскостей теллура и германия. Это приводит к неоднородному распределению теплосопротивления и возникновению

эффекта типа барьерного теплосопротивления в области плоскостей вакансий. Оценки для этого случая предсказывают снижение теплопроводности решетки более чем в 3 раза по сравнению со случайным расположением вакансий при их одинаковой концентрации 3 at.%.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-42-00053.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП **46**, 889 (2012). [L.V. Prokofieva, Yu.I. Ravich, D.A. Pshenay-Severin, P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin. Semiconductors **46**, 866 (2012)].
[2] W.-D. Liu, D.-Zh. Wang, Q. Liu, W. Zhou, Z. Shao, Zh.-G. Chen. Adv. Energy Mater. **10**, 2000367 (2020).
[3] M. Li, X.-L. Shi, Zh.-G. Chen. Adv. Funct. Mater. **34**, 2403498 (2024).
[4] K. Aryana, C.C. Popescu, H. Sun, K. Aryana, H.J. Kim, M. Julian, M.R. Islam, C.A. Rios Ocampo, T. Gu, J. Hu, P.E. Hopkins. Adv. Mater. **37**, 2414031 (2025).
[5] D. Campi, L. Paulatto, G. Fugallo, F. Mauri, M. Bernasconi. Phys. Rev. B **95**, 024311 (2017).
[6] Д.А. Пшенай-Северин, А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, А.Т. Бурков. ФТП **55**, 1144 (2021). [D.A. Pshenay-Severin, A.A. Shabaldin, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. Semiconductors **56**, 2116 (2022)].
[7] Y. Xia, M.K.Y. Chan. Appl. Phys. Lett. **113**, 193902 (2018).
[8] D. Dangic, O. Hellman, S. Fahy, I. Savic. npj Comput Mater **7**, 57 (2021).
[9] M. Ghim, Y.-J. Choi, S.-H. Jhi. Phys. Rev. B **107**, 184301 (2023).
[10] M. Hong, Y. Wang, W. Liu, S. Matsumura, H. Wang, J. Zou, Zh.-G. Chen. Adv. Energy Mater. **8**, 1801837 (2018).
[11] U.D. Wdowik, K. Parlinski, S. Rols, T. Chatterji. Phys. Rev. B **89**, 224306 (2014).
[12] J.J. Behler. Chem. Phys. **145**, 170901 (2016).
[13] G.C. Sosso, G. Miceli, S. Caravati, J.J. Behler, M. Bernasconi. Phys. Rev. B **85**, 174103 (2012).
[14] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
[15] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
[16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[17] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton. Computer Physics Communications **271**, 108171 (2022).
[18] H. Wang, L. Zhang, J. Han, E. Weinan. Comput. Phys. Commun. **228**, 178 (2018).
[19] J. Zeng, D. Zhang, D. Lu, P. Mo, Z. Li, Y. Chen, M. Rynik, L. Huang, Z. Li, S. Shi, Y. Wang, H. Ye, P. Tuo, J. Yang, Y. Ding, Y. Li, D. Tisi, Q. Zeng, H. Bao, Y. Xia, J. Huang, K. Muraoka, Y. Wang, J. Chang, F. Yuan, S.L. Bore, C. Cai, Y. Lin, B. Wang, J. Xu, J.-X. Zhu, C. Luo, Y. Zhang, R.E.A. Goodall, W. Liang, A.K. Singh, S. Yao, J. Zhang, R. Wentzcovitch, J. Han, J. Liu, W. Jia, D.M. York, W.E.R. Car, L. Zhang, H. Wang. J. Chem. Phys. **159**, 054801 (2023).
[20] J. Zeng, D. Zhang, A. Peng, X. Zhang, S. He, Y. Wang, X. Liu, H. Bi, Y. Li, C. Cai, C. Zhang, Y. Du, T.J. Giese, W. Jia, B. Xu, D.M. York, L. Zhang, H. Wang. J. Chem. Theory Comput. **21**, 4375 (2025).
[21] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka. Phys. Rev. B **91**, 094306 (2015).
[22] A. Togo. J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 012001-1-21 (2023).
[23] E. Steigmeier, G. Harbeke. Solid State Commun. **8**, 1275 (1970).
[24] J. Chen, M. Weinert, M. Chen. Comput. Phys. Commun. **312**, 109614 (2025).
[25] F. Müller-Plathe. J. Chem. Phys. **106**, 6082 (1997).
[26] D. Campi, D. Donadio, G. C. Sosso, J. Behler, M. Bernasconi. J. Appl. Phys. **117**, 015304 (2015).
[27] S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).

Редактор Ю.Э. Китаев