

УДК 538.945.7 + 544.015.4.

Д.М.Фре́йк, Б.П.Волоча́нська

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕПЛОЄМНОСТЕЙ СФАЛЕРИТНИХ КРИСТАЛІВ КАДМІЙ ХАЛЬКОГЕНІДІВ CdS, CdSe, CdTe *

На основі аналізу кристалічної та електронної будови кристалів CdX (S, Se, Te) кубічної фази типу сфалериту побудовано кластерні моделі для розрахунку геометричних та термодинамічних параметрів. Згідно з теорією функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного валентного базисного набору B3LYP, визначено температурні залежності молярних теплоємностей при сталому об'ємі C_V та тиску C_P кристалів, які аналітично апроксимовано за допомогою математичного пакету Maple 14. Результати ab initio розрахунків порівняно з експериментом.

ВСТУП. Серед напівпровідників, що знайшли широке використання, відзначаються кристали сполук $A^{II}B^{VI}$. На їх основі реалізовано світлодіоди і лазери, які працюють в області ближнього інфрачервоного і видимого діапазону, оптичні фільтри, сонячні елементи, датчики рентгенівського і гамма-випромінювання, електрооптичні сенсори з високою чутливістю для когерентного детектування в області частот вище 30 ТГц [1–3].

Основні робочі параметри цих пристроїв визначаються термодинамічними параметрами кристалів. Більше того, знання їх температурних залежностей дозволить створювати нові та удосконалювати уже існуючі приладові структури. Так, зокрема, теплоємність матеріалів обумовлює не тільки кінцеву функціональність приладів, але від неї також залежать такі важливі характеристики, як теплопровідність та власне здатність утримувати надане тепло. Крім того, дослідження термодинамічних параметрів напівпровідників є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах. Слід зауважити, що у наявній літературі недостатньо даних з цих питань, а існуючі теорії розрахунку дають лише якісну картину і не завжди дозволяють інтерпретувати експериментальні результати для реальних кристалів [4, 5].

Сполуки $A^{II}B^{VI}$ зазвичай кристалізуються у двох фазах: кубічній типу сфалерит (просторова група $F43m$) і гексагональній типу вюрцит (просторова група $P63mc$). Температура поліморфного фазового переходу сфалерит—вюрцит CdS

знаходиться в діапазоні температур 973—1073 К [6]. Для температури переходу сфалерит—вюрцит кристалів CdSe відоме експериментально визначене значення $T = 1512$ К та розраховане — $T = 1634$ К [7]. Структура сфалериту CdTe залишається стабільною до температур поблизу точки плавлення (1365 К). Тобто сфалеритні фази кристалів кадмій халькогенідів є стабільними у достатньо широкому температурному інтервалі.

У роботі представлені результати теоретичних розрахунків молярних теплоємностей C_V і C_P сфалеритних кристалів кадмій халькогенідів CdS, CdSe, CdTe, отриманих із перших принципів ab initio, а також зроблено порівняння з експериментом.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Квантово-хімічний метод із кластерним наближенням передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні [8–10]. Моделі кластерів визначали на основі характеру хімічного зв'язку Cd–X, взявши до уваги конфігурацію валентних електронів складових атомів: Cd — $4d^{10}5s^2$ і S — $3s^23p^4$, Se — $4s^24p^4$, Te — $5s^25p^4$ [3]. Тут присутні два s-валентні електрони металу та чотири p-валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) у кубічній фазі CdX має чотири сусідні атоми халькогену (металу). З цього випливає, що у двох зв'язках Cd–X беруть участь три електрони атома халькогену та один електрон атома металу (два електрони на один зв'язок).

Для розрахунку вибрано дві моделі клас-

* Роботу виконано в рамках держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України (реєстраційний номер 01074006768).

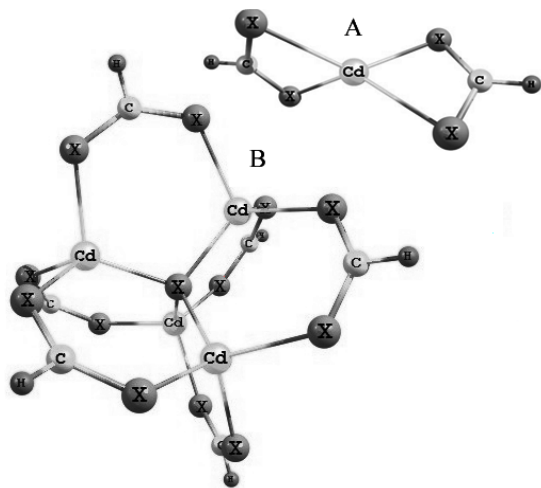


Рис. 1. Модель кластерів $CdC_2H_2X_4$ (A) і $Cd_4C_6H_6X_{13}$ (B) для кубічної фази кристалів CdX ($X = S, Se, Te$).

терів (рис. 1): A (простий) і B (складний). Складний кластер вибирали таким чином, щоб при відніманні від нього трьох простих залишались по одному атому Cd і X. Граничні умови ґрунтувалися на основі наступних міркувань. Двом крайовим атомам халькогену відповідають три електрони на два зв'язки. Тобто залишається п'ять електронів на два зв'язки, які не скомпенсовані. Для компенсації цих електронів у кластер додавали атоми карбону (C), які “забирають” чотири електрони від халькогену і ще один електрон компенсується атомом гідрогену (H). Тобто на двох атомах металу є п'ять некомпенсованих електронів, які скомпенсовуються п'ятьма електронами атомів карбону і гідрогену.

У представненому кластерному методі від величини $C_V(C_P)$ утворення більшого кластера віднімалась потрібна величина теплоємності меншого кластера. Тобто від $C_V(C_P)$ кластера, що складається з фрагменту кристала CdX та трьох лігандів, віднімалась $C_V(C_P)$ цих лігандів. Отримане значення молярних теплоємностей при сталому об'ємі та тиску відповідно можна віднести до кристалів кадмій халькогенідів.

Теплоємності сфалеритних фаз кадмій халькогенідів розраховували за допомогою па-

кету програм Firefly (PCGames) в рамках обмеженого методу Хартрі–Фока, з використанням валентного базисного набору V3LYP [11], який включає ефективний серцевинний потенціал [9]. Візуалізація просторових структур здійснювалась із застосуванням Chemcraft. Представлені підходи дозволяють розраховувати термодинамічні характеристики з достатньою точністю (у межах 2 %).

Ізобарну теплоємність у температурному інтервалі 13–300 К вимірювали на установці типу КУ-300, а у діапазоні від 300 до 600 К — на диференційному охолоджуючому калориметрі Perkin–Elmer, принцип роботи якого ґрунтується на порівнянні теплових потоків зразка і еталону. Калориметричні вимірювання проводили на кристалічних зразках масою до 12 мг і розмірами $2 \times 2 \times 4$ мм³. Температуру і енергію калібрування калориметра встановлювали при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Al, Cu з відомими і точними значеннями температури і ентальпії плавлення.

У таблиці представлені розраховані нами і літературні значення геометричних і термодинамічних параметрів за нормальних умов. Видно, що параметри ґратки a , отримані із кластерних моделей, добре узгоджуються з відомими літературними даними [4, 5].

Необхідно звернути увагу на те, що для розрахунку теплоємностей при 298.15 К їх температурні залежності були згладжені до 0 К. При цьому використано моделі, які включають фононий внесок у теплоємність у вигляді комбінації функцій Дебая і Ейнштейна, а також електронну складову [12]. Отримані значення молярних теп-

Основні кристалографічні та фізичні властивості кристалів кадмій халькогенідів

Параметри	CdS		CdSe		CdTe	
	Літературні дані	Розрахунок	Літературні дані	Розрахунок	Літературні дані	Розрахунок
a , Å	5.8250 [15]	5.79	6.05 [16]	6.03	6.481 [3, 17]	6.46
$d(A-B)$, Å	2.52 [18]	2.568	2.65 [19]	2.61	2.8 [3]	2.76
$T_{пл}$, К	1873 [2, 3]		1541 [16]		1356 [3, 17]	
			1563 ± 10 [20]		1365 ± 5 [20]	
$C_{298,15}$, Дж/моль·К	48.676 [14]	47.06	52.12 [5]	52.06	38.9 [21]	44.4

П р и м і т к и. a — стала ґратки; d — відстань між різноіменними атомами; $T_{пл}$, К — температура плавлення; $C_{298,15}$ — теплоємність.

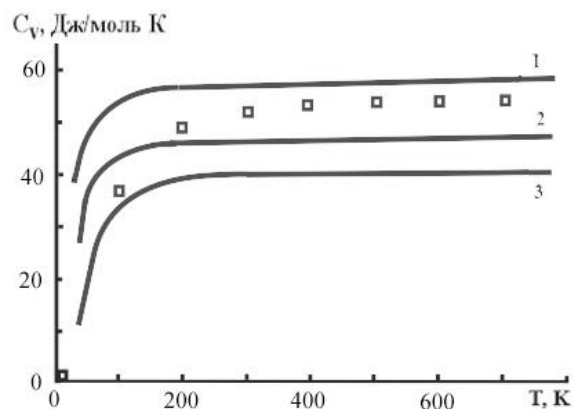


Рис. 2. Температурні залежності молярної ізохорної C_V теплоємності сфалеритних кристалів CdSe (1), CdTe (2), CdS (3): суцільні лінії — розрахунок, \blacksquare — експеримент для CdSe [5].

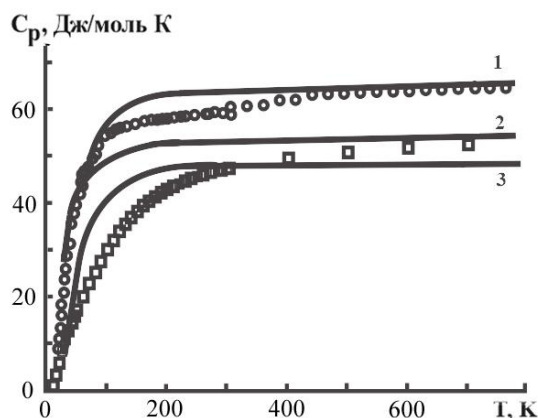


Рис. 3. Температурні залежності ізобарної C_P теплоємності сфалеритних кристалів CdTe (1), CdSe (2), CdS (3): суцільні лінії — розрахунок, \circ , \blacksquare — експеримент (\circ — наші дані для CdTe, \blacksquare — дані для CdS [4]).

лоємностей при сталих об'ємі C_V та тиску C_P при різних температурах відображено на рис. 2, 3. Результати розрахунку співставлені з експериментальними даними.

Варто зазначити, що результати теоретичних розрахунків у широкій області температур якісно і кількісно не суперечать теорії теплоємності твердого тіла [13].

Проте при температурах вищих 300 К значення квантово-хімічного розрахунку для кристалів CdS є дещо занижені відносно експериментальних. Останнє пов'язано із ангармонічністю коливань реального кристалу, що важко врахувати у теоретичній моделі [14]. Також прогля-

дається деяке розходження експериментальних і теоретичних результатів для області низьких температур, що є прогнозованим, оскільки вона важко піддається теоретичному аналізу (рис. 2, 3).

Згідно з даними роботи [6], температурна залежність теплоємності кристалічних структур визначається наступною функцією:

$$C = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^3 T^{-2},$$

де a , b , c — сталі коефіцієнти, які залежать від типу кристалічної ґратки і хімічної сполуки.

Нами розраховано аналітичні вирази одержаних температурних залежностей теплоємностей (рис. 2, 3), які були апроксимовані за допомогою математичного пакету Maple 14. Для області відзначених температур апроксимаційні вирази будуть наступними.

Кристали CdS ($T=20-800$ К):

$$C_V = 24.0 + 33.4 \cdot 10^{-3}T - 0.026 \cdot 10^3 T^{-2};$$

$$C_P = 29.9 + 36.5 \cdot 10^{-3}T - 0.032 \cdot 10^3 T^{-2};$$

CdSe ($T=10-800$ К):

$$C_V = 41.6 + 21.0 \cdot 10^{-3}T - 0.036 \cdot 10^3 T^{-2};$$

$$C_P = 47.1 + 20.9 \cdot 10^{-3}T - 0.036 \cdot 10^3 T^{-2};$$

CdTe ($T=50-800$ К):

$$C_V = 37.9 + 23.5 \cdot 10^{-3}T - 0.024 \cdot 10^3 T^{-2};$$

$$C_P = 54.3 + 23.2 \cdot 10^{-3}T - 0.712 \cdot 10^3 T^{-2}.$$

Потрібно відмітити, що представлені функції теплоємностей від температури (рис. 2, 3) є важливими для розрахунку характеристичних температур Дебая, що, в свою чергу, є важливим для розуміння аналізу процесів фононного теплопереносу, а також взаємодії фононів один з одним та із дефектами кристалічної структури [14].

ВИСНОВКИ. На основі кристалічної та електронної будови кубічних кристалів CdX ($X = S, Se, Te$), а також їх фізико-хімічних властивостей запропоновано кластерні моделі і граничні умови для розрахунку термодинамічних параметрів. Із перших принципів отримано значення молярних теплоємностей для сфалеритних кристалів кадмій халькогенідів у широкому температурному інтервалі. Шляхом апроксимації одержано аналітичні вирази для температурних залежностей молярної теплоємності сфалеритних кристалів CdX ($X = S, Se, Te$) при сталих об'ємі C_V і тиску C_P .

РЕЗЮМЕ. На основе анализа кристаллического и электронного строения кристаллов CdX (S, Se, Te) кубической фазы типа сфалерита построены кластерные модели для расчета геометрических и термодинамических параметров. Согласно теории функционала плотности (DFT), с использованием гибридного валентного базисного набора B3LYP, определены температурные зависимости теплоемкости при постоянном объеме C_V и давлении C_P кристаллов, которые аналитически аппроксимированы по данным квантово-химических расчетов с помощью математического пакета Maple 14. Результаты ab initio расчетов сравнили с экспериментом.

SUMMARY. Based on the analysis of the crystal and electronic structure of cubic phase CdX (S, Se, Te) crystals of sphalerite the cluster models have been built for calculation of the geometric and thermodynamic parameters. According to density functional theory (DFT) and using the hybrid valence base set B3LYP the temperature dependence of the specific heat at constant volume C_V and pressure C_P of the crystals have been approximated analytical from the quantum-chemical calculations data and with using mathematical package Maple 14 have been received. There is compared the results of ab initio calculations and experiment.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gao F., Lu Q. *Nanoscale Res. Lett.* -2009. -**4**. -P. 371—376.
2. Lahewil A.S.Z., Al-Douri Y., Hashim U., Ahmed N.M. // *Proc. engineering.* -2013. -**53**. -P. 217—224.
3. Медведев С.А. *Физика и химия соединений АИ ВVI*. -М.: Мир, 1970.
4. Tan J.J., Li Y., Ji G.F. // *Acta Phys. Polonica A.* -2011. -**120**, № 3. -P. 501—506.
5. Hou H.J., Yang J.W., Hu F. et al. // *Chalcogenide lett.* -2014. -**11**, № 3. -P. 121—128.
6. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений АIV ВVI*. -М.: Наука, 1987.
7. Barlow D.A. // *J. Phys. Chem. Solids.* -2013. -**74**. -P. 406—409.
8. Губанов В.А., Курмаев Е.З., Ивановский А.Л. *Квантовая химия твердого тела*. -М.: Наука, 1984.
9. Гребенюк А.Г. // *Наук. записки НаУКМА. Хімічні науки.* -2000. -Т. 18. -С. 25—33.
10. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. // *Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР.* -1984. -**9**. -С. 153—161.
11. Ahiska R., Freik D., Parashchuk T., Gorichok I. // *Turkish J. Phys.* -2014. -**38**. -P. 125—129.
12. Cui-E H., Zhao-Yi Z., Yan Ch. et al. // *Chiness Phys. V.* -2008. -**17**, № 10. -P. 3867—3874.
13. Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. *Физика твердого тела: учеб. пособие для вузов*. -М.: Высш. шк., 1971.
14. Chase M.W., Daives C.A., Downey J.R. et al. // *J. Phys.Chem. Ref. Data.* -1985. -**14**, № 1. -P. 1814.
15. Karazhanov S.Zh., Lew Yan Voon L.C. // *Физика и техника полупроводников.* -2005. -**39**, № 2. -P. 161—173.
16. Tan J.J., Ji G.F., Chen X.R., Gou Q.Q. *Theor. Phys. (Beijing, China).* -2010. -**53**. -P. 1160—1166.
17. Kolesnikov N.N., Kveder V.V., Borisenko E.B. et al. // *J. Crystal Growth.* -2005. -**285**. -P. 339—344.
18. Diacomanolis V., Ng J.C., Sadler R. et al. // *AIP Conf. Proc.* -2010. -**1234**. -P. 613—616.
19. Del Ben M., Havenith Remco W.A., Broer R., Stener M. // *J. Phys. Chem.* -2011. -**115**. -P. 16782—16796.
20. Vasil'ev V.P. // *Inorg. Materials.* -2007. -**43**, № 2. -P. 115—124.
21. Dost S., Liu Y.C. // *C. R. Mecanique.* -2007. -**335**. -P. 323—329.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 04.10.2014